

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ТЕХНОЛОГІЇ  
ТА  
ІНЖИНІРИНГ**

**№ 5(10), 2022**

DOI:10.30857/2786-5371.2022.5

Наукове фахове видання

Періодичність виходу: 6 разів на рік

Дата заснування: грудень 1999 р.

*Київ 2022*

**Засновником видання «Технології та інжиніринг» є**

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ**

Науковий фаховий журнал є правонаступником видання «Вісник Київського національного університету технологій та дизайну», який у свою чергу був правонаступником видання «Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности», який видавався з березня 1958 року у Київському технологічному інституті легкої промисловості (СРСР).

**№ 5(10), 2022**

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації: серія КВ №24822–14762 ПР від 19.04.2021р.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи: ДК № 993 від 24.07.2002 р.

**Журнал входить до переліку наукових фахових видань України.**

Наказ МОН України від 29.06.2021 №735 (додаток 3). Категорія Б. Технічні науки. Спеціальності: 122, 131, 133, 151, 161, 132, 182, 141, 144, 171 (2018, 2020).

**ISSN 2786-5371 print**

**ISSN 2786-538X online**

Журнал зареєстровано в Міжнародному центрі періодичних видань (ISSN International Centre, Париж, Франція)

Журнал реферується та індексується у наступних міжнародних базах даних: Ulrich's Periodicals Directory, EBSCOhost, WorldCat, Index Copernicus, Research Bible, SJIF, PBN, JIF, OAJI, InfoBase Index, ISI, UIF, CiteFactor, Google Scholar, Crossref

**Засновник і видавець:**

Київський національний університет технологій та дизайну  
Україна, 01011, м. Київ, вул. Немировича-Данченка, 2

**Головний редактор:**

**Панасюк І.В.**, д.т.н., професор

**Заступник**

**головного редактора:**

**Злотенко Б. М.**, д.т.н., професор

**Відповідальний  
секретар:**

**Кривонос О. О.**

Тематична спрямованість журналу «Технології та інжиніринг»: Інформаційні технології, електроніка, механічна та електрична інженерія. Матеріалознавство індустрії моди, технологій виробництва текстилю, одягу та взуття. Хімічні та біофармацевтичні технології.

Видання орієнтоване на науковців, викладачів, аспірантів, студентів, а також науково-практичних працівників і фахівців відповідних галузей промисловості.

**АДРЕСА РЕДАКЦІЇ:**

01011, м. Київ, вул. Немировича-Данченка, 2, корп. 1, к. 1-347

тел./факс: +38 (044) 256-21-39

e-mail: [vistnuk@knu.edu.ua](mailto:vistnuk@knu.edu.ua); <http://vistnyk.knu.edu.ua/>

**Рекомендовано до друку Вченою радою Київського національного університету технологій та дизайну, протокол № 2 від 26.10.2022 р.**

Матеріали друкуються мовою оригіналу. Відповідальність за переклад, достовірність фактів, цитат, власних імен, географічних назв, назв підприємств, організацій, установ та іншої інформації несуть автори статей. Передруки та переклади статей дозволяються лише за згодою автора (-ів) та редакції.

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE

**TECHNOLOGIES  
AND  
ENGINEERING**

**Issue 5(10), 2022**

**DOI:10.30857/2786-5371.2022.5**

Scientific Specialized Edition

Issued: 6 times a year

Founded: December, 1999

*Kyiv 2022*

**The owner of «Technologies and Engineering» is**

**KYIV NATIONAL UNIVERSITY OF TECHNOLOGIES AND DESIGN**

This Scientific Specialized Journal is the successor of the edition "Bulletin of the Kyiv National University of Technologies and Design", which in turn was the legal successor of the edition «Proceedings of Higher educational establishments. Technology of the light industry», which was published by Kiev Technological Institute of Light Industry from March, 1958 (USSR).

*№ 5(10), 2022*

The state registration of print media is KB № 24822-14762 ИП, originating date 19.04.2021

License for publishing activity is ДК №993, originating date 24.07.2002

The journal is listed & reregistered in Higher Attestation Commission of Ukraine: №735 dated 29.06.2021 “Technologies and Engineering” in the list of professional publications: cat. B, technical specialties – 122, 131, 133, 151, 161, 132, 182, 141, 144, 171 (from 2018, 2020).

---

*ISSN 2786-5371 print*  
*ISSN 2786-538X online*

The journal is registered in ISSN International Centre, Paris.

The journal is abstracted and indexed by Ulrich's Periodicals Directory, EBSCOhost, WorldCat, Index Copernicus, Research Bible, SJIF, PBN, JIF, OAJI, InfoBase Index, ISI, UIF, CiteFactor, Google Scholar, Crossref

---

*Owner and Publisher:*

Kyiv National University of Technologies and Design  
Ukraine, 01011, Kyiv, 2, Nemyrovych-Danchenka, Str.

---

*Editor-in- Chief:*

**Igor V. Panasiuk** - Dr., professor

*Deputy Editor:*

**Borys M. Zlotenko** - Dr., professor

*Executive secretary:*

**Olena O. Kryvonos**

---

Scientific fields: Information technologies, electronics, mechanical and electrical engineering. Material science in the textile, clothing and footwear manufacturing industries. Chemical and biopharmaceutical technologies.

The journal is aimed at a wide range of researchers, professors, students, and graduate students and to bring the results of scientific research carried out under a variety of intellectual traditions and organizations of procedures to the attention of a specialized readership.

**EDITORIAL OFFICE:**

01011, Ukraine, Kyiv, 2, Nemyrovych-Danchenka, Str., office 1-347

Tel./fax: +38 (044) 256-21-39

e-mail: [vistnuk@knuvd.edu.ua](mailto:vistnuk@knuvd.edu.ua); <http://vistnyk.knuvd.edu.ua/>

---

**Recommendations from Science Council of Kyiv National University of Technologies and Design, Protocol № 2, originating date 26.10.2022.**

---

Articles are published in the original language. The authors are responsible for the translation, authenticity of facts, quotations, proper names, geographic names, names of enterprises and other information.

The Editorial Office's and author's consent is needed prior to republishing or translating the articles.

**ВІДОМОСТІ ПРО ЧЛЕНІВ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ**  
**наукового фахового журналу**  
**«ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖИНІРИНГ»**  
**"TECHNOLOGIES AND ENGINEERING"**

**Панасюк** Ігор Васильович – доктор технічних наук, професор, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна – *головний редактор*, ORCID: 0000-0001-7572-4757.

**Злотенко** Борис Миколайович – доктор технічних наук, професор, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна – *заступник головного редактора*, ORCID: 0000-0002-0870-8535.

**СЕКЦІЯ: ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ, ЕЛЕКТРОНІКА,  
МЕХАНІЧНА ТА ЕЛЕКТРИЧНА ІНЖЕНЕРІЯ**

**Шведчикова** Ірина Олексіївна – доктор технічних наук, професор, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна – *відповідальний редактор секції*. ORCID: 0000-0003-3005-7385.

**Осипенко** Володимир Васильович – доктор технічних наук, доцент, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна – *заступник відповідального редактора секції*, ORCID: 0000-0002-1077-1461.

**Білоус** Інна Юріївна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», ORCID: 0000-0002-6640-103x.

**Денисюк** Сергій Петрович – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Україна, ORCID: 0000-0002-2134-254X.

**Жуйков** Валерій Якович – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Україна, ORCID: 0000-0002-3338-2426.

**Мілих** Володимир Іванович – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна, ORCID: 0000-0002-6176-3103.

**Стаценко Володимир Володимирович** – доктор технічних наук, доцент, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна, ORCID: 0000-0002-3932-792X.

**Суходуб** Ірина Олегівна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», ORCID: 0000-0002-5895-1306.

**Чорний** Олексій Петрович – доктор технічних наук, професор, Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського, Україна, ORCID: 0000-0001-8270-3284.

**Шавьолкін** Олександр Олексійович – доктор технічних наук, професор, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна, ORCID: 0000-0003-3914-0812.

**Jasim Mohmed** – Docent, PhD, Al-Furat Al-Awsat Technical University – Al-Musssaib Technical college, Kufa, Ira, ORCID: 0000-0002-2983-416X.

**Skibniewski Miroslaw** – Prof., Ph.D., Dr.h.c., Honor. Prof., Department of Civil & Environmental Engineering A. James Clark School of Engineering University of Maryland, College Park, USA, ORCID: 0000-0002-7102-753X.

**Kay Berkling** – Prof. Ph.D., Duale Hochschule Baden-Württemberg (DHBW), Karlsruhe. Germany.

**Juraj Gerlici** – Prof., Dr. Ing., University of Žilina, Slovak Republic.

**Kateryna Kravchenko** – PhD, University of Žilina, Slovak Republic.

**СЕКЦІЯ: МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ІНДУСТРІЇ МОДИ, ТЕХНОЛОГІЇ  
ВИРОБНИЦТВА ТЕКСТИЛЮ, ОДЯГУ ТА ВЗУТТЯ**

**Галавська** Людмила Євгеніївна – доктор технічних наук, професор, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна – *відповідальний редактор секції*, ORCID: 0000-0002-6994-6641.

**Березненко** Сергій Миколайович – доктор технічних наук, професор, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна – *заступник відповідального редактора секції*, ORCID: 0000-0002-1042-6369.

**Арабулі** Світлана Іванівна – кандидат технічних наук, доцент, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна, ORCID 0000-0003-1049-8255.

**Гараніна** Ольга Олександрівна – доктор технічних наук, професор, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна. ORCID: 0000-0002-4715-3851.

**Касьян** Едуард Євгенович – доктор технічних наук, професор, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна, ORCID: 0000-0002-9540-2824.

**Кизимчук** Олена Павлівна – доктор технічних наук, професор, Дрезденський технічний університет, Німеччина, ORCID: 0000-0002-8874-8931.

**Очеретна** Лариса – PhD, доцент, Люберецький технічний університет, Чеська республіка, ORCID 0000-0003-4296-410X.

**Славінська** Алла Людвигівна – доктор технічних наук, професор, Хмельницький національний університет, Україна, ORCID: 0000-0003-0663-9422.

**Хімичева** Анна Іванівна – доктор технічних наук, професор, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна, ORCID: 0000-0002-3737-7341.

**Хоменко** Володимир Григорович – доктор технічних наук, доцент, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна, ORCID: 0000-0003-0013-8010.

### СЕКЦІЯ: ХІМІЧНІ ТА БІОФАРМАЦЕВТИЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

**Барсуков** В'ячеслав Зіновійович – доктор хімічних наук, професор, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна – *відповідальний редактор секції*, ORCID: 0000-0002-3041-2474.

**Плаван** Вікторія Петрівна – доктор технічних наук, професор, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна – *заступник відповідального редактора секції*, ORCID: 0000-0001-9559-8962.

**Андрєєва** Ольга Адіславівна – доктор технічних наук, професор, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна, ORCID: 0000-0001-8374-2306.

**Баула** Ольга Петрівна – кандидат хімічних наук, професор, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна, ORCID: 0000-0003-4305-6517.

**Бессарабов** Володимир Іванович, доктор технічних наук, доцент, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна, ORCID: 0000-0003-0637-1729.

**Будаш** Юрій Олександрович – доктор технічних наук, професор, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна, ORCID: 0000-0001-8718-1577.

**Кузьмінський** Євген Васильович – доктор хімічних наук, професор, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Україна, ORCID: 0000-0002-5632-8297.

**Левицький** Володимир Євстахович – доктор технічних наук, професор, Національний університет «Львівська політехніка», Україна, ORCID: 0000-0003-1323-1943.

**Мокроусова** Олена Романівна - доктор технічних наук, професор, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна, ORCID 0000-0003-1943-8048.

**Савченко** Богдан Михайлович – доктор технічних наук, професор, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна, ORCID: 0000-0002-8636-5734.

**Скорохода** Володимир Йосипович – доктор технічних наук, професор, Національний університет «Львівська політехніка», Україна, ORCID: 0000-0002-2352-5964.

**Страшний** Владислав Володимирович – доктор фармацевтичних наук, професор, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна, ORCID: 0000-0002-9188-1821.

**Valeika** Virgilijus – professor, PhD, Department of Physical and Inorganic Chemistry, Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania, ORCID: 0000-0003-4974-7626.

**Кривонос** Олена Олександрівна – відповідальний секретар.

## **ЗМІСТ**

### **ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ, ЕЛЕКТРОНІКА, МЕХАНІЧНА ТА ЕЛЕКТРИЧНА ІНЖЕНЕРІЯ**

1. **БАШОВИЙ В. М., СТАЦЕНКО В. В., СТАЦЕНКО Д. В.**  
Розробка адаптивного WEB-інтерфейсу для додатку керування особистими фінансами 9
2. **ДЕШКО В. І., СУХОДУБ І. О., ЯЦЕНКО О. І.**  
Дослідження коефіцієнтів ефективності підсистеми тепловіддачі на основі CDF-моделі кімнати 17
3. **ТРИХЛЄБ А. С., ПАНАСЮК І. В.**  
Дослідження процесу відновлення деградованих сонячних панелей 27

### **ХІМІЧНІ ТА БІОФАРМАЦЕВТИЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ**

4. **КИСЛОВА О.В.**  
Особливості та перспективи розвитку нанокаталізаторів 35
5. **КУДЕЛКО К. О., РОЖДЕСТВЕНСЬКА Л. М.,  
ВЕРБИЦЬКА А. А., БОРИСЕНКО Ю. В.,  
БАРСУКОВ В. З.**  
Мікрофільтраційні мембрани, модифіковані гідратованим діоксидом цирконію, який містить вуглецеві наноточки 43
6. **КУРИПТЯ Я. А., СЕНИК І. В.,  
БАРСУКОВ В. З., ХОМЕНКО В. Г.**  
Вплив параметрів одно- та двокомпонентного вуглецевого наповнювача на електропровідність акрилового полімерного композиційного покриття 56
7. **ШОЛОГОН В. І., ВАХІТОВ Р. А., ТАРАН Н. А.,  
ВАХІТОВА Л. М., БЕССАРАБОВ В. І.**  
Синтез та ідентифікація оксинітрату графіту 67
8. **ЯЩУК Є. С., СОВА Н. В., СЛЄПЦОВ О. О.,  
ФЕДОРІВ Т. Р., ОСАУЛЕНКО С. І.**  
Повторна переробка співполімеру поліетилентерефталату в процесі адитивного виробництва 80

## TABLE OF CONTENTS

### INFORMATION TECHNOLOGIES, ELECTRONICS, MECHANICAL AND ELECTRICAL ENGINEERING

1. **BASHOVYI V. M., STATSENKO V. V., STATSENKO D. V.**  
Development of adaptive WEB interface for personal finance management application 9
2. **DESHKO V. I., SUKHODUB I. O., YATSENKO O. I.**  
Study of part efficiencies of the heat emission system using room CFD-model 17
3. **TRYKHLIEB A. S., PANASIUK I. V.**  
Research of the process of restoration of degraded solar panels 27

### CHEMICAL AND BIOPHARMACEUTICAL TECHNOLOGIES

4. **KYSLOVA O. V.**  
Features and prospects for the nanocatalysts development 35
5. **KUDELKO K. O., ROZHDESTVENSKA L. M.,  
VERBYTSKA A. A., BORYSENKO Yu. V.,  
BORSUKOV V. Z.**  
Microfiltration membranes modified with hydrated zirconium dioxide containing carbon nanodots 43
6. **KURYPTIA Y. A., SENIK I. V.,  
BARSUKOV V. Z., KHOMENKO V. G.**  
Influence of parameters of one-component and two-component carbon filler on the electrical conductivity of acrylic polymer composite coating 56
7. **SHOLOGON V. I., VAKHITOV R. A., TARAN N. A.,  
VAKHITOVA L. M., BESSARABOV V. I.**  
Synthesis and identification of graphite oxynitrate 67
8. **YASHCHUK E. C., SOVA N. V., SLIEPTSOV A. A.,  
FEDORIV T. R., OSAULENKO S. I.**  
Reprocessing of polyethylene terephthalate glycol copolymer in the additive manufacturing process 80

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2022.5.1>

УДК 004.51

**БАШОВИЙ В. М., СТАЦЕНКО В. В., СТАЦЕНКО Д. В.**

*Київський національний університет технологій та дизайну, Україна*

## **РОЗРОБКА АДАПТИВНОГО WEB-ІНТЕРФЕЙСУ ДЛЯ ДОДАТКУ КЕРУВАННЯ ОСОБИСТИМИ ФІНАНСАМИ**

**Мета.** Створення адаптивного web-інтерфейсу для додатку керування та обліку особистих фінансів.

**Методика.** Використовуються методи побудови web-інтерфейсів, мова розмітки гіпертексту (HTML), каскадна мова стилю сторінок (CSS), інструменти дослідження web-додатків.

**Результати.** Проаналізовано вимоги до адаптивних web-інтерфейсів, що дозволяють використовувати їх на пристроях з різними параметрами екранів. Визначено складові елементи web-інтерфейсу додатку для обліку та аналізу використання особистих фінансів. Розроблено три варіанти компоновки цих елементів для екранів персональних комп'ютерів, планшетів та смартфонів. Запропоновані варіанти компоновки дозволяють уникнути появи горизонтальної прокрутки на екрані та працювати з інформацією без використання функції масштабування. Встановлено, що медіа запити, які входять до специфікації CSS3, дозволяють гнучко керувати взаємним розміщенням елементів інтерфейсу та їх зовнішнім виглядом. Перетворення табличної інформації у форму списків для відображення на вузьких екранах смартфонів здійснено за рахунок зміни HTML розмітки. Створено та розміщено у мережі Інтернет прототип запропонованого додатку.

**Наукова новизна.** Проаналізовано можливості медіа запитів, що входять до специфікації CSS3, з точки зору керування взаємним положенням компонентів web-інтерфейсів.

**Практична значимість.** Розроблено прототип web-інтерфейсу додатку керування та обліку особистих фінансів, що дозволяє уникнути появи горизонтальної прокрутки на екрані та працювати з інформацією без використання функції масштабування.

**Ключові слова:** web-додаток; web-інтерфейс; HTML; CSS; JavaScript; фреймворк.

**Вступ.** Додатки для зберігання та обробки інформації користувачів є одним з найбільш розповсюджених типів програмного забезпечення. Можливість здійснювати швидко пошук, систематизацію, автоматичний аналіз та копіювання даних завжди зумовлювали інтерес до таких додатків та їх популярність. З моменту появи персональних комп'ютерів створені тисячі програмних продуктів для роботи з даними користувачів. Водночас, поява нових пристроїв, широкосмугового доступу до мережі Інтернет, оновлення операційних систем потребує розробки нових версій прикладного програмного забезпечення, яке має враховувати як нові технічні характеристики обладнання, так і зміни в очікуваннях користувачів до функціональних можливостей.

Сьогодні більшість користувачів одночасно працює з декількома пристроями: персональним комп'ютером, планшетом, смартфоном. Це зумовлює появу проблеми синхронізації даних між пристроями та забезпечення зручного доступу до неї. Також екрани мобільних та стаціонарних пристроїв суттєво відрізняються за розмірами, роздільною здатністю та співвідношенням сторін. Відповідно, забезпечення зручної роботи з додатками на різних платформах потребує їх адаптації під розміри екранів [1]. Наявність цих проблем призвела до поширення програмних систем з клієнт-серверною архітектурою, та web-інтерфейсів [2] для взаємодії з користувачами. У таких додатках інформація централізовано зберігається на сервері та є доступною для всіх пристроїв через мережу Інтернет. В результаті вирішується проблема синхронізації даних між пристроями. Використання web-інтерфейсів дозволяє уникнути створення окремих додатків для кожної з платформ, оскільки в даному

випадку в якості цільової платформи виступає браузер. Водночас, проблема адаптації інтерфейсу під параметри екранів залишається актуальною.

**Постановка завдання.** Метою роботи є створення web-інтерфейсу для додатку керування та обліку особистих фінансів. Додаток має забезпечувати можливість створення записів про надходження та витрати, групування цих записів по категоріям, відображення статистики, інформації про баланс та поточні курси валют. Інтерфейс повинен підтримувати три типи пристроїв: персональні комп'ютери, планшети та смартфони. Всі елементи мають відображатись без горизонтальної прокрутки та необхідності масштабування зображення.

**Результати дослідження.** Перед початком розробки додатку були проаналізовані існуючі web-інтерфейси. Результати показали, що існують два основні підходи до забезпечення підтримки декількох пристроїв з різними параметрами екранів:

1. Створення окремого web-інтерфейсу для мобільних пристроїв.
2. Створення адаптивного web-інтерфейсу.

В першому випадку всі пристрої розділяються на дві великі групи. До першої відносять комп'ютери та планшети, до другої – смартфони. Для кожної з груп пристроїв розробляють окремий інтерфейс. Додаток визначає тип пристрою виходячи з заголовків, які відправляє браузер у складі HTTP запити та перенаправляє користувача на потрібну версію інтерфейсу. До недоліків такого рішення відносяться: необхідність розробляти та підтримувати дві версії інтерфейсу, тільки два можливі варіанти відображення інтерфейсу, необхідність аналізувати заголовки web браузера користувача.

При розробці адаптивних інтерфейсів задаються правила відображення окремих блоків та їх взаємного розташування в залежності від параметрів пристрою. Ці правила аналізує браузер користувача та відповідно до них формує зовнішній вигляд елементів інтерфейсу. Таким чином сервер відправляє однакові відповіді всім типам клієнтів.

Інтерфейс додатку керування та обліку особистих фінансів було вирішено створити на основі адаптивного підходу. Для його реалізації використовуються три основні технології: HTML (HyperText Markup Language), CSS (Cascading Style Sheets) та мова JavaScript [3].

За допомогою HTML формується структура сторінки, розміщуються текстові написи та зображення. CSS відповідає за відображення елементів на сторінці, наприклад, розміри шрифтів, відступи між блоками, колір, тощо [4]. JavaScript забезпечує інтерактивну поведінку інтерфейсу, зокрема реакцію на дії користувача [5].

Інтерфейс додатку із робочою назвою Wallet розроблено з використанням зазначених технологій та фреймворку ReactJS [6]. Додаток розміщено за адресою <https://wallet-app-1.netlify.app/>. Для перевірки роботи додатку потрібно зареєструватись та внести будь-які тестові дані. Після цього можна перевірити його роботу на різних пристроях.

Виходячи з вимог до функціональних можливостей додатку, були визначені основні елементи інтерфейсу (рис. 1 та 4):

- Головне меню (1).
- Блок з інформацією про поточний баланс (2).
- Блок з інформацією про курси валют (3).
- Таблиця з переліком надходжень та видатків (4).
- Кругова діаграма з інформацією про надходження та видатки по категоріях (5).
- Таблиця з інформацією про надходження та видатки по категоріях (6).

Серед зазначених елементів найбільшу площу займають таблиця (4) та блоки (5) і (6) зі статистикою по категоріях. Водночас, інформація про поточний баланс (2) має бути у користувача постійно перед очима. Виходячи з цих міркувань, інтерфейс додатку було вирішено розділити на дві сторінки. На першій показати блоки (1)-(4). На другій – блоки (1)-(3), (5) та (6).

Відображення цих сторінок на екрані комп'ютера показано на рис. 1 та 4. В цьому випадку блоки (1)-(3) розташовані один під одним та займають одну третю ширини екрану. Таблиця (4) розташована праворуч та займає дві третіх екрану.

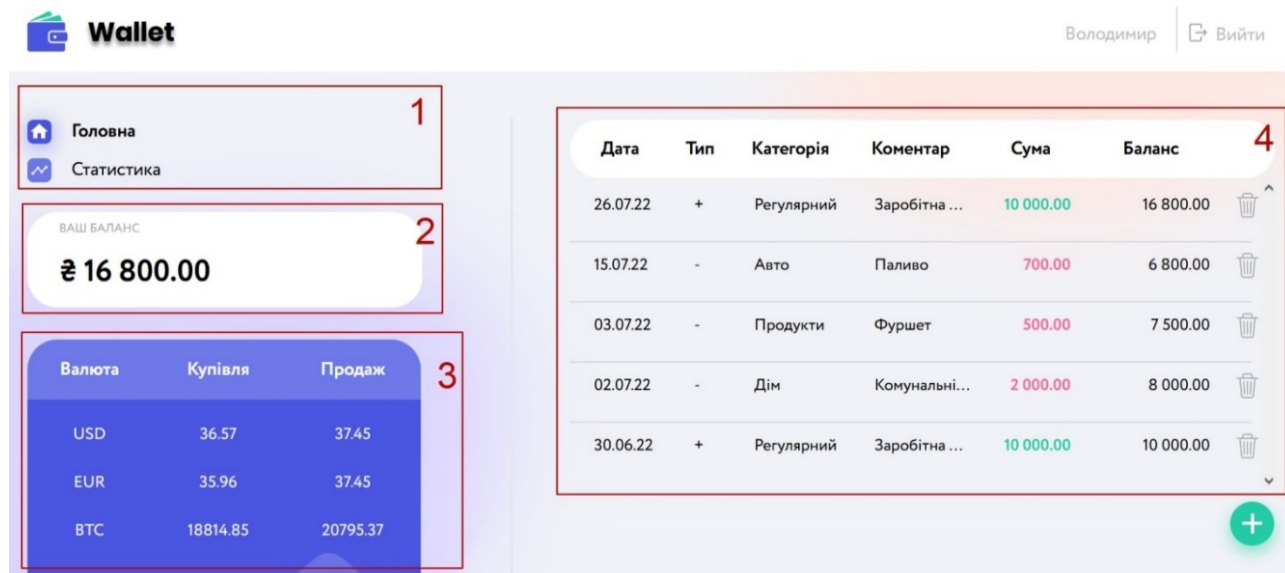


Рис. 1. Відображення сторінки «Головна» на екрані комп'ютера

Розташування цих самих елементів на екранах планшетів та смартфонів показано на рис. 2 та 3, відповідно. На екрані планшета таблиця (4) переміщується вниз сторінки, відносний розмір блоків (1) та (2) збільшується до 50% від ширини екрану, а блок (3) переміщується праворуч від блоків (1) та (2). Така компоновка дозволяє забезпечити використання всієї площі екрану та виділити для таблиці (4) достатню кількість місця щоб нею можна було користуватись без горизонтальної прокрутки.

Адаптивне розташування блоків здійснюється за допомогою медіа запитів, що входять до специфікації CSS3 [7-10]. Вони дозволяють задавати правила оформлення елементів на сторінці в залежності від параметрів екрану. У загальному випадку запити виглядають наступним чином:

```
@media (max-width: 1250px) {  
  /* ... */  
}
```

Кожен запит починається з ключового слова `@media` після якого в дужках вказується умова за якої правило застосовується. Для даного прикладу CSS стилі застосовуватимуться для екранів з шириною 1250 пікселів або меншою.

У додатку `Wallet` такі запити створені для всіх елементів, що змінюють розташування на екранах з різними параметрами. Зокрема, для блоку з основним контентом сторінки використовуються наступні правила:

```
@media screen and (min-width:768px) {  
  .container {  
    max-width: 768px;  
    padding: 0 32px;
```

```
}  
}
```

```
@media screen and (min-width:1280px) {  
.container {  
display: flex;  
max-width: 1280px;  
padding: 0 16px;  
}  
}
```

Складніше перетворення виконується для блоку (4) при відображенні на екранах смартфонів (рис. 3). В цьому випадку ширина екрану пристрою не дозволяє розмістити всю інформацію (всі сім стовпчиків) в один рядок.

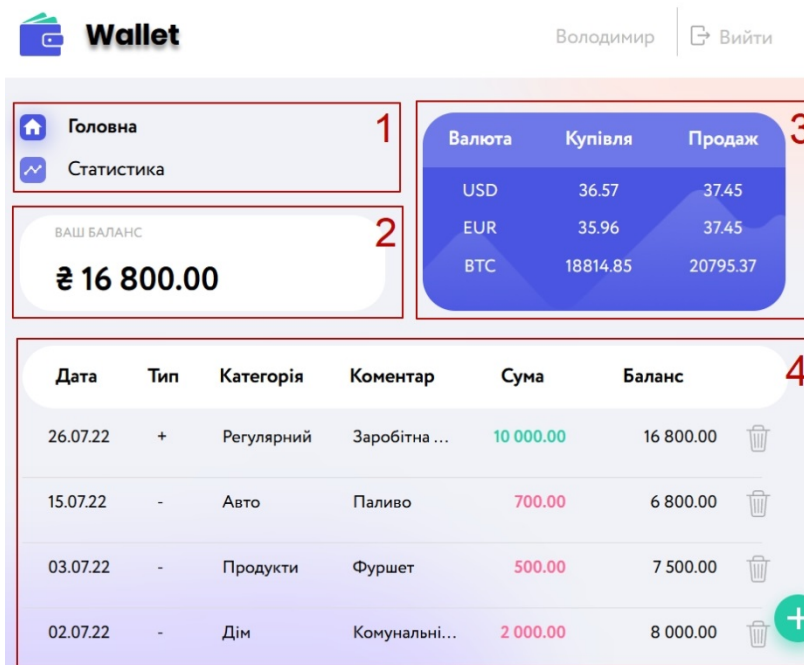


Рис. 2. Відображення сторінки «Головна» на екрані планшета

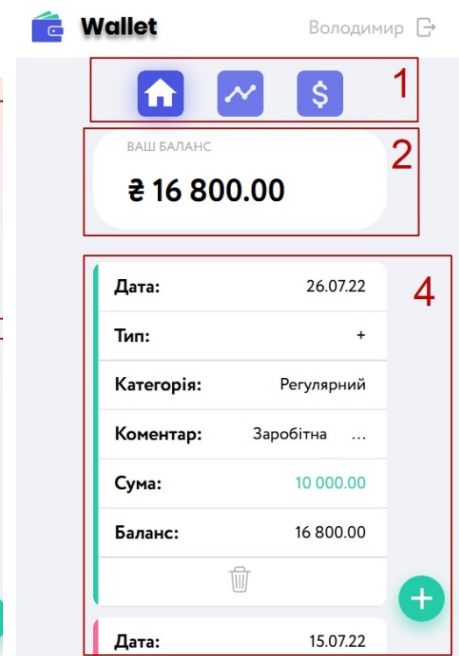


Рис. 3. Відображення сторінки «Головна» на екрані смартфона

Тобто табличний варіант представлення інформації в цьому випадку не відповідає встановленим вимогам. Для вирішення цієї проблеми було прийнято рішення змінити html розмітку даних у блоці (4) при відображенні на екрані смартфона.

На широких екранах персональних комп'ютерів та планшетів блок 4 формується як html-таблиця:

```
<table idth="100%">  
<tbody>  
<tr class="homeTabItemTabletAndDesktop">  
<td>26.07.22</td>  
<td>+</td>
```

```
<td class=""><span>Регулярний</span></td>
<td class=""><span title="Заробітна плата">Заробітна <span style="cursor: auto;"
class="more">...</span></span></td>
<td class="
homeTabItemAndDesktopResult homeTabItemAndDesktopResult--green "><span>10
000.00</span></td>
<td class=""><span>16 800.00</span></td>
<td><button class="buttonDelete" data-id="635812a13ba1427b35df8665"><svg
class="iconDelete">
<use href="/static/media/sprite.1e32b6dc.svg#buttonDel"></use>
</svg></button></td>
</tr>
...
</tbody>
</table>
```

При відображенні на екрані смартфона html-таблиця за допомогою JavaScript коду замінюється на список:

```
<ul class="homeTabList">
<li class="homeTabItem homeTabItem--green">
<p>Дата:<span>26.07.22</span></p>
<p>Тип:<span>+</span></p>
<p data-name="category" class="">Категорія:<span><span>Регулярний</span></span></p>
<p data-name="comment" class="">Коментар:<span><span title="Заробітна плата">Заробітна
<span
style="cursor: auto;" class="more">...</span></span></span></p>
<p data-name="sum" class="">Сума:<span class="homeTabItemResult"><span>10
000.00</span> </span></p>
<p data-name="balance" class="">Баланс:<span><span>16 800.00</span></span></p>
<p class="homeTabItem--center"><button class="buttonDelete" data-
id="635812a13ba1427b35df8665"><svg
class="iconDelete">
<use href="/static/media/sprite.1e32b6dc.svg#buttonDel"></use>
</svg></button></p>
</li>
...
</ul>
```

Такий варіант відображення є менш компактним, оскільки назви стовпчиків таблиці дублюються в кожному рядку списку, але він дозволяє уникнути проблеми з появою горизонтальної прокрутки.

Сторінка «Статистика» не містить елементів, що потребують зміни html розмітки для відображення на різних типах пристроїв (рис. 4-6).

Блоки (5) та (6) при відображенні на екранах комп'ютерів займають дві третіх ширини екрану, тобто знаходяться на місці таблиці (4).

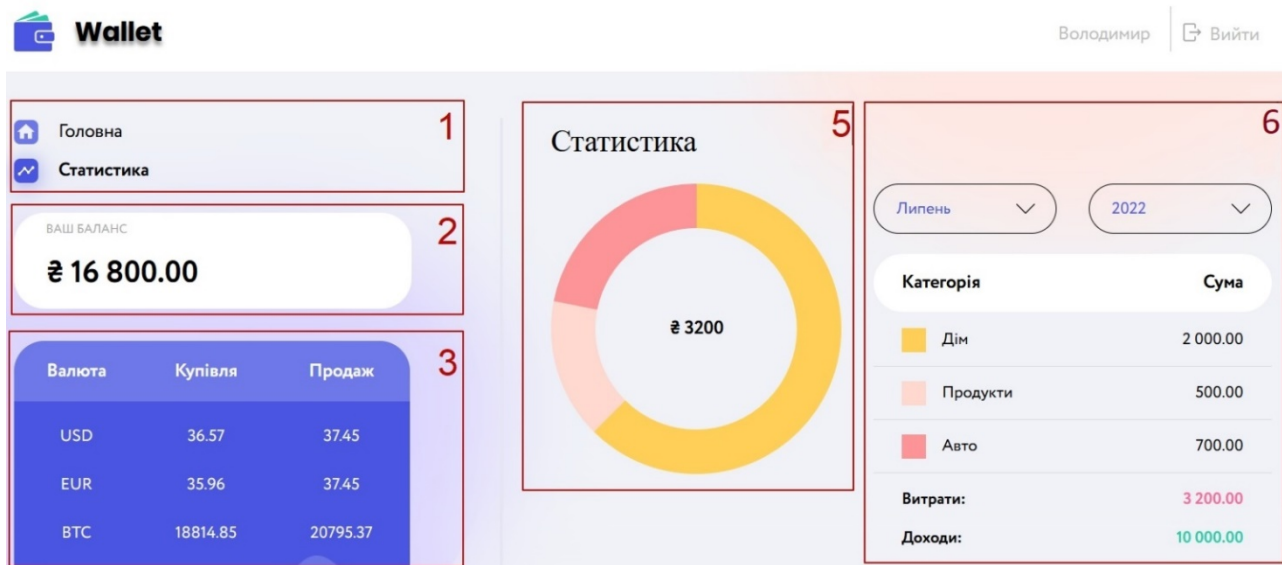


Рис. 4. Відображення сторінки «Статистика» на екрані комп'ютера

На екрані планшету ширина екрану розподіляється рівномірно (по 50%) між всіма блоками (рис. 5). На мобільних пристроях (рис. 6) змінюється відображення фільтру у блоці (6). Списки вибору місяця та року, за які формується статистика, займають всю ширину екрану та розміщуються один під одним.

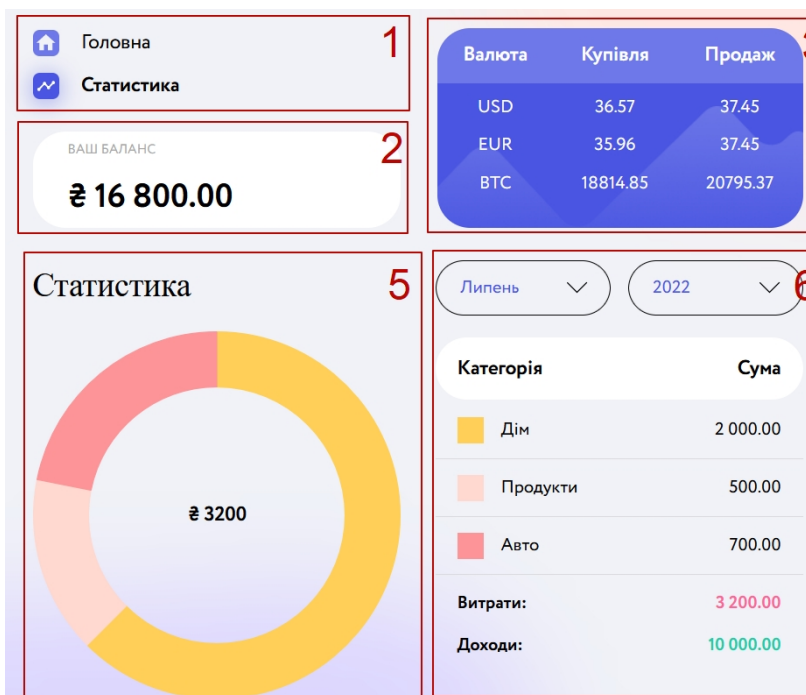


Рис. 5. Відображення сторінки «Статистика» на екрані планшета

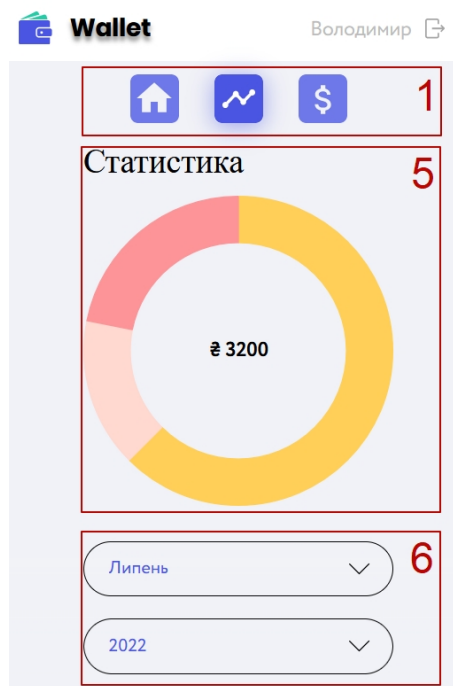


Рис. 6. Відображення сторінки «Статистика» на екрані смартфона

#### Висновки.

1. У роботі створено web-інтерфейс для додатку Wallet, що дозволяє вести облік та аналізувати статистику використання особистих фінансів.

2. Розроблений інтерфейс- дозволяє відображати всі елементи додатку без горизонтальної прокрутки та необхідності масштабування на екранах трьох типів пристроїв: персональних комп'ютерів, планшетів та смартфонів.

3. Встановлено, що забезпечити необхідне взаємне розміщення блоків на екранах з різною шириною можна за допомогою медіа запитів, що входять до специфікації CSS3.

4. Створено та розміщено у мережі Інтернет за адресою <https://wallet-app-1.netlify.app/> прототип розробленого додатку.

## References

1. Adaptyvna verстка: veb-sait [Responsive layout: website]. URL: <https://webtune.com.ua/statti/web-rozrobka/adaptyvna-verstka-sajtu/#id2> [in Ukrainian].
2. Veb-interfeisy: veb-sait [Web Interfaces: Website]. URL: <https://www.alltechbuzz.net/uk/the-most-essential-frontend-web-development-tools/> [in Ukrainian].
3. Meloni, J., Kyrmin, J. (2018). HTML, CSS, and JavaScript All in One. 3rd edition. Sams Publishing. 800 p.
4. Ohliad CSS-freimvorkiv: veb-sait [Overview of CSS Frameworks: Website]. URL: <http://iantonov.me/page/obzor-css-frejmworkov> [in Ukrainian].
5. JavaScript (JS): Website. URL: <https://www.techopedia.com/definition/3929/javascript-js>.
6. React – A JavaScript library for building user interfaces: веб-сайт. URL: <https://reactjs.org/>.
7. Adaptyvni CSS-freimvorky, sitky, klasy vydymosti: veb-sait [Responsive CSS frameworks, grids, visibility classes: website]. URL: <http://klondike-studio.ru/blog/responsive-cssframework/> [in Ukrainian].
8. Ohliad CSS-freimvorkiv: veb-sait [Overview of CSS Frameworks: Website]. URL: <http://iantonov.me/page/obzor-css-frejmworkov> [in Ukrainian].
9. Bashovyi, V. M., Statsenko, V. V., Statsenko, D. V. (2022). determining of modern frameworks speed for creating web-interfaces. *Technologies and Engineering*, 4(9), 9–16 [in Ukrainian].
10. Media Queries Level 3 website. URL: <https://www.w3.org/TR/mediaqueries-3/>.

## Література

1. Адаптивна верстка: веб-сайт. URL: <https://webtune.com.ua/statti/web-rozrobka/adaptyvna-verstka-sajtu/#id2>.
2. Веб-інтерфейси: веб-сайт. URL: <https://www.alltechbuzz.net/uk/the-most-essential-frontend-web-development-tools/>.
3. Meloni J., Kyrmin J. HTML, CSS, and JavaScript All in One. 3rd edition. Sams Publishing, 2018. 800 p.
4. Огляд CSS-фреймворків: веб-сайт. URL: <http://iantonov.me/page/obzor-css-frejmworkov>.
5. JavaScript (JS): веб-сайт. URL: <https://www.techopedia.com/definition/3929/javascript-js>.
6. React – A JavaScript library for building user interfaces: веб-сайт. URL: <https://reactjs.org/>.
7. Адаптивні CSS-фреймворки, сітки, класи видимості: веб-сайт. URL: <http://klondike-studio.ru/blog/responsive-cssframework/>.
8. Огляд CSS-фреймворків: веб-сайт. URL: <http://iantonov.me/page/obzor-css-frejmworkov>.
9. Башовий В. М., Стаценко В. В., Стаценко Д. В. Визначення швидкості роботи сучасних фреймворків для створення веб-інтерфейсів. *Технології та інжиніринг*. 2022. № 4(9). С. 9–16.
10. Media Queries Level 3 веб-сайт. URL: <https://www.w3.org/TR/mediaqueries-3/>.

### **BASHOVYI VADYM**

Graduate Student, Kyiv National  
University of Technologies  
and Design, Ukraine

<https://orcid.org/0000-0001-7557-8841>

E-mail: [Andragorn1996@gmail.com](mailto:Andragorn1996@gmail.com)

### **STATSENKO VOLODYMYR**

Doctor of Technical Sciences, Associate Professor,  
Department of Computer Engineering and  
Electromechanics, Kyiv National University of  
Technologies and Design, Ukraine

<https://orcid.org/0000-0002-3932-792X>

Scopus Author ID: 57210344190

Researcher ID: C-3646-2017

E-mail: [statsenko.v@knutd.edu.ua](mailto:statsenko.v@knutd.edu.ua)

**STATSENKO DMITRY**

*Candidate of Technical Sciences, Associate professor,  
Department of Computer Engineering and Electromechanics  
Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine*

<https://orcid.org/0000-0002-3064-3109>

Scopus Author ID: 57210341005

ResearcherID: C-3644-2017

E-mail: [statsenko.dv@knuud.edu.ua](mailto:statsenko.dv@knuud.edu.ua)

**BASHOVYI V. M., STATSENKO V. V., STATSENKO D. V.**

*Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine*

### **DEVELOPMENT OF ADAPTIVE WEB INTERFACE FOR PERSONAL FINANCE MANAGEMENT APPLICATION**

**Purpose.** *Creation of an adaptive web interface for a personal finance management and accounting application.*

**Methodology.** *Methods of building web interfaces, hypertext markup language (HTML), cascading style page language (CSS), web application research tools are used.*

**Results.** *The requirements for adaptive web-interfaces, which allow their use on devices with different screen parameters, have been analyzed. The components of the application web interface for accounting and analysis of personal finances use are defined. Three layout options for these elements have been developed for the screens of personal computers, tablets and smartphones. The proposed layout options allow you to avoid the appearance of horizontal scrolling on the screen and work with information without using the zoom function. It has been established that media requests, which are included in the CSS3 specification, allows to flexibly manage the relative placement of interface elements and their appearance. The transformation of tabular information into the form of lists for display on narrow smartphone screens was carried out by changing the HTML markup. A prototype of the proposed application was created and placed on the Internet.*

**Scientific novelty.** *The possibilities of media queries included in the CSS3 specification were analyzed from the point of view of managing the relative position of web interface components.*

**Practical significance.** *A prototype of the personal finance web interface management and accounting application has been developed, which allows you to avoid the appearance of horizontal scrolling on the screen and work with information without using the zoom function.*

**Keywords:** *web-application; web-interface; HTML; CSS; JavaScript; framework.*

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2022.5.2>

УДК 697.1

ДЕШКО В. І., СУХОДУБ І. О., ЯЦЕНКО О. І.

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

## ДОСЛІДЖЕННЯ КОЕФІЦІЄНТІВ ЕФЕКТИВНОСТІ ПІДСИСТЕМИ ТЕПЛОВІДАЧІ НА ОСНОВІ CFD-МОДЕЛІ КІМНАТИ

**Мета.** Визначення енергетичних показників роботи підсистеми тепловіддачі системи опалення на базі CFD-моделі опалювальної кімнати.

**Методика.** За допомогою CFD-моделювання типової кімнати з радіатором та природним повітрообміном були отримані дані, використані для розрахунку показників ефективності тепловіддавальної складової системи опалення (підсистеми тепловіддачі) відповідно до методики, представленої ДСТУ Б А.2.2-12:2015. Для CFD-моделювання було використано  $k$ - $\epsilon$  модель турбулентності та S2S радіаційну модель.

**Результати.** За результатами чисельних моделювань, було проведено аналіз температурного розподілу у кімнаті. На основі отриманих даних про теплове навантаження кімнати, внутрішні середньооб'ємну та середньорадіаційну температури, а також температуру в робочій зоні було розраховано складову загальної ефективності, яка відповідає за вертикальний профіль розподілення температури повітря у приміщенні та включає коефіцієнт що враховує вплив температурного напору та коефіцієнт, що враховує питомі тепловтрати через зовнішні огорожувальні конструкції, визначені за температурного напору 29 К.

**Наукова новизна.** Запропоновано підхід до визначення коефіцієнтів, які стосуються ефективності тепловіддавальної складової системи опалення (підсистеми тепловіддачі). Таким чином методом гідродинамічного моделювання можна уточнити тепловтрати підсистеми тепловіддачі та наведені в ДСТУ Б А.2.2-12:2015 коефіцієнти.

**Практична значимість.** Наведені результати досліджень доводять доцільність застосування CFD-моделей при розрахунку тепловтрат тепловіддавальної складової системи опалення, а також дозволяють провести наукове обґрунтування ряду значень, наведених у таблицях стандарту ДСТУ Б А.2.2-12:2015, які стосуються ефективності тепловіддавальної складової системи опалення.

**Ключові слова:** підсистема тепловіддачі; ВЕМ; CFD; енергетичне моделювання; Ansys Fluent.

**Вступ.** В рамках закону України «Про енергетичну ефективність будівель» [1] методика визначення енергоефективності будівель, що використовується зокрема для сертифікації енергетичної ефективності будівель, представлена в Наказі від 11.07.2018 №169 [2], розроблена на базі європейських стандартів та законодавчих актів Європейського Союзу та Енергетичного Співтовариства. Дана методика [2] базується на методі розрахунку енергоспоживання при опаленні, охолодженні, вентиляції, освітленні та гарячому водопостачанні, представленою в національному стандарті для оцінки енергоефективності [3] та EN ISO 13790 [Ошибка! Источник ссылки не найден.]. Підходи ж, що стосуються питань визначення енергоефективності систем опалення були запозичені зі стандартів EN 15316-2-1 [5] та EN 15316-2-3 [6].

Відповідно до [3] загальне енергоспоживання будівлі на потреби опалення визначається як сума енергопотреб для підтримання заданих температур всередині будівлі та регулярних неутилізованих втрат теплоти в системі опалення, а також необхідної додаткової енергії. Регулярні неутилізовані тепловтрати включають втрати теплоти при генеруванні, акумулюванні, транспортуванні, регулюванні, розподіленні теплової енергії та тепловіддачі.

При визначенні тепловтрат в підсистемі тепловіддачі (тепловіддавальній складовій системи опалення) враховується енергетичний взаємозв'язок між приладом опалення (тип,

характеристика, розміщення) та приміщенням, в якому він розміщений, а також враховується метод теплового регулювання у приміщенні та тип обладнання, що забезпечує це регулювання (його здатність до зменшення відхилень та коливань внутрішньої температури). Втрати теплової енергії, які спричинені неоднорідністю розподілення внутрішньої температури, враховуються за допомогою коефіцієнтів ефективності підсистеми тепловіддачі, наведених в додатках стандарту [7].

**Аналіз попередніх досліджень.** Для аналізу температурних та швидкісних полів у приміщеннях будівлі часто застосовується метод чисельного моделювання в гідродинаміці (CFD – Computational Fluid Dynamics). CFD-моделювання вирішує диференціальні рівняння аеродинаміки та теплофізики у часткових похідних методом скінченних елементів. Результатом чисельного моделювання є можливість оцінити значення швидкості, температури та тиску повітря в кожній точці кімнати та інші показники, що впливають на мікроклімат у приміщенні. Можливість візуалізації результатів чисельного моделювання надає повну картину формування мікроклімату у кімнаті та дозволяє наочно продемонструвати, наприклад, якість обраної схеми повітророзподілу, а також якісно та кількісно порівняти різні варіанти проектних рішень. Зокрема, програмний пакет ANSYS Fluent широко використовується для виконання обчислень CFD, де на основі рівнянь безперервності, імпульсу та енергії програма дозволяє оцінити теплові та тривимірні поля течії [8].

В роботі [9] була досліджена можливість застосування CFD-моделі для характеристики поведінки повітрообміну під впливом опалення приміщення. Автори прийшли до висновку, що CFD метод доцільно використовувати для детальних досліджень теплового комфорту, якості повітря та споживання енергії. Використання спеціалізованого програмного забезпечення для гідродинамічного моделювання для ряду задач, пов'язаних з дослідженням теплового комфорту, якості повітря та потенціалу енергозбереження у приміщеннях, за різних розрахункових умов, розглянуто в роботах [8–13]. Дослідники підтверджують точність результатів CFD-моделювання наявними експериментальними даними та той факт, що розроблені ними моделі можуть бути використані для прогнозування розподілу швидкості та температури повітря всередині приміщень.

На основі CFD-моделювання проводять обґрунтування використання того чи іншого розрахункового підходу, наведеного у стандартах. Наприклад, в роботі [10] імітаційна модель кімнати була використана для моделювання профілів швидкості та температури всередині приміщення, а також для розрахунку індексів теплового комфорту, відповідно до UNI 7730.

CFD-модель кімнати з опаленням та природнім повітрообміном була чисельно змодельована для аналізу параметрів теплового комфорту в роботі [11]. В публікації зазначено, що променева складова теплового потоку від приладу опалення значним чином вплинула на комфортну температуру в приміщенні. Там також виявлено, що незалежно від вибраної моделі турбулентності ( $k-\epsilon$  чи  $k-\omega$ ) внутрішня температура, має подібний профіль. Згідно з висновками в цій роботі завдання адіабатних граничних умов для внутрішніх огорожувальних конструкцій є ідеалізацією та потребує врахування частки тепла яка проходить через ці конструкції, як це зробили, наприклад, для CFD-моделі в роботі [12].

Автори [14] стверджують, що за допомогою CFD-моделей можливим є здійснення аналізу впливу розташування приладу опалення та його геометричних характеристик на розподіл температури всередині приміщення, а також доводять, що використання постійної температури по поверхні приладу опалення є прийнятним.

В дослідженні, представленою в [15], увага приділялася організації теплового режиму приладу опалення, шляхом переведення аналогічної моделі в нестационарний режим роботи.

**Постановка завдання.** Метою даного дослідження є визначення енергетичних показників роботи підсистеми тепловіддачі на базі CFD-моделі. В ході роботи вирішені наступні задачі:

- досліджено методику визначення тепловтрат в підсистемі тепловіддачі згідно з EN 15316-2-1 [5];
- створено 3D CFD-модель кімнати в програмному середовищі ANSYS Fluent;
- проаналізовано розподіл температур в кімнаті;
- пораховано складову загальної ефективності, яка відповідає за вертикальний профіль розподілення температури.

**Методика визначення тепловтрат в підсистемі тепловіддачі.** Згідно з [3, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**] теплові втрати у підсистемі тепловіддачі (тепловиділення) спричинені наступними факторами:

- втрати теплоти в результаті нерівномірності розподілення внутрішньої температури  $Q_{em, str}$ ;
- втрати теплоти для вбудованих в огорожувальні конструкції опалювальних приладів (систем підлогового, стельового та стінового опалення), які враховуються коли одна сторона огорожувальної конструкції, в якій розміщено прилад опалення, контактує з неопалювальним об'ємом,  $Q_{em, emb}$ ;
- втрати теплоти, спричинені регулюванням внутрішньої температури у тепловіддавальній складовій системи, які залежать від підходу до регулювання внутрішнього навантаження,  $Q_{em, ctr}$ .

Тож регулярні втрати теплоти у підсистемі тепловіддачі визначаються наступним чином:

$$Q_{em, ls} = Q_{em, str} + Q_{em, emb} + Q_{em, ctr}. \quad (1)$$

В [7] передбачено два підходи до визначення тепловтрат в підсистемі тепловіддачі/тепловиділення:

- метод, що базується на показниках ефективності підсистеми;
- метод, що базується на визначенні еквівалентної внутрішньої температури.

В [7] рекомендовано застосовувати один з методів, при цьому поєднання двох вищезазначених методів не допустиме. В національній Методиці визначення енергетичної ефективності будівель [3] представлено саме перший метод, який дозволяє визначити загальні втрати теплоти в підсистемі тепловіддачі за наступною формулою:

$$Q_{H, em, ls} = \left( \frac{f_{hydr} \cdot f_{im} \cdot f_{rad}}{\eta_{em}} - 1 \right) \cdot Q_{H, em, out}, \quad (2)$$

де  $Q_{H, em, out}$  – енергія виходу від підсистеми тепловіддачі/тепловиділення (енергопотреба для опалення за обраний період часу), кВт·год;

$f_{hydr}$  – коефіцієнт, який залежить від гідравлічного налагодження системи опалення;

$f_{im}$  – коефіцієнт, що враховує наявність змінного теплового режиму у приміщенні, для постійного теплового режиму  $f_{im} = 1$ ;

$f_{rad}$  – коефіцієнт, що включає променеву складову теплового потоку і застосовується тільки для променевих систем опалення;

$\eta_{em}$  – загальна ефективність тепловіддавальної складової системи опалення приміщення, що визначається за формулою:

$$\eta_{em} = \frac{1}{\left[1 - (\eta_{str} + \eta_{ctr} + \eta_{emb})\right]}, \quad (3)$$

де  $\eta_{ctr}$  – складова загальної ефективності, яка відповідає за регулювання внутрішньої температури у тепловіддавальній складовій системі опалення приміщення;

$\eta_{emb}$  – складова загальної ефективності, яка відповідає за втрати теплоти за рахунок вбудованих в огорожувальні конструкції опалювальних приладів;

$\eta_{str}$  – складова загальної ефективності, яка відповідає за вертикальний профіль розподілення температури повітря у приміщенні, визначається за формулою:

$$\eta_{str} = \frac{\eta_{str1} + \eta_{str2}}{2}, \quad (4)$$

де  $\eta_{str1}$  – коефіцієнт, що враховує вплив температурного напору;

$\eta_{str2}$  – коефіцієнт, що враховує питомі тепловтрати через зовнішні огорожувальні конструкції.

Приклад значень наведених вище коефіцієнтів для приміщення висотою не більше 4 м з радіаторною системою тепловіддачі приведено в табл. 1. Всі коефіцієнти, запозичені із європейських стандартів, були розраховані для певних умов.

Таблиця 1

**Ефективність підсистеми тепловіддачі з радіаторами для приміщення висотою не більше 4 м [7]**

Впливовий фактор		Складові загального рівня ефективності			
		$\eta_{str1}$	$\eta_{str2}$	$\eta_{ctr}$	$\eta_{emb}$
Регулювання температури повітря приміщення	Відсутнє			0,86	
	За усередненої (характерної) температури повітря приміщень будівлі			0,88	
	П-регулювання (2 К)			0,93	
	П-регулювання (1 К)			0,95	
	ПІ-регулювання			0,97	
	ПІ-регулювання з оптимізацією			0,99	
Температурний напір (за температури повітря 20 °С)	60 К (наприклад, 90/70)	0,88			
	42,5 К (наприклад, 70/55)	0,93			
	30 К (наприклад, 55/45)	0,95			
Специфічні тепловтрати через зовнішні огороження	Опалювальний прилад встановлено біля внутрішньої стіни		0,87		1
	Опалювальний прилад встановлено біля зовнішньої стіни:				
	- вікно без радіаційного захисту;		0,83		1
	- вікно з радіаційним захистом;		0,88		1
	- звичайна стіна.		0,95		1

В основі розрахунку енергоспоживання на потреби опалення, згідно з [3], є припущення, що температура в робочій зоні та внутрішня середньооб'ємна однакові та рівномірно розподілені у приміщенні. Тому існує необхідність враховувати додаткові втрати теплової енергії, спричинені неоднорідністю розподілення внутрішньої температури, яка може бути результатом температурної стратифікації, радіації та конвекції від системи тепловіддачі через інші поверхні, підвищенням коефіцієнтом тепловіддачі біля вікон тощо. Саме за ці втрати відповідає складова загальної ефективності, яка враховує вертикальний профіль розподілення температури повітря у приміщенні [16]. Враховуючи наведені вище формули ця складова розраховується наступним чином:

$$\eta_{str} = 1 - \frac{Q_{H.em.ls}}{Q_{H.nd}} \quad (5)$$

**Гідродинамічна модель.** На базі 3D моделі житлової кімнати (рис. 1) розробленої в програмному середовищі Ansys Fluent було досліджено коефіцієнти, які відповідають за вертикальний профіль розподілення температури повітря.

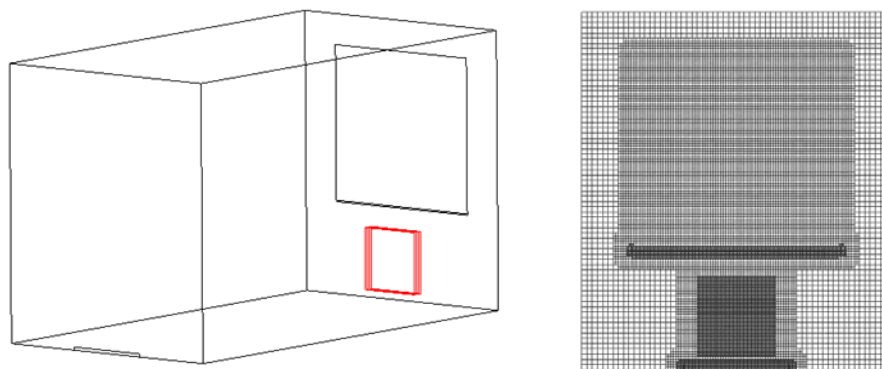


Рис. 1. 3D-модель досліджуваної кімнати та її розрахункова сітка

Досліджуване приміщення – житлова кімната площею 10,5 м<sup>2</sup>, розташована в багатоквартирному будинку з середнім рівнем теплового захисту. Кімната має одну зовнішню стіну з керамічної цегли 400 мм, утеплену мінеральною ватою 50 мм, а також вікно з потрійним склопакетом з двома низькоемісійними покриттями і заповненням аргонем. Три внутрішні стіни межують з іншими кімнатами з тим же температурним режимом.

Розрахункова сітка моделі кімнати була побудована в розрахунковому середовищі ANSYS Workbench та складається з 676 144 вузлів і 637 297 елементів (рис. 1). Якість сітки оцінювалася такими показниками як “Orthogonal Quality” та “Skewness”, значення яких знаходились в межах, які характеризують якість сітки як дуже високу.

В моделі передбачено природний повітрообмін у кімнаті, який забезпечується шляхом інфільтрації крізь нещільності зовнішніх огорожувальних конструкцій на рівні 0,56 год<sup>-1</sup>, що відповідає нормі кратності повітрообміну для даного приміщення, яка була обґрунтована в [17]. Вентиляційний вхід розміщений у вигляді вузького отвору під вікном, а вихід повітря відбувається через отвір над підлогою на протилежній стіні, у місці розташування міжкімнатних дверей. Масова витрата повітря становить 0,0057 кг/с. Граничну умову на витяжці встановлено через атмосферний тиск.

Опалення в кімнаті здійснюється за допомогою опалювального приладу – радіатора, розташованого на відстані 0,1 м від зовнішньої стіни та від підлоги відповідно. Радіатор складається з чотирьох поверхонь розмірами 0,6 м × 0,6 м та товщиною 2,5 мм. Тепловий потік

від радіатора встановлювався за допомогою температури на його поверхнях на рівні 51°C, що забезпечує внутрішню температуру 22°C.

В CFD-моделі для всіх огорожень було застосоване поняття гомогенних еквівалентних стін, характеристика яких зведена в табл. 2.

Таблиця 2

**Характеристики огорожень**

Тип конструкції	$\delta$ , м	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$c$ , Дж/(кг·К)	$\lambda$ , Вт/(м·К)
Зовнішня стіна (Сх)	0,47	1271	874	0,535
Внутрішня стіна (Пд)	0,42	1795	878	0,813
Внутрішня стіна (Зх, Пн)	0,165	1549	840	0,42
Стеля, підлога	0,22	2436	840	1,939
Вікно	0,038	1000	450	0,0483
Радіатор (4 ребра)	0,0025	7007	946	55,17

На поверхнях огорожувальних конструкцій (стіни і вікно) були задані граничні умови 3 роду ( $t_{ext.} = -22^\circ\text{C}$ ,  $t_{int.} = 22^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_{ext.} = 23 \text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ ,  $\alpha_{int.} = 8,7 \text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ ). Для внутрішніх стін обрано конвективний теплообмін.

В розрахунковій області обрані наступні моделі:

- турбулентний режим течії з “k-epsilon” моделлю турбулентності;
- радіаційний теплообмін, з “surface to surface (S2S)” радіаційною моделлю;
- теплопровідність та в’язкість повітря не залежать від його температури.

Для моделювання радіаційного теплообміну між поверхнями в кімнаті було застосовано дві моделі: “Discrete ordinates (DO)” та “Surface to Surface (S2S)”. В результаті виявлено, що загальний тепловий та радіаційний баланси кімнати подібні у обох випадках. Зауважимо, що сонячні теплонадходження не були задані в даній моделі.

Передбачена перевірка збіжності реалізовувалась шляхом спостереження за збіжністю змінних (швидкості руху повітря, температури внутрішньої та на поверхнях, тиску, тощо), а також нев’язки в балансі.

Валідацію CFD-моделі житлової кімнати в програмному середовищі AnsysFluent було реалізовано на основі порівняння теплового навантаження за стаціонарних умов ( $t_{rad.} = 51^\circ\text{C}$ ,  $t_{int.} = 22^\circ\text{C}$ ) з даними отриманими з моделі цієї ж кімнати в програмному середовищі EnergyPlus. Так теплове навантаження, за результатами CFD-моделювання склало 44,75 Вт/м<sup>2</sup>, а за результатами динамічного моделювання в EnergyPlus – 48,73 Вт/м<sup>2</sup>.

**Застосування CFD-моделі для аналізу показників енергоефективності підсистеми тепловіддачі.** У заданій моделі температурний напір при внутрішній температурі повітря 22°C становить 29 К, а радіатор встановлений біля зовнішньої стіни під вікном без радіаційного захисту. За розрахункову температуру всередині житлового приміщення приймалася температура в робочій зоні на висоті 1,2 м від підлоги [9] і на відстані 2 м від огороження, яка становить  $t_{work.ar.} = 296,047 \text{ К}$  за температури поверхні радіатора  $t_{rad.} = 324,15 \text{ К}$  та теплового потоку від приладу опалення 471,2 Вт.

Розподіл температури по висоті на відстані 2 м від огороження показано на рис. 2.

Було також досліджено розподіл внутрішньої температури на горизонтальній поверхні робочої зони, на висоті 1 м, 1,2 м та 1,4 м від підлоги. Контури температури на цих поверхнях представлені на рис. 3.

Середньооб’ємна температура у розглянутій кімнаті за тих же умов становила  $t_{vol.av.} = 295,39 \text{ К}$ . Враховуючи результати моделювання щодо температур, а також формули (4) та (5) визначено коефіцієнти  $\eta_{str1}$  та  $\eta_{str2}$  для заданих умов за формулами (6) та (7).

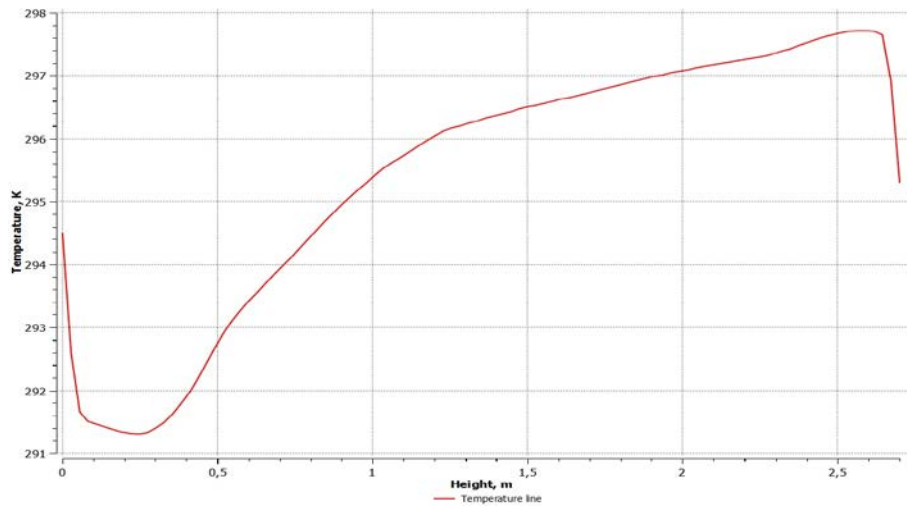


Рис. 2. Графік розподілу температури по висоті на відстані 2 м від огороження

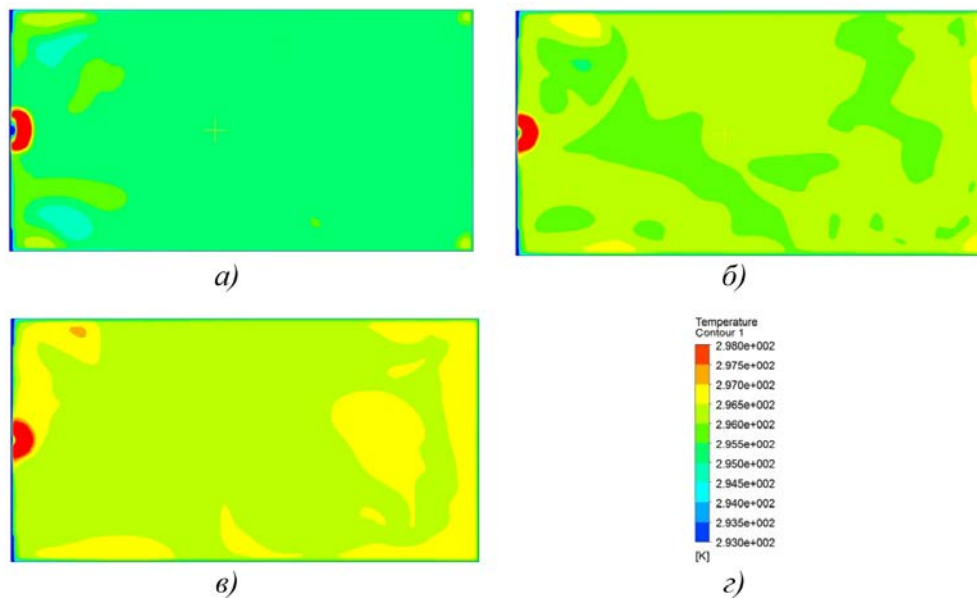


Рис. 3. Контури температури у розрізі на горизонтальній поверхні на висоті 1 м (а), 1,2 м (б) та 1,4 м (в) від підлоги

Коефіцієнт, що враховує вплив температурного напору:

$$\eta_{str1} = 1 - \frac{2 \cdot Q_{H.em.ls}}{Q_{H.nd}} = 1 - \frac{2 \cdot ((t_{rad.} - t_{vol.av.}) - (t_{rad.} - t_{work.ar.}))}{(t_{rad.} - t_{work.ar.})},$$

$$\eta_{str1} = 1 - \frac{2 \cdot ((324,15 - 295,39) - (324,15 - 296,047))}{324,15 - 296,047} = 0,953. \quad (6)$$

Коефіцієнт, що враховує питомі тепловтрати через зовнішні огорожувальні конструкції:

$$\eta_{str2} = 1 - \frac{2 \cdot Q_{H.em.ls}}{Q_{H.nd}} = 1 - \frac{2 \cdot ((t_{work.ar.} - t_{ext.}) - (t_{vol.av.} - t_{ext.}))}{(t_{vol.av.} - t_{ext.})},$$

$$\eta_{str2} = 1 - \frac{2 \cdot ((296,047 - 251,15) - (295,39 - 251,15))}{295,39 - 251,15} = 0,97. \quad (7)$$

**Висновки.** В даній роботі запропоновано та випробувано підхід до визначення складової загального рівня ефективності підсистеми тепловіддачі, яка відповідає за вертикальний профіль розподілення температури повітря у приміщенні, що дозволить точніше враховувати втрати пов'язані з нерівномірністю розподілення при розрахунках енергоспоживання за ДСТУ Б А.2.2-12:2015.

На базі CFD-моделі, було досліджено коефіцієнти ефективності, що враховують вплив температурного напору та питомих тепловтрат через зовнішні огорожувальні конструкції при розрахунку втрат теплоти в підсистемі тепловіддачі. В ході моделювання було отримано зміну середньооб'ємної температури та температури на робочій поверхні. Різниця між ними і впливає безпосередньо на значення цих коефіцієнтів, наведених в ДСТУ Б А.2.2-12:2015. Таким чином методом гідродинамічного моделювання можна уточнити тепловтрати підсистеми тепловіддачі та наведені в стандарті коефіцієнти.

### References

### Література

1. Pro enerhetychnu efektyvnist budivel: Zakon Ukrainy [On energy efficiency of buildings: Law of Ukraine dated 22.06.2017 No. 2118-VIII]. VVR = *Information of the Verkhovna Rada of Ukraine*. Iss. 33, Article 359 [in Ukrainian].
1. Про енергетичну ефективність будівель: Закон України від 22.06.2017 № 2118-VIII. *Відомості Верховної Ради України*. 2017. № 33. Ст. 359.
2. Pro zatverdzhennia Metodyky vyznachennia enerhetychnoi efektyvnosti budivel [About the approval of the Methodology for calculating the energy performance of buildings: MinRegion order № 169 dated 11.07.2018] [in Ukrainian].
2. Про затвердження Методики визначення енергетичної ефективності будівель: Наказ №169 від 11.07.2018.
3. DSTU-N B A.2.2-12:2015 Enerhetychna efektyvnist budivel. Metod rozrakhunku enerhospozhyvannia pry opalenni, okholodzhenni, ventyliatsii, osvittleni ta hariachomu vodopostachanni [Energy performance of buildings. Method for calculation of energy use for space heating, cooling, ventilation, lighting and domestic hot water]. Effective from 01-01-2016. Kyiv: Minrehion Ukrainy. 202 p. [in Ukrainian].
3. ДСТУ Б А.2.2-12:2015 Енергетична ефективність будівель. Метод розрахунку енергоспоживання при опаленні, охолодженні, вентиляції, освітленні та гарячому водопостачанні. Чинний від 01-01-2016. К.: Міністерство регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України, 2015. 202 с.
4. EN ISO 13790 Energy performance of buildings – Calculation of energy use for space heating and cooling. 2008.
4. EN ISO 13790 Energy performance of buildings – Calculation of energy use for space heating and cooling. 2008.
5. EN 15316-2.1 Heating systems in buildings – Method for calculation of system energy requirements and system efficiencies. Part 2.1: Space heating emission systems.
5. EN 15316-2.1 Heating systems in buildings – Method for calculation of system energy requirements and system efficiencies. Part 2.1: Space heating emission systems.
6. EN 15316-2.3 Heating systems in buildings – Method for calculation of system energy requirements and system efficiencies. Part 2.3: Space heating distribution systems.
6. EN 15316-2.3 Heating systems in buildings – Method for calculation of system energy requirements and system efficiencies. Part 2.3: Space heating distribution systems.
7. DSTU-B EN 15316-2-1:2011 Systemy teplozabezpechennia budivel. Metodyka rozrakhunku enerhopotreby ta enerhoefektyvnosti systemy. Chastyna 2-1. Teploviddacha systemoiu opalennia. [Heating systems in buildings. Method for calculation of system energy requirements and system efficiencies. Part 2.1: Space heating emission systems]. Effective from 2013-01-01. Kyiv: Minrehion Ukrainy. 64 p. [in Ukrainian].
7. ДСТУ Б EN 15316-2-1:2011 Системи теплозабезпечення будівель. Методика розрахунку енергопотреб та енергоефективності системи. Ч. 2-1. Тепловіддача системою опалення. Чинний з 2013-01-01. К.: Мінрегіон України, 2013. 64 с.
8. Buratti, C., Palladino, D., Moretti, E. (2017). Prediction Of Indoor Conditions And Thermal Comfort Using CFD
8. Buratti C., Palladino D., Moretti E. Prediction Of Indoor Conditions And Thermal

- Simulations: A Case Study Based On Experimental Data. *Energy Procedia*, 126, 115–122.
9. Teodosiu, C., Kuznik, F., & Teodosiu, R. (2014). CFD modeling of buoyancy driven cavities with internal heat source – Application to heated rooms. *Energy and Buildings*, 68, 403–411.
10. Buratti, C., Palladino, D., Moretti, E. (2017). Prediction Of Indoor Conditions And Thermal Comfort Using CFD Simulations: A Case Study Based On Experimental Data. *Energy Procedia*, 126, 115–122.
11. Anthony, A. S., Verma, T. N. (2021). Numerical analysis of natural convection in a heated room and its implication on thermal comfort. *Journal of Thermal Engineering*, 7(1), 37–53.
12. Laubi, R. N., Abbood, N. K. (2020). CFD analysis of the classroom thermal conditions built from the sandwich panel. *Journal of Physics: Conference Series*, 1773(1):012019.
13. Ganesh, G. A., Sinha, S. L., Verma, T. N. (2019). Numerical simulation for optimization of the indoor environment of an occupied office building using double-panel and ventilation radiator. *Journal of Building Engineering*, 101139.
14. Basok, B. I., Goncharuk, S. M., Priemchenko, V. P., Novitska, M. P., Nedbailo, O. M., Tkachenko, M. V. (2021). Eksperymentalni doslidzhennia teplovoho rezhymu prymishchennia pry vykorystanni opaliuvalnykh keramichnykh panelei [Experimental studies of the thermal regime of the room when using heating ceramic panels]. *Ceramics: science and life*, 3(52), 15–20 [in Ukrainian].
15. Deshko V.I., Sukhodub I.O., Yatsenko O.I. (2021) Analysis of constant and intermittent heating modes using BEM and CFD simulation. *Book of abstracts V International Scientific-Technical Conference “Actual Problems of Renewable Power Engineering, Construction and Environmental Engineering”*, 3-5 June 2021. Poland. Pp. 39–41.
16. Yatsenko, O. (2022). Zastosuvannia CFD-modeliuвання dlia analizu pokaznykiv efektyvnosti roboty systemy opalennia [Analysis of the heating system performance indicators using CFD-modeling]. *Materialy XIV konferentsii “Enerhetyka. Ekolohiia. Liudyna”*, June 2–3, Kyiv, Pp. 81–85 [in Ukrainian].
17. Deshko, V., Bilous, I., Sukhodub, I., Yatsenko, O. (2021). Evaluation of energy use for heating in residential Comfort Using CFD Simulations: A Case Study Based On Experimental Data. *Energy Procedia*. 2017. Vol. 126. P. 115–122.
9. Teodosiu C., Kuznik F., Teodosiu R. CFD modeling of buoyancy driven cavities with internal heat source – Application to heated rooms. *Energy and Buildings*. 2014. Vol. 68. P. 403–411.
8. Buratti C., Palladino D., Moretti E. Prediction Of Indoor Conditions And Thermal Comfort Using CFD Simulations: A Case Study Based On Experimental Data. *Energy Procedia*. 2017. Vol. 126. P. 115–122.
11. Anthony A. S., Verma T. N. Numerical analysis of natural convection in a heated room and its implication on thermal comfort. *Journal of Thermal Engineering*. 2021. Vol. 7, No. 1. P. 37–53.
12. Laubi R. N., Abbood N. K. CFD analysis of the classroom thermal conditions built from the sandwich panel. *Journal of Physics: Conference Series*. 2020. 1773(1):012019.
13. Ganesh G. A., Sinha S. L., Verma T. N. Numerical simulation for optimization of the indoor environment of an occupied office building using double-panel and ventilation radiator. *Journal of Building Engineering*. 2019. 101139.
14. Басок Б. І., Гончарук С. М., Приємченко В. П., Новіцька М. П., Недбайло О. М., Ткаченко М. В. Експериментальні дослідження теплового режиму приміщення при використанні опалювальних керамічних панелей. *Кераміка: наука і життя*. 2021. № 3 (52). С. 14–22. DOI: 10.26909/csl.3.2021.2.
15. Deshko V. I., Sukhodub I. O., Yatsenko O. I. Analysis of constant and intermittent heating modes using BEM and CFD simulation. *Book of abstracts V International Scientific-Technical Conference “Actual Problems of Renewable Power Engineering, Construction and Environmental Engineering”*, 3-5 June 2021. Poland. Pp. 39–41.
16. Яценко О. І. Застосування CFD-модельювання для аналізу показників ефективності роботи системи опалення. *Матеріали XIV міжнародної науково-технічної конференції «Енергетика. Екологія. Людина»*, м. Київ, 2–3 червня 2022 р. С. 81-85.
17. Deshko V., Bilous I., Sukhodub I., Yatsenko O. Evaluation of energy use for heating in residential

building under the influence of air exchange modes. *Journal of Building Engineering*, 42(2021):103020.

heating in residential building under the influence of air exchange modes. *Journal of Building Engineering*, 2021. 42(2021). 103020.

**DESHKO VALERII**

Doctor of Technical Sciences, Professor,  
Department of Heat and Alternative Power Engineering,  
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Ukraine  
<https://orcid.org/0000-0002-8218-3933>  
Scopus Author ID: 6506189670  
ResearcherID: J-6517-2017  
E-mail: [te@kpi.ua](mailto:te@kpi.ua)

**SUKHODUB IRYNA**

Candidate of Technical Sciences, Associate professor,  
Department of Heat and Alternative Power Engineering,  
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Ukraine  
<http://orcid.org/0000-0002-5895-1306>  
Scopus Author ID: 57140834000  
ResearcherID: I-9788-2017  
E-mail: [ira\\_krot@ukr.net](mailto:ira_krot@ukr.net)

**YATSENKO OLENA**

Assistant lecturer  
Department of Heat and Alternative Power Engineering,  
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Ukraine  
<https://orcid.org/0000-0002-8001-5987>  
Scopus Author ID: 57226536764  
ResearcherID: ACV-8484-2022  
E-mail: [loco-motion@ukr.net](mailto:loco-motion@ukr.net)

**DESHKO V. I., SUKHODUB I. O., YATSENKO O. I.**

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Ukraine

**STUDY OF PART EFFICIENCIES OF THE HEAT EMISSION  
SYSTEM USING ROOM CFD-MODEL**

**Purpose.** Determination of the part efficiencies of the heat emission system using CFD modeling of a typical room.

**Methods.** The data used to calculate the part efficiencies of the heat emission were obtained in accordance with the methodology presented in DSTU B A.2.2-12:2015 (methodology based on EN 15316-2-1) and CFD modeling results. The  $k-\varepsilon$  ( $k$ -epsilon) turbulence model and the S2S (surface to surface) radiation model were used for modeling.

**Results.** According to the results of numerical simulations, an analysis of the temperature distribution in the room was carried out. On the basis of the received data on the heat load of the room, the internal average volume and average radiation temperatures, as well as the temperature in the working area, the coefficients that take into account the influence of "over temperature" and specific heat losses through external enclosing structures were calculated for over-temperature of 29 K.

**Scientific novelty.** The approach to determination of coefficients that take into account the influence of over temperature and specific heat losses through external enclosing structures was proposed. Therefore, the heat losses and the part efficiencies of the heat emission system coefficients given in DSTU B A.2.2-12:2015 can be specified using CFD-modeling.

**The practical significance.** The given research results prove the feasibility of using CFD models to clarify heat losses when calculating heating system losses and, in particular, the heat-emitting component of this system. The presented results also make it possible to carry out a scientific justification of a number of values given in the tables of the standard DSTU B A.2.2-12:2015 (Annexes of the Standard EN 15316-2-1), which characterize the efficiency of the heat emission system.

**Keywords:** heat emission system; BEM; CFD; building energy modelling; Ansys Fluent.

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2022.5.3>

УДК 621.  
383.51

ТРИХЛЄБ А. С., ПАНАСЮК І. В.

Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ВІДНОВЛЕННЯ ДЕГРАДОВАНИХ СОНЯЧНИХ ПАНЕЛЕЙ

**Мета.** Дослідження процесу відновлення деградованих сонячних панелей з метою розроблення спрощених методів визначення місць деградації. Розроблення рекомендацій та обладнання для відновлення деградованих сонячних панелей.

**Методика.** Аналітичне дослідження літературних джерел, узагальнення літературних джерел, спостереження, порівняння, вимір, експеримент, матеріальне моделювання, фізичне моделювання.

**Результати.** Проаналізовано причини потенційно викликаної деградації (PID) сонячних панелей. Визначено, що PID виникає через незначні небажані струми між напівпровідником з одного боку та склом, антибліковим покриттям (ARC), рамою та кріпленням з іншого боку. Погіршення продуктивності пов'язане з міграцією іонів натрію зі скляної пластини через інкапсуляцію (зазвичай: EVA) і антиблікове покриття (ARC) до комірки. Це відбувається, коли напівпровідник у комірці набуває негативного потенціалу щодо інкапсуляції та опорної структури. Визначено фактори сприяння PID. Температура, і вологість сприяють PID, також інтенсивність ефекту залежність від розташування в рядку. Сформульовано умови уникнення або пом'якшення PID. Розглянуто обладнання для запобігання та реверсу PID. Створено стенди для відстеження зміни вольт-амперної характеристики та відновлення деградованих сонячних панелей. Розроблено метод органолептичного визначення місць деградації батарей Розроблено рекомендації, щодо відновлення сонячних панелей в польових умовах.

**Наукова новизна.** Виявлено взаємозв'язок між контактом панелей з елементами кріплення і інтенсивністю їх деградації. Встановлено, що частини панелей, які торкались конструкції кріплення, деградували сильніше інших конструкцій батареї. Ці частини шунтують інші частини елементів батареї.

**Практична значимість.** Розроблено метод органолептичного визначення місць деградації батарей Розроблено рекомендації, щодо відновлення сонячних панелей в природних умовах. Визначено що панелі, які мали підвищений потенціал відносно землі відновлювалися швидше, ніж на стенді.

**Ключові слова:** PID ефект; деградація сонячних панелей; відновлення сонячних панелей; метод органолептичного визначення місць деградації сонячних панелей.

**Вступ.** PID (Potential Induced Degradation) означає потенційно індуковану деградацію. Це важлива проблема погіршення продуктивності сонячних панелей. Деградація може досягати 30% або навіть до 80% в деяких випадках. Деградація відбувається в сонячних енергетичних системах і може бути оборотною або незворотною. Процес PID у фотоелектричному модулі може розвиватися дуже швидко та за найкоротший період вплине на продуктивність усієї фотоелектричної системи. Отже, це призводить до згубного впливу на фінансування, роботу та економіку проектів фотоелектричної системи на всіх рівнях встановлення: житловому, комерційному та комунальному.

У роботах [1–9] було виявлено фактори і розуміння механізму PID, які призводять до деградації модулів у польових умовах або під час лабораторних випробувань. У випадку стандартних комірок р-типу обговорювалися ефекти негативного потенціалу відносно землі та факторів навколишнього середовища (вологість і температура), а також параметри конструкції комірки та модуля [2, 5, 6], важлива роль відводиться іонам натрію, які накопичуються на поверхні фотоелемента [7–9]. Важливо розуміти та вирішувати проблему PID на ранніх стадіях, щоб забезпечити продуктивність фотоелектричного модуля протягом

усього терміну експлуатації системи – PID можна запобігти та відновити на рівні системи взагалі.

**Постановка проблеми.** Робота присвячена дослідженню процесу відновлення деградованих сонячних панелей з метою розроблення спрощених методів визначення місць деградації застосовуваних у лабораторії чи в польових умовах. Розробленню рекомендацій та обладнання для відновлення деградованих сонячних панелей. Створенню стенда для моніторингу процесу відновлення у лабораторних умовах.






**Результати дослідження.** У фотоелектричних системах, зазвичай сонячні панелі з'єднані послідовно для створення вихідної напруги, тоді як рами модулів заземлені з міркувань безпеки. Залежно від тип інвертора, що використовується в фотоелектричній системі, висока різниця електричного потенціалу між сонячними батареями та каркасом модуля може бути індуквана на обох кінцях рядка модулів. Різниця електричних потенціалів викликає струми витoku від каркаса модуля до сонячних елементів (або навпаки, залежно від позиції модуля в рядку), що в результаті призводить до PID деградації. Модулі, розташовані у кінці ланцюга, набувають найбільшої різниці потенціалу між модулями та корпусом, в зв'язку з чим більш схильні до деградації [2, 6, 9–11],

На основі аналітичних даних [1–11] був проведений власноручний експеримент, строком 3 місяці. Були обрані списані тонкоплівкові сонячні панелі Q.SMART UF L (рис. 1), виготовлені по технології CIGS. Експеримент був проведений з 64 панелями. Схему сонячних панелей наведено на (рис. 2).

ENGINEERED, DESIGNED AND QUALITY TESTED BY Q-CELLS SE IN GERMANY			
Q.SMART UF L 115		Q.CELLS	
<b>PERFORMANCE AT STANDARD TEST CONDITIONS*</b>			
Nominal Power (+5 W) Measurement accuracy P <sub>mpp</sub> *: ± 3 %	P <sub>mpp</sub>	[W]	115
Short circuit current	I <sub>sc</sub>	[A]	1.69
Open circuit voltage	V <sub>oc</sub>	[V]	95.1
Current at maximum power	I <sub>mpp</sub>	[A]	1.54
Voltage at maximum power	V <sub>mpp</sub>	[V]	74.7
Maximum system voltage	V <sub>sys</sub>	[V]	1000 (IEC) 600 (CSA / UL)
Weight	M	[kg]	16.5

49209 G1.3

\*STC: 1000 W/m<sup>2</sup>, 25 °C, AM 1.5 Spectrum. Data given are rated (nominal) values.

**DANGER!**  
 Risk of electric shock!  
 DO NOT connect or disconnect plug contacts while system is under load current. Refer to the Installation and Operation Manual before installing, operating or servicing this unit.

Series Fuse: 4 A

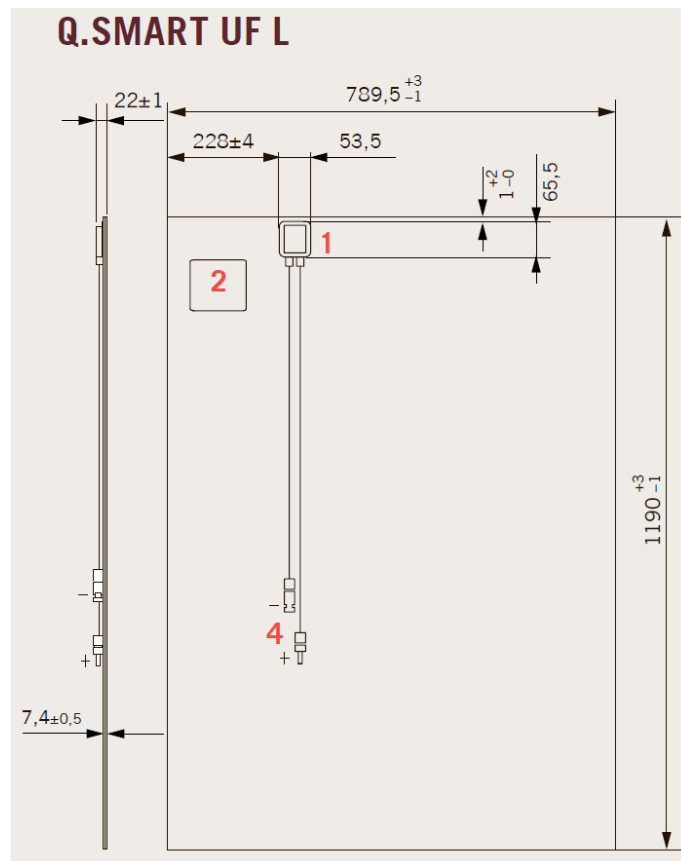
Field Wiring:  
 Copper only, 14 AWG min.  
 Insulated for 90 °C min.

Fire Rating Class C

ENGINEERED, DESIGNED, MANUFACTURED AND QUALITY TESTED BY Q-CELLS SE.  
 Made in Germany

EMAIL service@q-cells.com  
 WEB www.q-cells.com

Рис. 1. Характеристики сонячних панелей Q.SMART UF L 115



Позначки: 1 – розподільна коробка, 2 – паспортна табличка, 4 – роз'єми (+ і -)

Рис. 2. Схема сонячних панелей Q.SMART UF L 115

Для відстеження зміни вольт-амперної характеристики був побудований стенд моніторингу (рис. 3) з такими характеристиками:

- 1) напруга – 4000 В;
- 2) постійне освітлення (5 ламп розжарювання 200 Вт кожна);
- 3) постійна температура температура –  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .



Рис. 3. Стенд моніторингу

Генератор був зібраний з комплектуючих мікрохвильової печі. Магнетрон та елементи, що не використовуються в схемі були відключені. Полярність діоду була змінена, оскільки корпус мікрохвильової печі має позитивний потенціал, а вихід до магнетрона негативний. Після змін на корпусі став негативний потенціал, а в виході схеми позитивний. Також додані елементи, що обмежують струм високої напруги для дотримання техніки безпеки, а саме чотири послідовно підключених струмообмежувальних резисторів номіналом по 200 кОм на виході високовольтного генератора 4000 В. У первинний ланцюг трансформатора послідовно додано лампу розжарювання для зменшення струму підмагнічування трансформатора.

Освітлення забезпечували п'ять ламп розжарювання 200 Вт кожна та вмикалися за 2 хвилини до вимірювання. Вимірювання проводились влітку, а стенд розміщений у приміщенні, тому температура відносно стабільна ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Корпус мікрохвильової печі заземлений. Місця найбільшої деградації панелей прокесні алюмінієвим скотчем та заземлені. Вихід панелей з'єднаний разом і підключений до виходу генератора +4000 В (рис. 4).

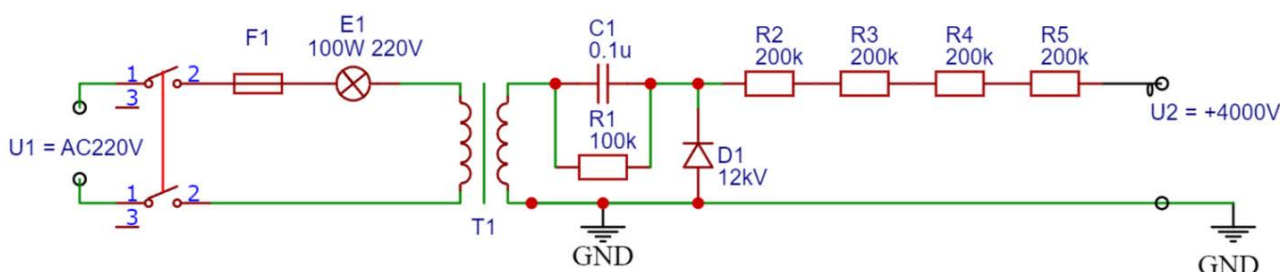


Рис. 4. Схема генератора відновлювального стенду

Дослідження проводились впродовж 3 місяців, заміри знімалися 2 рази на добу. В процесі відновлення підвищувалася напруга холостого ходу від 14 В до 22 В, струм короткого замикання залишався приблизно на одному рівні 140 мА. ВАХ вимірялась шляхом послідовного підключення виходу панелей к коміркам акумулятора. Так до відновлення, підключення більше п'яти комірок(11В) призводило до протікання струму з акумулятора до панелей та негативному ККД. При напрузі 11 В струм був 5мА до відновлення, та 140 мА після. Максимальна точка струму 85мА, при напрузі 27,6 В (рис. 5).

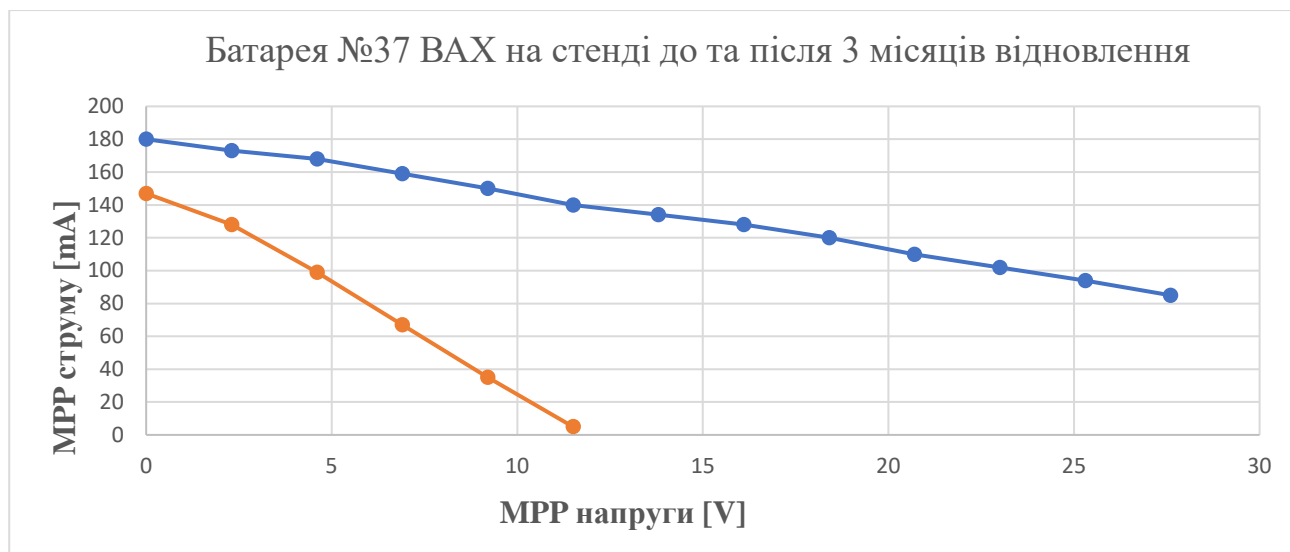


Рис. 5. Вольт-амперна характеристика 37 батареї до та після відновлення протягом 3 місяців

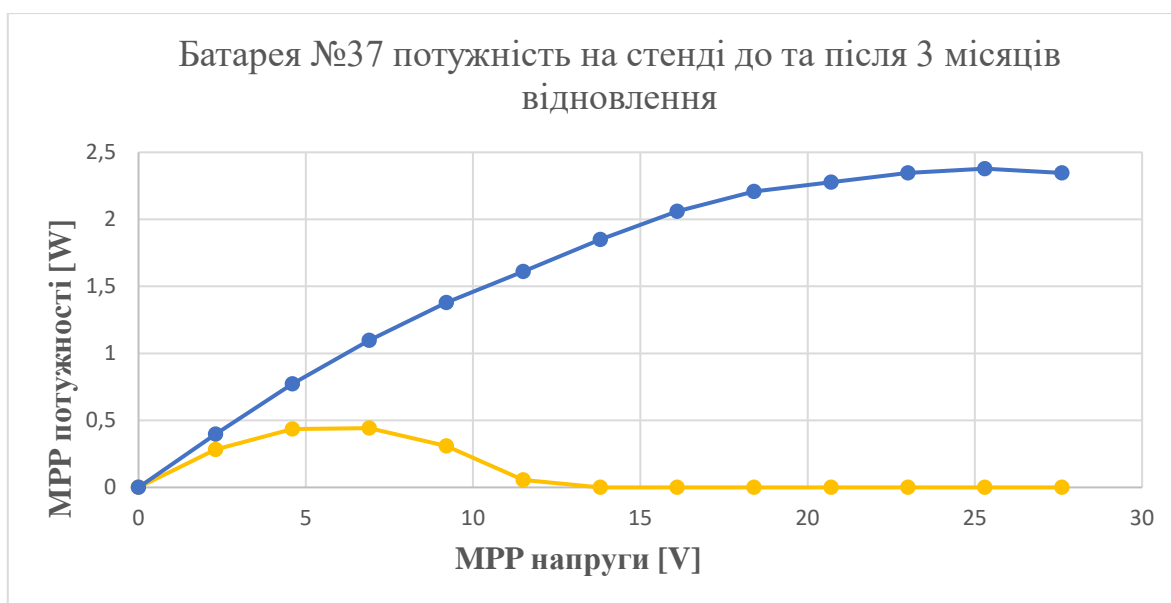


Рис. 6. Потужність 37 батареї до та після відновлення протягом 3 місяців

Максимальна точка потужності на стенді зросла з 0.44 Вт до 2.4 Вт, після 3 місяців відновлення (рис. 6).

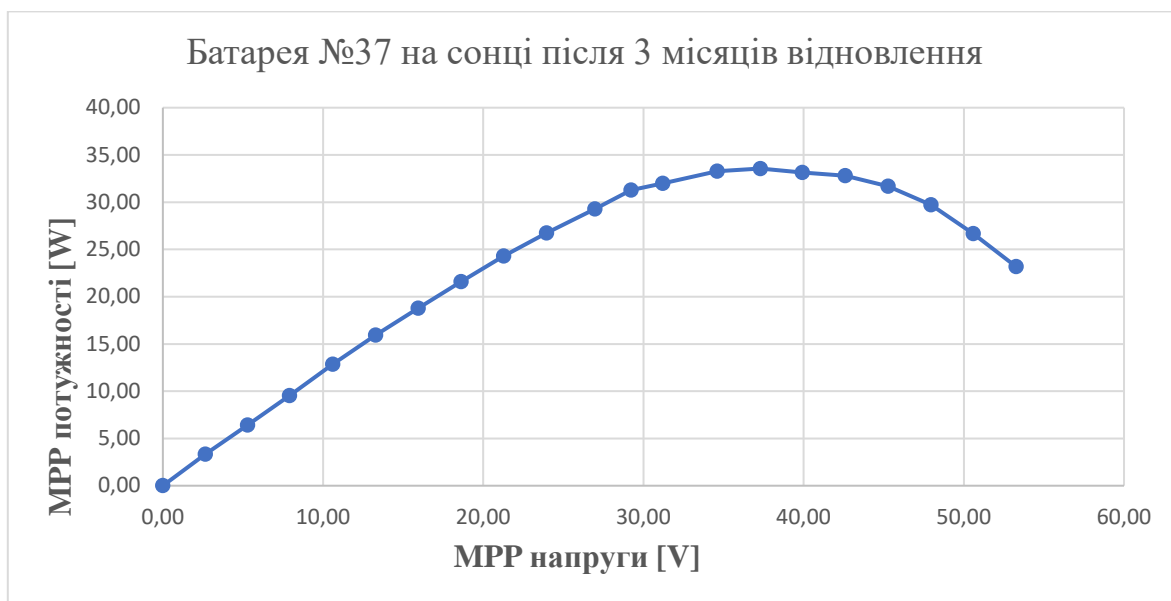


Рис. 7. Потужність 37 батареї направленої на сонце (сонячно, безхмарно 15:20 16.10.2022)

Максимальною точкою потужності є 33,5 Вт, що складає 30% від номінально заявленої.

На відміну від кремнієвих, інфрачервоне випромінювання тонко плівкових панелей не видно звичайною оптикою. Для того щоб побачити деградовані області, був проведений експеримент.

Холостий хід батареї – 92 В. Було зібрано блок живлення з вихідною напругою 100 В. Було підключено до батареї, плюс до плюсу, мінус до мінуса. Через батарею йшов струм 1700 мА. Дзеркальні фотоапарати та камери телефону не фіксували свічення батареї. Через кілька днів експериментів було помічено, що роса випарувалася на деяких ділянках поверхні

батареї, це були дзеркальні смуги, вони відповідали слідам кріплення батареї до рами, на зворотній стороні панелі. На дотик смуги були значно теплішими, ніж місця вкриті росою. Потім цей експеримент було повторено з іншими панелями, роса створювалась за допомогою розчину спирту та води. Таким чином вважаємо, що частини панелей, що торкались конструкції кріплення, деградували сильніше інших конструкцій батареї. Ці частини, ймовірно, мають омичний опір і шунтують інші частини елементів батареї.

В результаті цього експерименту розроблено метод органолептичного визначення місць деградації батарей, виготовлених за технологією CIGS за допомогою нанесення мікрокрапель водно-спиртового розчину на поверхню панелей. Лінії які гріються – це провідник, що має підвищену концентрацію іонів натрію (рис. 8).



**Рис. 8. Органолептичний метод виявлення місць деградації батарей, виготовлених за технологією CIGS**

З метою вивчення поведінки деградованих панелей у природних умовах було проведено експериментальні дослідження по їх відновленню у полі. Панелі були розложені на землі та підключені послідовно, мінус був заземлений (рис. 9).



**Рис. 9. Процес відновлення сонячних панелей у полі**

Умови були наступними:

- різна напруга на кожній панелі, оскільки підключені послідовно і заземлені. До 1500 В в останній.
- різна освітленість.
- значно різна температура протягом доби.
- раз на тиждень проводилась ротація, щоб перші панелі ставали останніми.

Напруга обмежена 1500 В, оскільки допустима напруга ізоляції проводів батареї – 1500 В. Було послідовно підключено 40 батарей в один ланцюг, напруга послідовного ланцюга 560 В у сонячний день. Робились щоденні виміри напруги, але оскільки освітленість щоразу змінювалася та її не вимірювали. то дані вимірів у цю роботу не наводяться.

Коли у сонячні дні напруга була між 1300–1500 В, то батареї з найбільшою напругою від'єднувалися від мережі, щоб не перевищити напругу ізоляції кабелів батареї. Щотижня змінювалася полярність підключення батарей, щоб батареї, підключені ближче до землі, підключалися до вищого потенціалу. Батареї відключені від ланцюга підключалися в окремі ланцюги.

В результаті проведених досліджень встановлено, що панелі, які мали підвищений потенціал відносно землі відновлювалися швидше, ніж на стенді.

#### **Висновок.**

1. Проведено експеримент по відновленню тонкоплівкових сонячних панелей, виготовлених за технологією CIGS шляхом подачі високої напруги позитивної полярності щодо землі.
2. Визначено що панелі, які мали підвищений потенціал відносно землі відновлювалися швидше в польових умовах, ніж на стенді.
3. Розроблено органолептичний метод виявлення місць деградації сонячних панелей.
4. Розроблено експериментальний стенд для моніторингу за процесом відновлення у лабораторних умовах.

#### **References**

#### **Література**

- |   |   |
|---|---|
| <ol style="list-style-type: none"><li>1. Hacke, et al. (2012). Considerations for a Standardized Test for Potential induced Degradation of Crystalline Silicon PV Modules. <i>PVMRW</i>.</li><li>2. Berghold, et al. (2010). Potential Induced Degradation of solar cells and panels. <i>25th EU PVSEC</i>.</li><li>3. Hacke, et al. (2010). Test-to-failure of crystalline silicon modules. <i>35th IEEE</i>.</li><li>4. Schütze, et al. (2011). Laboratory study of potential induced degradation of photovoltaic modules. <i>36th IEEE</i>.</li><li>5. Nagel, et al. (2011). Crystalline Si solar cells and modules featuring excellent stability against potential-induced degradation. <i>26th EU PVSEC</i>.</li><li>6. Pingel, et al. (2010). Potential Induced Degradation of Solar Cells and Panels. <i>35th IEEE</i>.</li><li>7. Koch, et al. (2011). Polarization effects and tests for crystalline silicon solar cells. <i>26th EU PVSEC</i>.</li><li>8. Hacke, et al. (2010). Characterization of Multicrystalline Silicon Modules with System Bias Voltage Applied in Damp Heat. <i>25th EU PVSEC</i>.</li></ol> | <ol style="list-style-type: none"><li>1. Hacke et al. Considerations for a Standardized Test for Potential induced Degradation of Crystalline Silicon PV Modules. <i>PVMRW</i>, 2012.</li><li>2. Berghold et al. Potential Induced Degradation of solar cells and panels. <i>25th EU PVSEC</i>, 2010.</li><li>3. Hacke et al. Test-to-failure of crystalline silicon modules. <i>35th IEEE</i>, 2010.</li><li>4. Schütze et al. Laboratory study of potential induced degradation of photovoltaic modules. <i>36th IEEE</i>, 2011.</li><li>5. Nagel et al. Crystalline Si solar cells and modules featuring excellent stability against potential-induced degradation. <i>26th EU PVSEC</i>, 2011.</li><li>6. Pingel et al. Potential Induced Degradation of Solar Cells and Panels. <i>35th IEEE</i>, 2010.</li><li>7. Koch et al. Polarization effects and tests for crystalline silicon solar cells. <i>26th EU PVSEC</i>, 2011.</li><li>8. Hacke et al. Characterization of Multicrystalline Silicon Modules with System Bias Voltage Applied in Damp Heat. <i>25th EU PVSEC</i>, 2010.</li></ol> |
|---|---|

9. Bauer, et al. (2012). On the mechanism of potential-induced degradation in crystalline silicon solar cells. *PSSR*.
10. Swanson, et al. (2005). The Surface Polarization Effect in high-efficiency Silicon Solar Cells. *15th IEEE*.
11. Hacke, et al. (2012). Testing and Analysis for Lifetime Prediction of Crystalline Silicon PV Modules Undergoing Degradation by System Voltage Stress. *38th IEEE*.
9. Bauer et al. On the mechanism of potential-induced degradation in crystalline silicon solar cells. *PSSR*, 2012.
10. Swanson et al. The Surface Polarization Effect in high-efficiency Silicon Solar Cells. *15th IEEE*, 2005.
11. Hacke et al. Testing and Analysis for Lifetime Prediction of Crystalline Silicon PV Modules Undergoing Degradation by System Voltage Stress. *38th IEEE*, 2012.

**TRYKHLIEB ANDRII**

Student, Department of Department of Computer Engineering and Electromechanics of the Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine  
E-mail: [jiepontuq@gmail.com](mailto:jiepontuq@gmail.com)

**PANASIUK IGOR**

Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Computer Engineering and Electromechanics of the Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine  
Scopus Author ID: 56672850100  
Researcher ID: D-4255-2017  
<https://orcid.org/0000-0001-6671-4266>  
E-mail: [panasjuk.i@knuud.edu.ua](mailto:panasjuk.i@knuud.edu.ua)

**TRYKHLIEB A. S., PANASIUK I. V.**

*Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine*

**RESEARCH OF THE PROCESS OF RESTORATION OF DEGRADED SOLAR PANELS**

**Purpose.** Study of the recovery process of degraded solar panels to develop simplified methods for determining the location of degradation. Development of recommendations and equipment for the restoration of degraded solar panels.

**Methodology.** Analytical study of literary sources, generalization of literary sources, observation, comparison, measurement, experiment, material modeling, physical modeling

**Findings.** The causes of potentially induced degradation (PID) of solar panels are analyzed. It is determined that PID occurs due to small unwanted currents between the semiconductor on one side and the glass, anti-reflective coating (ARC), frame and mount on the other side. The degradation in performance is due to the migration of sodium ions from the glass plate through the encapsulation (usually EVA) and anti-reflective coating (ARC) into the cell. This occurs when the semiconductor in the cell takes on a negative potential with respect to the encapsulation and support structure. PID contributing factors are identified. Temperature and humidity contribute to PID, and the intensity of the effect increases depending on the position in the row. Conditions for avoiding or mitigating PID are formulated. The equipment for PID prevention and reversal is considered. Benches have been created to track the change in the current-voltage characteristic and restore degraded solar panels. A method for organoleptic determination of battery degradation sites has been developed. Recommendations for the restoration of solar panels in the field have been developed.

**Originality.** The relationship between the contact of panels with fasteners and the intensity of their degradation was revealed. It was found that the parts of the panels that touched the fastening structure degraded more than other battery structures. These parts shunt other parts of the battery cells.

**Practical value.** A method for organoleptic determination of battery degradation sites has been developed. Recommendations for the restoration of solar panels in natural conditions have been developed. It was determined that the panels, which had an increased potential relative to the ground, recovered faster than on the stand. Keywords: PID effect, degradation of solar panels, restoration of solar panels, method of organoleptic determination of degradation sites of solar panels.

**Keywords:** PID effect; degradation of solar panels; restoration of solar panels; method of organoleptic determination of degradation sites of solar panels.

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2022.5.4>

УДК 544.47

КИСЛОВА О. В.

Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

## ОСОБЛИВОСТІ ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ НАНОКАТАЛІЗАТОРІВ

**Мета.** Узагальнити інформацію про особливості будови та властивості нанокаталізаторів, принцип їх дії, ефективність, специфічність, переваги застосування та перспективні напрямки розвитку.

**Методика.** Аналіз літературних даних щодо залежності властивостей нанокаталізаторів від їх просторової розмірності, впливу особливостей структури на ефективність нанокаталізу, перспектив розвитку.

**Результати.** Нанокаталізатори характеризуються сукупністю специфічних фізичних та хімічних властивостей, які обумовлені суттєвим зростанням їх питомої поверхні внаслідок зменшення розмірів часточок, зміною кристалічної структури та будови електронних рівнів. Механізм дії нанокаталізаторів відрізняється від дії класичних каталізаторів. На ефективність каталізу значно впливає розмір наночастинок та їх взаємодія з носієм. Активні центри нанокаталізаторів мають неоднорідну поверхню та ненасичені валентні зв'язки, які сприяють легкому протіканню електронного або протонного обміну. Широкого застосування набувають нанокаталізаторні матеріали на основі нанокластерів металів та модифікованих поліелектролітів, вуглецевих матеріалів, цеолітів, які стабілізують структуру нанооб'єктів та збільшують їх каталітичну активність.

**Наукова новизна.** Аналіз літературних даних показав, що ефективність дії нанокаталізаторів залежить від просторової розмірності нанооб'єктів, наявності дефектів у їх структурі. Створення композитних наноматеріалів дозволяє стабілізувати наночастинок каталізаторів, зберегти їх унікальні властивості та технологічно модифікувати організацію каталітичних процесів.

**Практична значимість.** Нанокаталітичні системи дають можливість реалізовувати хіміко-технологічні процеси з більшою ефективністю, меншими енерговитратами та за вищими екологічними вимогами. Сучасні методи одержання нанокаталізаторів з оптимальними структурними та розмірними характеристиками сприяють підвищенню їх активності, селективності, зниженню собівартості.

**Ключові слова:** нанокаталітичні системи; просторова розмірність; поверхневі атоми; композитні наноматеріали.

**Вступ.** Каталізатори відіграють значну роль в оптимізації технологічних процесів, оскільки сприяють підвищенню ефективності умов їх проведення, знижують собівартість продукції. Сучасний етап розробки нових каталізаторів полягає в застосуванні нанооб'єктів, які характеризуються значною зміною фізичних та хімічних властивостей, наявністю значної частки поверхневих атомів, підвищеною реакційною здатністю [1, 2].

Дослідження каталітичної дії дрібнодисперсних частинок, зокрема благородних металів, розпочалось ще в середині минулого століття. Проте особливий інтерес до нанокаталізаторів з'явився після досліджень Nagata та його колег, які показали, що на відміну від звичайного золота окиснення киснем карбон(II) оксиду в присутності наночастинок золота розміром менше 5 нм протікає навіть при температурі до  $-70^{\circ}\text{C}$  [3].

Суттєва відмінність нанокаталізу пов'язана зі значним зростанням питомої поверхні каталізатора внаслідок зменшення розміру реакційноздатних частинок, зміною будови електронних рівнів, комплексом специфічних властивостей (теплових, магнітних, оптичних, адсорбційних, електрохімічних). Причиною виникнення таких розмірних ефектів є сумірність розмірів наночастинок з радіусом дії міжатомних сил. Комплексом зазначених специфічних властивостей володіють також композитні матеріали, до складу яких входять окремі ізольовані наночастинок [4].

Практичне застосування знайшли нанокластери перехідних металів, які закріплені на матриці органічної або неорганічної природи. Зокрема, каталізатори, що містять нанокластери Cu, Pd, Ni, Fe, Co використовуються у нафтохімічній промисловості в процесах гідрування, ізомеризації; наноструктури благородних металів – в електроніці для виробництва провідних покриттів; Pt, Pd – для відновлення кисню в паливних елементах; Al – для створення нового покоління сенсорної та конструкційної кераміки, сорбентів; Co, Ni в складі композитного каталізатора з TiO<sub>2</sub> – для видалення сірки з нафтопродуктів, синтезу органічних сполук [5, 6]. Мікропористі цеоліти застосовуються для селективного органічного синтезу (зокрема реакцій ізомеризації) [7], а різні типи нановуглецевих каталізаторів ефективні для окиснення сульфідів і тіолів, алкілування аренів, фотокаталітичного виробництва водню з води, перетворення CO<sub>2</sub> на метанол та інших [8].

**Постановка завдання.** Систематизувати дані щодо структурних та функціональних особливостей нанокаталізаторів, їх ефективності, чутливості, селективності, способів стабілізації, перспектив розвитку, переваг композитних каталітичних систем нового покоління на основі вуглецевісних, модифікованих полімерних та інших наноматеріалів.

**Результати дослідження.** Ефективні каталізатори характеризуються сукупністю наступних властивостей:

- 1) високою активністю (здатність збільшувати швидкість реакції);
- 2) селективністю;
- 3) стійкістю (термін його придатності);
- 4) здатністю до регенерації.

Особливістю нанорозмірних частинок, що впливає на їх фізичні та хімічні властивості, є зростання відносної частки поверхневих атомів. Відомо, що чим меншою є кількість атомів, що утворюють наночастинку, тим більший відсоток атомів у її складі розташований на поверхні. Розраховано, що у наночастинок діаметром 3 нм приблизно 50% всіх атомів належать поверхневому шару. Такі атоми або молекули оточені меншою кількістю сусідів, мають вільні ненасичені зв'язки та інші координаційні числа, симетрію локального оточення, характер взаємодії порівняно з атомами, розташованими в об'ємі речовини. В результаті зв'язки між поверхневими і підповерхневими атомами (або молекулами) стають слабкішими [9, 10].

При переході від макроскопічного тіла до кластерів нанорозмірних частинок у валентній зоні та в зоні провідності з'являються дискретні рівні, відстань між якими визначається розміром частинок. Це викликає збільшення реакційної здатності речовин, а також зміну їх властивостей, насамперед магнітних та електричних, зумовлених поведінкою електронів [4]. Оскільки розміри та просторова будова істотно впливає на фізичні та хімічні властивості нанооб'єктів, важливою є класифікація за їх просторовою розмірністю, яку наведено в табл. 1.

Зі зміною ступеня дисперсності частинок каталізатора до нанорозмірного діапазону загальна швидкість реакції зростає внаслідок значного збільшення площі реакційної поверхні. Проте при зменшенні розміру наночастинок нижче деякого значення суттєво знижується каталітична активність у розрахунку на одиницю поверхні, що обумовлює в результаті екстремальну залежність каталітичної активності матеріалу від розміру наночастинок [11]. В роботі Т. Імаока та інших показано, що в реакції відновлення кисню, яка грає важливу роль в перетворенні енергії в паливних елементах, каталітичну дію виявляють нанокластери благородних металів (Pt, Pd, Rh), кожний з яких має певну кількість атомів (від 12 до 20) та характеризуються оптимальною температурою [12]. Висока каталітична активність нанокластерів родію, що складалась з 20 атомів, була виявлена при дослідженні U. Heiz з колегами реакції окиснення карбон (II) оксиду при температурі 350 К, тоді як кластери з 8

атомів виявляли мінімальну каталітичну активність і реакція протікала з вищою енергією активації [13].

Таблиця 1

**Характеристика нанокаталізаторів відповідно до просторової розмірності**

Тип нано-каталізатору	Просторова розмірність	Приклади
Нанодисперсні матеріали (до 10 нм)	0 D-вимірні (квазінуль-вимірні)	Нанопорошки, нанокристали, квантові точки: кераміка, метали (Au, Ag, Cu, Pt, Pd, Fe, Ni, Co та ін.), сплави на їх основі. Таким об'єктам властиве квантування, тобто розрив неперервності властивостей, що типово для структур атомно-молекулярного рівня.
Наноструктуровані матеріали (10–100 нм)	1 D-вимірні квазіодно-вимірні	Металеві нанодропи, нанострижні, одно- та багатостінні вуглецеві або полімерні нанотрубки, нанострічки, нановолокна. Їх довжина значно перевищує діаметр. Це наноструктури вуглецю, металів (Cu, Au, Ag, Ni, Pb), оксидів (TiO <sub>2</sub> , ZnO, SiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), нітридів (BN, AlN, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ).
Плівкові наноструктуровані матеріали	2 D-вимірні квазідво-вимірні	Надтонкі моно- та мультишарові наноплівки, наномембрани. Наноплівки органічної природи виявляють оптичні, електричні, оптоелектричні, механічні та хімічні властивості. Такі плівки можна порівняно легко модифікувати специфічними функціональними групами та змінити їх властивості.
Об'ємні наноструктуровані матеріали	3 D-вимірні квазітри-вимірні	Багатошарові структури, нанокластери, нанопористі матеріали. Вони характеризуються великою гнучкістю і легко змінюють форму під впливом зовнішніх факторів (тиск, температура, освітлення, розчинник).

Реакції фотокаталітичного розкладу води на нанострижнях CdS в присутності нанокластерів платини з кількістю атомів від 8 до 68 досліджено в роботі F. Schweinberger з'ясовано, що максимальне виділення водню спостерігалось у присутності кластера Pt<sub>46</sub> [14].

Отже, розмір кластера та його електронна структура визначають каталітичну активність. Взаємодія атомних кластерів з поверхнею носія здатні перешкоджати їх агрегації. Для стабілізації нанокластерів металів їх наносять на твердий носій (наприклад, тонку плівку оксидів MgO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, вуглецевих та полімерних матеріалів). Товщина плівки та її структура, а також геометрія нанокластера на носії значно впливають на властивості каталізатора. Найбільш активними є кластери, які розташовані поблизу точкових дефектів плівки [4, 15]. Тому каталітичну активність можна збільшити, контролюючи не лише розмір кластера, але і його взаємодію з носієм.

Зокрема, в роботі T. Kawawaki та колег досліджено видалення лігандів із захищених 2-фенілетантіолатом металевих нанокластерів золота Au<sub>25</sub> з одночасним запобіганням їх агрегації. Показано, що процес десорбції ліганду складається з дисоціації ліганду на поверхні металевих нанокластерів, адсорбції утворених сполук на носії та наступній їх десорбції, а також визначено оптимальні температури, при яких відбувалися ці процеси [16]. Результатом роботи є створення високоактивного та стабільного фотокаталізатора в процесі розщеплення води.

Відомо, що активність різних кристалографічних площин металів може суттєво відрізнятись. Найбільшу каталітичну активність мають кристалографічні площини з невеликими індексами, які характеризуються покращеними умовами адсорбції. Активні центри нанокаталізаторів можна розглядати як групи атомів, які мають слабкі зв'язки з

поверхнею. Наявність у них ненасичених валентних зв'язків сприяє легкому протіканню електронного або протонного обміну [4, 10].

Для створення сучасних каталітичних систем широко використовуються вуглецеві наноматеріали, які мають переважно  $sp^2$  – тип гібридизації: нанотрубки, нановолокна та фулерени, вуглець-вуглецеві композиційні матеріали. Серед їх переваг слід зазначити наступні: більша активність, високі значення сумарного об'єму пор та питомої площі поверхні, можливість контролю за розподілом пор за розмірами в процесі синтезу та простота вилучення активних компонентів з відпрацьованих каталізаторів шляхом спалювання вуглецевої матриці, відносна хімічна інертність поверхні, що значно зменшує перебіг побічних реакцій, відповідність екологічним вимогам, можливість їх багаторазового використання без істотної втрати активності. Формування структури композитних вуглецевих матеріалів залежить від умов синтезу. Це відкриває можливість варіювати структуру вуглецевих матеріалів в широкому діапазоні шляхом зміни співвідношення атомів Карбону, що знаходяться в різних гібридних станах, та отримати сполуки з необхідними властивостями. В роботі А. Dasgupta та колег показано, що вуглецеві носії істотно відрізняються від носіїв на основі оксидів природою та кількістю функціональних груп на поверхні, термічною стабільністю. Ці відмінності впливають на характер взаємодії активного компонента та носія, доступність поверхні носія при обробці, дисперсність активних компонентів та визначають унікальність вуглецевмісних каталізаторів [17].

L. Zhang та співавтори проаналізували механізми збільшення каталітичної активності для різних типів нановуглецевих матеріалів (вуглецевих нанотрубок, матеріалів на основі графену та 3D-пористих нановуглеців) шляхом введення кільцевих структур, дефектів, легування гетероатомами, іммобілізації окремих атомів металу або окиснення поверхні. Перспективною стратегією є розробка тривимірної морфології пористого вуглецю з великою кількістю доступних активних центрів для транспорту/дифузії речовин [8].

Головною особливістю нових каталітичних систем є те, що і вуглецевмісний носій, і нанесений на його поверхню метал, складаються з частинок нанорозмірного діапазону. Так, дослідження проведені Т.А. Hansu та колегами показали, що каталізатори на основі вуглецевих нанотрубок та наночастинок металів Pt, Pd, Ni виявили високу активність у процесах селективного гідрування та гідроочищення [18]. Проте відсутність потужного промислового виробництва вуглецевих наноматеріалів стримує розвиток їх широкого застосування.

Для стабілізації наночастинок металів та модифікації їх оточення застосовують також поліелектроліти з різними зарядами. Використання полімерних матриць (наприклад, з поліетиленгліколю, полівінілпіролідону та поліакрилонітрилу) як носіїв у каталізі дозволяє контролювати процеси формування частинок за рахунок наявності нанорозмірних порожнин високого ступеня дисперсності. В роботі А. Saha та колег [19] показано, що для синтезу нанокаталізаторів на основі наночастинок металів, стабілізованих у міцелах амфіфільних блок-співполімерів, необхідно, щоб один із блоків містив функціональні групи ( $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$ ), здатні реагувати зі сполуками металів з утворенням комплексу або солі. Вибір відновника також безпосередньо впливає на каталітичну активність і селективність нанокаталізатора. М. Vengatesan та V. Mittal [20] дослідили, що використання лігандів ( $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-Cl$ ,  $-SH$ ,  $-COOH$ ) для модифікації поверхні нерозчинних поліелектролітів може змінити мікрооточення навколо поверхні металевих наночастинок та призводить до покращення міжфазного перенесення електронів та стабілізації проміжних сполук.

Іншим типовим прикладом високоселективних каталізаторів є мікропористі кристалічні алюмосилікати (цеоліти) – змішані оксиди алюмінію, кремнію та лужних або лужноземельних металів, які можуть містити кристалізаційну воду. Для цих сполук описано S. Abdo та S. Wilson [7] технології спрямованого синтезу з заданими нанометровими

розмірами каналів та порожнин. У них можуть розміщуватися йони або нейтральні молекули та протікати хімічні реакції. Такі катализатори є особливо перспективними для селективного синтезу органічних сполук-ізомерів з визначеною просторовою будовою, яка структурно відповідає розмірам та конфігурації каналів цеоліту. Так, в роботі E. Gallego та інших [21] досліджено реакцію ізомеризації етилбензолу в ксилол за участю синтезованих селективних цеолітів як катализаторів.

Цеоліти також використовують як тверді носії в складі композитних матеріалів. D. Xu та співавтори [22] вивчали активність катализаторів на основі цеолітів з впорядкованими мезопорами, всередині каркасу яких іммобілізовано наночастинки перехідних металів. Спостерігалась підвищена активність таких катализаторів в реакціях органічного синтезу порівнянно з іншими наноматеріалами-носіями (оксиди металів, вуглецеві та полімерні матеріали). Цеоліти, що містять нанорозмірні порошки металів (нікель, кобальт) володіють біфункціональними властивостями: за участю кислотних центрів цеоліту йдуть реакції крекінгу, ізомеризації, ароматизації, а активні центри, що містять катіони модифікуючих металів, сприяють інтенсифікації реакцій перенесення Гідрогену.

L. Liu та його колеги [23] розробили нову стратегію високотемпературної окисно-відновної генерації окремих атомів і кластерів Pt та їх стабілізації під час трансформації двовимірного цеоліту в трьохвимірний, які виявляють селективні каталітичні властивості, обумовлені розміром пор, в реакціях гідрування і дегідрування алкенів.

**Висновок.** Пошук нових каталітичних систем, що дозволяють реалізовувати хіміко-технологічні процеси з більшою ефективністю, селективністю, меншими енерговитратами та за вищими екологічними вимогами, є нагальним завданням. Останнім часом значну увагу приділено створенню нових гетерогенних катализаторів на основі унікальних електронно-геометричних структур малих металевих нанокластерів. Основні завдання полягають в розробці нанокompозитних матеріалів, які утримують наночастинки металів від агрегації, втрати їх унікальних властивостей, а також модифікують організацію каталітичних процесів. Для створення таких нанокompозитів широко застосовуються матеріали неорганічного (вуглецеві матеріали, цеоліти) та органічного (модифіковані полімерні матеріали) походження.

Сучасні методи синтезу дають можливість отримувати носії з заданими нанометровими розмірами каналів та порожнин, у яких можуть розміщуватися йони або нейтральні молекули та протікати селективні хімічні реакції. Оскільки активність катализаторів за участю наночастинок металів можна збільшити, контролюючи не тільки розмір кластерів, але й взаємодію між нанокластерами та носієм, тому перспективним напрямком є впровадження нових методів одержання катализаторів з оптимальними структурними та розмірними характеристиками з метою підвищення їх активності, селективності та довгострокової стабільної роботи.

## References

1. Astruc, D. (2020). Introduction: Nanoparticles in Catalysis. *Chem. Rev.*, 120, 2: 461–463. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00696
2. Wang, A., Li, J., Zhao, T. (2018). Heterogeneous Single Atom Catalysis. *Nat. Rev. Chem.*, 2: 65–81. DOI: 10.1038/s41570-018-0010-1.
3. Haruta, M., Kobatashi, T., Sano, H., Yamada, N. (1987). Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C. *Chem. Lett.*, 16: 405–408.

## Література

1. Astruc D. Introduction: Nanoparticles in Catalysis. *Chem. Rev.* 2020. 120 (2). P. 461–463. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00696.
2. Wang A., Li J., Zhao T. Heterogeneous Single Atom Catalysis. *Nat. Rev. Chem.* 2018. No. 2. P. 65–81. DOI: 10.1038/s41570-018-0010-1.
3. Haruta M., Kobatashi T., Sano H., Yamada N. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C. *Chem. Lett.* 1987. No. 16. P. 405–408.

4. Daniel, M.-C., Astruc, D. (2004). Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.*, 104: 293–346.
5. Sápi, A., Rajkumar, T., Kiss, J. et al. (2021). Metallic Nanoparticles in Heterogeneous Catalysis. *Catal. Lett.*, 151: 2153–2175. DOI: 10.1007/s10562-020-03477-5.
6. Qiao, B., Wang, A., Yang, X., Allard, L. F., Zheng, J., Cui, Y., Liu, J., Li, J., Zhang, T. (2011). Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt1/FeO<sub>x</sub>. *Nat. Chem.*, 3: 634–641. DOI: 10.1038/nchem.1095.
7. Abdo, S. F., Wilson, S. T. (2017). Zeolites in Industrial Catalysis. *Zeolites in Catalysis: Properties and Applications. Royal Society of Chemistry: UK*, Ch. 9: 310–350.
8. Zhang, L., Shi, Y., Wang, Y., Shiju, N. (2020). Nanocarbon Catalysts: Recent Understanding Regarding the Active Sites. *Adv. Sci.*, 7(5): 1–14. DOI: 10.1002/advs.201902126.
9. Liu, L., Corma, A. (2018). Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.*, 118: 4981–5079. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00776.
10. Kwangjin, A., Somorjai, G. A. (2012). Size and Shape Control of Metal Nanoparticles for Reaction Selectivity in Catalysis. *ChemCatChem. Special Issue: Synthesis of Nanocatalysts*, 4 (10): 1512–1524. DOI: [10.1002/cctc.201200229](https://doi.org/10.1002/cctc.201200229).
11. Watanabe, Y. (2014). Atomically Precise Cluster Catalysis Towards Quantum Controlled Catalysts. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 15(6): 2–13. DOI: [10.1088/1468-6996/15/6/063501](https://doi.org/10.1088/1468-6996/15/6/063501).
12. Imaoka, T., Kitazawa, H., Chun, W.-J., Yamamoto, K. (2015). Finding the Most Catalytically Active Platinum Clusters with Low Atomicity. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 54: 9810–9815. DOI: 10.1002/anie.201504473.
13. Heiz, U., Sanchez, A., Abbet, S., Schneider, W. (2000). Tuning the oxidation of carbon monoxide using nanoassembled model catalysts. *Chem. Phys.*, 262: 189–200.
14. Schweinberger, F. et al. (2013). Cluster size effects in the photocatalytic hydrogen evolution reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 135(36): 13262–13265. doi/10.1021/ja406070q.
4. Daniel M.-C., Astruc D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104. P. 293–346.
5. Sápi A., Rajkumar T., Kiss J. et al. Metallic Nanoparticles in Heterogeneous Catalysis. *Catal. Lett.* 2021. Vol. 151. P. 2153–2175. DOI: 10.1007/s10562-020-03477-5.
6. Qiao B., Wang A., Yang X., Allard L. F., Zheng J., Cui Y., Liu J., Li J., Zhang T. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt1/FeO<sub>x</sub>. *Nat. Chem.* 2011. Vol. 3. P. 634–641. DOI: 10.1038/nchem.1095.
7. Abdo S. F., Wilson S. T. Zeolites in Industrial Catalysis. *Zeolites in Catalysis: Properties and Applications. Royal Society of Chemistry: UK*. 2017. Ch. 9. P. 310–350.
8. Zhang L., Shi Y., Wang Y., Shiju N. Nanocarbon Catalysts: Recent Understanding Regarding the Active Sites. *Adv. Sci.* 2020. Vol. 7(5). P. 1–14. DOI: 10.1002/advs.201902126.
9. Liu L., Corma A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* 2018. Vol. 118, P. 4981–5079. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00776.
10. Kwangjin A., Somorjai G. A. Size and Shape Control of Metal Nanoparticles for Reaction Selectivity in Catalysis. *ChemCatChem. Special Issue: Synthesis of Nanocatalysts*. 2012. Vol. 4 (10). P. 1512–1524. DOI: [10.1002/cctc.201200229](https://doi.org/10.1002/cctc.201200229).
11. Watanabe Y. Atomically Precise Cluster Catalysis Towards Quantum Controlled Catalysts. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2014. 15(6). P. 2–13 DOI: [10.1088/1468-6996/15/6/063501](https://doi.org/10.1088/1468-6996/15/6/063501).
12. Imaoka T., Kitazawa H., Chun W.-J., Yamamoto K. Finding the Most Catalytically Active Platinum Clusters with Low Atomicity. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2015. Vol. 54. P. 9810–9815. DOI: 10.1002/anie.201504473.
13. Heiz U., Sanchez A., Abbet S., Schneider W. Tuning the oxidation of carbon monoxide using nanoassembled model catalysts. *Chem. Phys.* 2000. Vol. 262. P. 189–200.
14. Schweinberger F. et al. Cluster size effects in the photocatalytic hydrogen evolution reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 2013. 135(36). P. 13262–13265. doi/10.1021/ja406070q.

15. Habibpour, V., Wang, Z., Palmer, R., Heiz, U. (2011). Size-selected Metal Clusters: New Models for Catalysis with Atomic Precision. *J. of Applied Sciences*, 11: 1164–1170. DOI: 10.3923/jas.2011.1164.1170.
16. Kawawaki, T., Kataoka, Y., Hirata, M. et al. (2021). Creation of high-performance heterogeneous photocatalysts by controlling ligand desorption and particle size of gold nanocluster. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 60 (39): 21340–21350. DOI: 10.1002/anie.202104911.
17. Dasgupta, A., Rajukumar, L. P., Rotella, C., Lei, Y., Terrones, M. (2017). Covalent three-dimensional networks of graphene and carbon nanotubes: synthesis and environmental applications. *Nano Today*, 12: 116–135.
18. Hansu, T., Caglar, A., Khan, A., Kivrak, H. (2022). Nano Carbon-Based Carbon Catalysts: Types, Preparation, and Characterization. In: Jawaid, M., Khan, A. (eds), *Carbon Composite Catalysts*. Singapore. P. 41–55.
19. Saha, A., Deb, M., Mahilang, M., Kurrey, R., Sinha, S. (2020). Polymeric resins as nano-catalysts. *J. Indian Chem. Soc.*, 97(9b): 1442–1454.
20. Vengatesan, M., Mittal, V. (2015). Surface Modification of Nanomaterials for Application in Polymer Nanocomposites. *Materials Science*. P. 1–27. DOI: [10.1002/9783527670260.CH1](https://doi.org/10.1002/9783527670260.CH1).
21. Gallego, E., Portilla, M., Paris, C. et al. (2017). “Ab Initio” Synthesis of Zeolites for Preestablished Catalytic Reactions. *Science*, 355: 1051–1054.
22. Xu, D., Lv, H., Liu, B. (2018). Encapsulation of Metal Nanoparticle Catalysts Within Mesoporous Zeolites and Their Enhanced Catalytic Performances: *Front. Chem.*, 6: 1–13. DOI:10.3389/fchem.2018.00550.
23. Liu, L., Díaz, U., Arenal, R. et al. (2017). Generation of subnanometric platinum with high stability during transformation of a 2D zeolite into 3D. *Nat. Mater.*, 16: 132–138. DOI: 10.1038/nmat4757.
15. Habibpour V., Wang Z., Palmer R., Heiz U. Size-selected Metal Clusters: New Models for Catalysis with Atomic Precision. *J. of Applied Sciences*. 2011. Vol. 11. P. 1164–1170. DOI: 10.3923/jas.2011.1164.1170.
16. Kawawaki T., Kataoka Y., Hirata M. et al. Creation of high-performance heterogeneous photocatalysts by controlling ligand desorption and particle size of gold nanocluster. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2021. 60 (39). P. 21340–21350. DOI: 10.1002/anie.202104911.
17. Dasgupta A., Rajukumar L. P., Rotella C., Lei Y., Terrones M. Covalent three-dimensional networks of graphene and carbon nanotubes: synthesis and environmental applications. *Nano Today*. 2017. 12. P. 116–135.
18. Hansu T. A., Caglar A., Khan A., Kivrak H. Nano Carbon-Based Carbon Catalysts: Types, Preparation, and Characterization. In: Jawaid, M., Khan, A. (eds), *Carbon Composite Catalysts*. Singapore, 2022. P. 41–55.
19. Saha A., Deb M., Mahilang M., Kurrey R., Sinha S. Polymeric resins as nano-catalysts. *J. Indian Chem. Soc.* 2020. Vol. 97(9b). P. 1442–1454.
20. Vengatesan M., Mittal V. Surface Modification of Nanomaterials for Application in Polymer Nanocomposites. *Materials Science*, 2015. P. 1–27. DOI: [10.1002/9783527670260.CH1](https://doi.org/10.1002/9783527670260.CH1).
21. Gallego E., Portilla M., Paris C. et al. “Ab Initio” Synthesis of Zeolites for Preestablished Catalytic Reactions. *Science*. 2017. Vol. 355. P. 1051–1054.
22. Xu D., Lv H., Liu B. Encapsulation of Metal Nanoparticle Catalysts Within Mesoporous Zeolites and Their Enhanced Catalytic Performances: *Front. Chem.* 2018. 6. P. 1–13. DOI: 10.3389/fchem.2018.00550.
23. Liu L., Díaz U., Arenal R. et al. Generation of subnanometric platinum with high stability during transformation of a 2D zeolite into 3D. *Nat. Mater.* 2017. 16. P. 132–138. DOI: [10.1038/nmat4757](https://doi.org/10.1038/nmat4757).

**KYSLOVA OLHA**

Candidate of Biological Sciences, Associate Professor,  
Department of Chemistry and Electrochemical Energy,  
Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

<http://orcid.org/0000-0002-0223-1860>

Scopus Author ID:22034723000

E-mail: [kievkislova@gmail.com](mailto:kievkislova@gmail.com)

**KYSLOVA O. V.**

*Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine*

### **FEATURES AND PROSPECTS FOR THE NANOCATALYSTS DEVELOPMENT**

**Purpose.** Summarize information about the structural features and properties of nanocatalysts, the principle of their action, efficiency, specificity, advantages of application and promising areas of development.

**Methodology.** Analysis of literature data about the dependence of the nanoobjects catalytic properties on their spatial dimension, the influence of structural features on the nanocatalysis efficiency, development prospects.

**Findings.** Nanocatalysts are characterized by a combination of specific physical and chemical properties due to a significant increase in the specific surface due to a particle size decrease, a change in the crystal structure and electronic levels structure. The mechanism of nanocatalysts action differs from classical catalysts action. The efficiency of catalysis is significantly affected by the size of nanoparticles and their interaction with the support. Nanocomposite materials based on metal nanoclusters and modified polyelectrolytes, carbon materials and zeolites, which stabilize the nanoobjects structure and increase their catalytic activity, are widely used.

**Originality.** Literature data analysis have shown that the efficiency of nanocatalysts depends on the spatial dimension of nanoobjects and defects in their structure. The creation of composite nanomaterials stabilizes catalyst nanoparticles, preserves their unique properties and technologically modifies the organization of catalytic processes.

**Practical value.** Nanocatalytic systems make it possible to implement chemical-technological processes with greater efficiency and lower energy consumption in accordance with environmental requirements. Modern methods for obtaining nanocatalysts with optimal structural and dimensional characteristics contribute to an increase in their activity, selectivity and cost reduction.

**Keywords:** nanocatalytic systems; spatial dimension; surface atoms; composite nanomaterials.

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2022.5.5>

УДК 544.726+  
544.35+546.831+  
66.081.6+543.54+  
544.72

<sup>1</sup>КУДЕЛКО К. О., <sup>1</sup>РОЖДЕСТВЕНСЬКА Л. М.,  
<sup>2</sup>ВЕРБИЦЬКА А. А., <sup>2</sup>БОРИСЕНКО Ю. В., <sup>2</sup>БАРСУКОВ В. З.

<sup>1</sup> Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН  
України, Київ, Україна

<sup>2</sup> Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

## МІКРОФІЛЬТРАЦІЙНІ МЕМБРАНИ, МОДИФІКОВАНІ ГІДРАТОВАНИМ ДІОКСИДОМ ЦИРКОНІЮ, ЯКИЙ МІСТИТЬ ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТОЧКИ

**Мета дослідження:** Встановлення впливу модифікаторів – гідратованого діоксиду цирконію та його композиту із вуглецевими наноточками – на розділову здатність полімерних мембран (перенос іонів та закономірності фільтрування води і розчинів білків) для подальшого використання мембран із найкращими властивостями у процесах концентрування білкових компонентів із рідин біогенного походження.

**Методи дослідження:** Сканувальна електронна мікроскопія (дослідження морфології мембран), гравіметричний (визначення вмісту  $ZrO_2$  у полімері), кондуктометрія (вміст солі у водних розчинах), потенціометрія (вимірювання мембранного потенціалу), спектрофотометричний (концентрація білку у пермеаті).

**Результати:** Мікрофільтраційні мембрани (полівініліденфторидну та поліамідну) модифіковано гідратованим діоксидом цирконію, а також його композитом із вуглецевими наноточками, розмір яких становить 8–12 нм. Тестування мембран при фільтруванні води показало, що найменший гідродинамічний опір, який становить  $(0.48\text{--}3.77)\times 10^{12} \text{ м}^{-1}$  виявляють полівініліденфторидні мембрани – як вихідна, так і модифіковані. При фільтруванні розчину бичачого сироваткового альбуміну показало, що найбільшою стійкістю до органічних забруднювачів та найвищою розділовою здатністю характеризується мембрана, модифікована композитом: при цьому затримується 100% білку. Цю мембрану використано для одержання білкового концентрату молочної сироватки. При цьому утворення осаду відбувається на її зовнішній поверхні.

Для ідентифікації вуглецевих наноточок в інкорпорованому композиті запропоновано непрямий метод, який передбачає вимірювання мембранного потенціалу та вивчення дифузії солі (1,1-зарядного електроліту). Розраховано коефіцієнти дифузії іонів. У випадку полівініліденфторидних матеріалів, що містять одно- та двокомпонентний модифікатори, ці значення становлять відповідно  $7\times 10^{-12}$  та  $6\times 10^{-13} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$  для іонів  $Na^+$ . Отже, вуглецева складова зменшує коефіцієнти дифузії на порядок.

**Висновки:** Введення до пор мікрофільтраційних мембран двокомпонентного модифікатору, що містить вуглецеві наноточки, дозволяє покращити затримуючу здатність мембран та підвищити їх стійкість до органічних забруднювачів. Мембрани можуть бути використані для переробки рідин біогенного походження.

**Ключові слова:** мікрофільтраційні мембрани; гідратований діоксид цирконію; вуглецеві наноточки; продуктивність мембран; молочна сироватка; баромембранна фільтрація.

**Вступ.** Гідратовані оксиди багатовалентних металів використовуються як іоніти для видалення з води токсичних неорганічних катіонів та аніонів [1–3]. Наночастинки оксидів, введені до іонообмінних смол, збільшують їх обмінну ємність та пришвидшують іонний обмін [4–6]. У випадку модифікування полімерних [7, 8] та керамічних [9, 10] мембран, які призначені для електромембранного розділення, оксидні модифікатори надають електрохімічно інертним матеріалам зарядової селективності [9, 10] або підсилюють її у випадку іонпровідних мембран [7, 8].

Полімерні мембрани, які містять неорганічні іоніти, у порівнянні з немодифікованими характеризуються покращеною розділовою здатністю та стійкістю до забруднень органічними речовинами і мікроорганізмами [11, 12]. Точка нульового заряду оксидних модифікаторів знаходиться переважно у нейтральному середовищі [13, 14]: у лужних розчинах відбувається

сорбція катіонів, а у кислих – аніонів. Тому розділові властивості мембран дуже залежать від рН.

Для покращення затримуючої здатності полімерних мембран у широкому інтервалі рН розчину і надання їм стійкості до забруднень органічними речовинами та біотою, як модифікатори використовують новітні вуглецеві наноматеріали, зокрема окислений графен, який покращує гідрофільність полімерів [15, 16]. Для закріплення у полімері його осаджують у вигляді композитів із неорганічними іонами [15]: такі композити використовують також і як сорбенти [7, 17, 18]. Раніше було розроблено спосіб модифікування ультрафільтраційних полімерних мембран композитами гідратований діоксид цирконію – оксид графену [19]. Як полімерні матриці більш привабливими є мікрофільтраційні мембрани, оскільки вони є більш дешевшими у порівнянні з ультрафільтраційними. Бажаною також є заміна окисленого графену на більш дешевий та доступний матеріал, такий як вуглецеві квантові точки. Метою роботи є встановлення впливу модифікаторів – гідратованого діоксиду цирконію та його композиту із вуглецевими наноточками – на розділову здатність полімерних мембран. Задачі роботи включають дослідження морфології мембран, закономірностей переносу іонів та фільтрування води і розчинів біогенного походження для використання мембран із найкращими властивостями у процесах концентрування білків.

**Методи і матеріали.** Використовували мікрофільтраційні мембрани: Міфіл 0.2 (Інститут фізико-органічної хімії НАН Білорусі), далі МФ, та Suez Sera PVDF MF: JX (Sterlitech, США), далі МТ. Мембрана МФ являла собою волокнисту поліетерову підкладку, на яку було нанесено затримуючий шар ароматичного поліаміду. Мембрану МТ було вироблено з полівініліденфториду. Товщина мембран становила 0.1 (МФ) та 0.2 (МТ) мм.

Вуглецеві наноточки отримано згідно [20] нагріванням розчину лимонної кислоти та етилендіаміну у герметичному реакторі при 200° С. Розчин наноточок додавали до золю нерозчинних гідроксокомплексів цирконію, отриманого у відповідності з [19]. Отриманий колоїдний розчин наносили на фільтруючу поверхню мембрани, яку розміщували в ексикаторі над концентрованим аміаком. Через 2 доби мембрану видаляли з ексикатора, промивали і сушили при 25° С. Таким чином отримували мембрану, яка містила композит гідратований діоксид цирконію – вуглецева складова, тобто двокомпонентним модифікатором. Для порівняння досліджували також мембрани, модифіковані лише діоксидом цирконію [19].

Отримані мембрани досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопу JEOL JSM-6060 LV (JEOL Ltd., Японія). Для визначення вмісту неорганічного іоніту мембрани спалювали при 1000°С та визначали вміст зневодненого ZrO<sub>2</sub>. Мембранний потенціал вимірювали двома хлорсрібними електродами, які розташовували по обидві сторони мембрани у двокамерній комірці, площа мембрани становила 16 см<sup>2</sup> (4см x 4см). Вимірювання здійснювали за допомогою цифрового мультиметра XDM 1041 (Owon, КНР). Концентрація розчинів NaCl (I та II) становила 0.1 М (I) та 0.0001–0.05 М (II) у першій серії експериментів. У другій серії співвідношення концентрацій розчинів становило 2, а концентрацію більш розбавленого розчину варіювали у межах 0.0001–0.01 М.

При вивченні дифузії NaCl концентрація розчину в одному відділенні становила 0.1 М, а друге було заповнено деіонізованою водою. Вміст солі у розчині, який утворювався, визначали за допомогою кондуктометру HI 9932 (Hanna Instrument, Німеччина).

Для тестування мембран використовували фільтрувальну систему [15], проте робоча площа мембрани становила 16 см<sup>2</sup> (2см x 8см). Мембрану попередньо опресовували у деіонізованій воді при 1 атм, потім фільтрували деіонізовану воду при 0.5–2 атм. Фільтрування розчину бичачого сироваткового альбуміну (1 г/л) здійснювали при 1 атм. Для досліджень використовували також молочну сироватку (ТОВ "Пирятинський сирзавод") із загальним солевмістом 7 г/л. Попередньо сироватку знежирювали при пропусканні через пористий тканий фільтр та пастеризували при 90° С. Кінцевими продуктами були білковий концентрат та пермеат. Білок у пермеаті визначали спектрофотометричним методом, а іони жорсткості –

титруванням Трилоном Б [19]. Пермеат підкислювали HCl до pH 2 і використовували отриманий розчин для промивання мембранної системи.

**Результати дослідження.** Як було встановлено у [20], форма вуглецевих наноточок є близькою до круглої, а їх розмір – 8–12 нм. У світло-жовтому золі нерозчинних гідроксокомплексів цирконію із вуглецевою добавкою спостерігається характерний конус Тіндаля (рис. 1а). При ультрафіолетовому опромінюванні колоїдного розчину спостерігається зелене люмінесцентне світіння, яке спричинено саме вуглецевою складовою (рис. 1б).

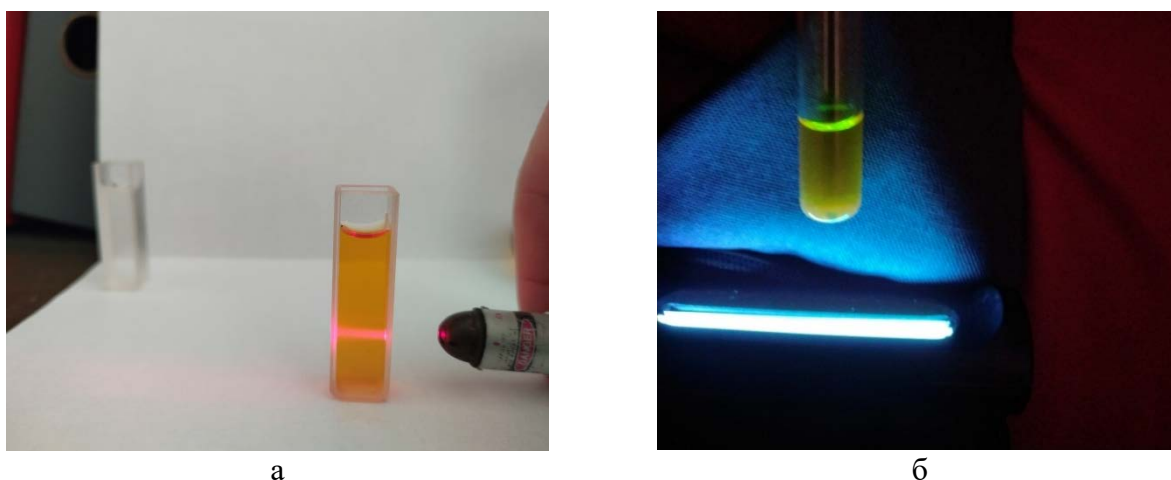


Рис. 1. Конус Тіндаля у золі нерозчинних комплексів цирконію, що містить вуглецеві наноточки (а), люмінесцентне світіння колоїдного розчину в ультрафіолеті (б)

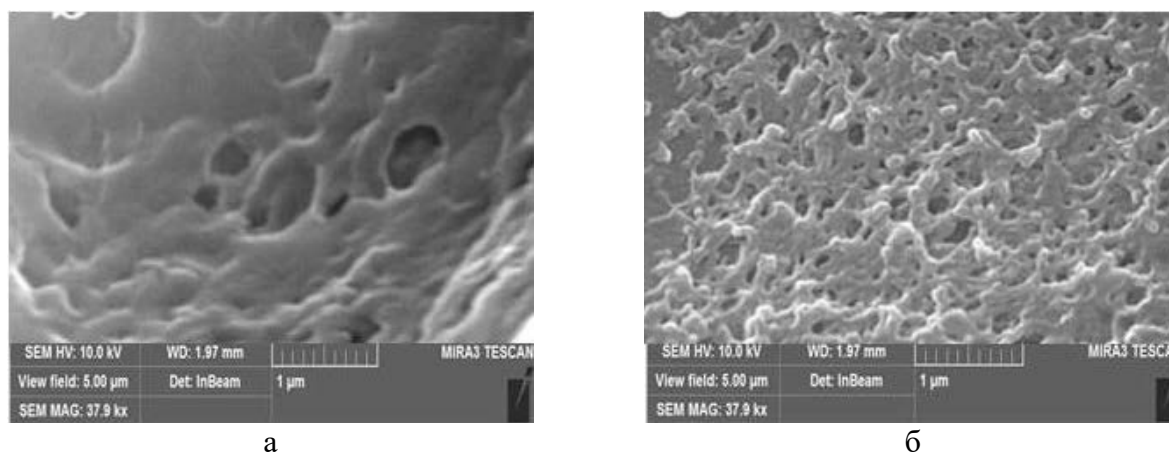
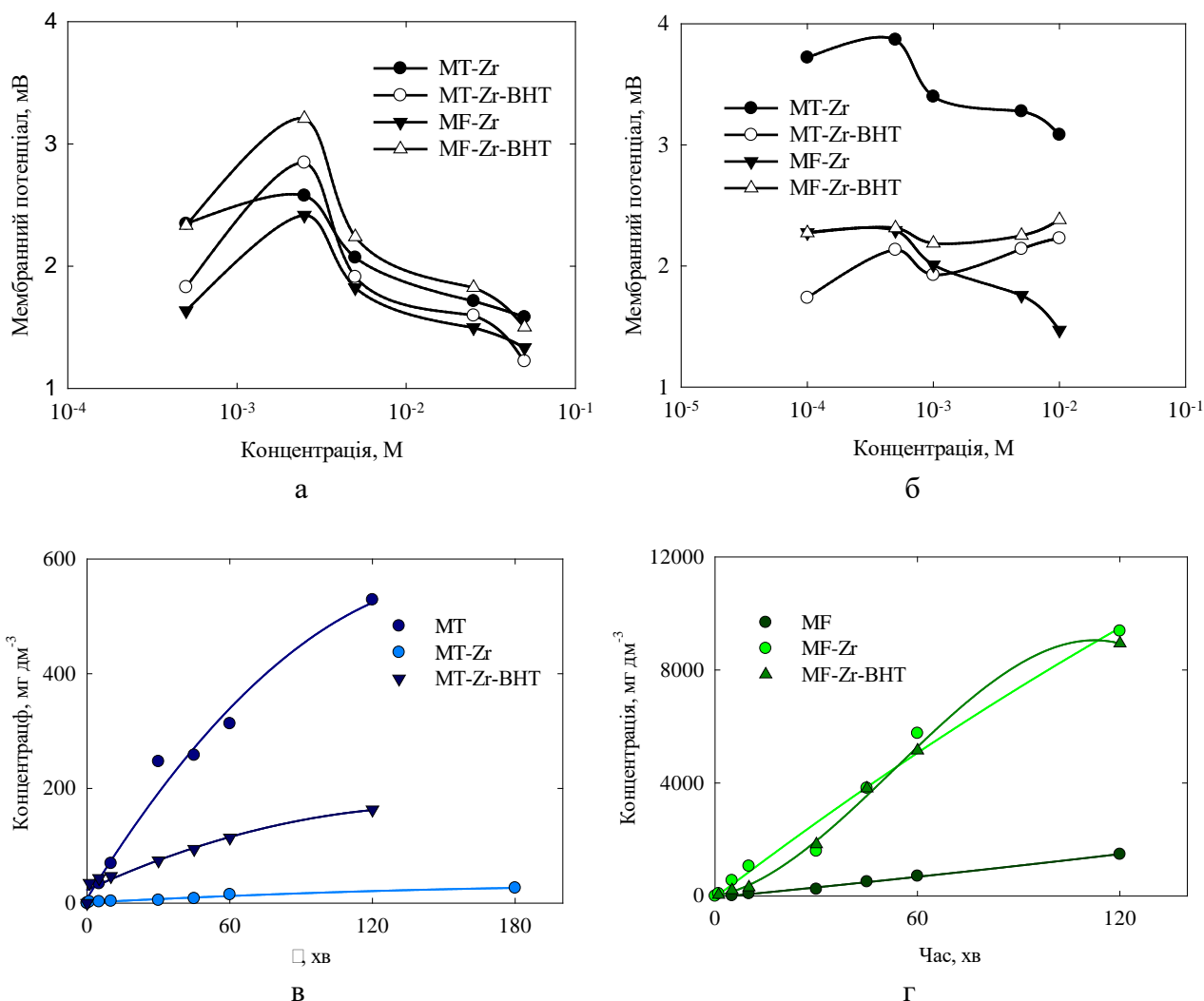


Рис. 2. Мікрофотографії активного шару мембрани МФ: немодифікованої (а) та модифікованої гідратованим діоксидом цирконію (б)

Наявність модифікатору у порах впливає на перенос іонів через мембрани. При проведенні потенціометричних досліджень модифікованих мембран встановлено наявність мембранного потенціалу ( $E_m$ ), який зберігає сталі значення протягом тривалого часу. Для вихідних матеріалів мембранний потенціал не виявлено. Отримані результати свідчать про електрохімічну активність полімер-неорганічних мембран.

При варіюванні вмісту солі тільки в одному розчині, криві  $E_m-C$  (тут  $C$  – концентрація) демонструють максимум в області низьких концентрацій (рис. 3а). Наявність максимуму зумовлена впливом конкуруючих факторів: збільшенням товщини дифузійної складової подвійного електричного шару при зменшенні концентрації та зниженням вмісту іонів у цьому шарі.

Більш адекватну інформацію щодо електрохімічної поведінки мембран отримують при співвідношенні концентрацій розчинів 2, коли доннановські потенціали по обидві сторони мембрани є скомпенсованими, і мембранний потенціал відповідає дифузійному (рис. 3б). Для мембран, модифікованих лише гідратованим діоксидом цирконію, на залежностях  $E_m-C$  також спостерігається максимум. Для мембран, що містять також і вуглецеву складову, значення мембранного потенціалу змінюються не настільки значно у широкому діапазоні концентрацій.



Легенда: Zr відповідає гідратованому діоксиду цирконію, а BHT – вуглецевим наноточкам.

Рис. 3. Залежності: мембранного потенціалу ( $E_m$ ) від вмісту NaCl ( $C$ , M) у менш концентрованому розчині, представлені у напівлогарифмічних координатах (а, б), загального солевмісту в розчині з приймаючої сторони мембран від часу діалізу ( $\tau$ , хв) (в, г). Співвідношення концентрацій розчинів становило: 10–1000 (а) та 2 (б)

Мембрани містять амфотерний модифікатор – гідратований діоксид цирконію, поверхня якого у нейтральній області містить в еквівалентній кількості як позитивно ( $\equiv Zr-OH_2^+$ ), так негативно заряджені ( $\equiv Zr-O^-$ ) функціональні групи (точка нульового заряду) [13, 14]. Таким чином, амфотерні мембрани спроможні пропускати як катіони, так і аніони. У цьому випадку мембранний потенціал визначається зі співвідношення Планка [29]:

$$E_M = \frac{RT}{F} \frac{(u_{Cl} - u_{Na})}{(u_{Cl} + u_{Na})} \ln \frac{a_1}{a_2}, \quad (1)$$

де  $R$  – універсальна газова стала;

$T$  – температура;

$F$  – стала Фарадея;

$a$  – активність розчинів;

$u$  – рухливість іонів, яка пов'язана із коефіцієнтом дифузії ( $D$ ) рівнянням Нернста-Ейнштейна.

Для однозарядних іонів це рівняння виглядає наступним чином:

$$u = \frac{DRT}{F}. \quad (2)$$

У розчині  $D_{Na} = 1.33 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ ,  $D_{Cl} = 2.03 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ . Оскільки мембранний потенціал визначали у нейтральному середовищі (область точки нульового заряду неорганічного іоніту), можна передбачити, що у зразках, які не містять вуглецевої складової, концентрація іонів  $Cl^-$  та  $Na^+$  є еквівалентною. Коефіцієнти дифузії 1,1-зарядного електроліту розраховуються з відомого рівняння:

$$D_{NaCl} = \frac{2D_{Na}D_{Cl}}{D_{Na} + D_{Cl}}. \quad (3)$$

У розчині ця величина становить  $1.61 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ .

Коефіцієнти дифузії солі у мембранах можуть бути визначені експериментально. Рис. 3в та 3г ілюструють залежність концентрації  $NaCl$  у розчині, який утворюється з приймаючої сторони мембрани при дифузії солі з 0.1 М розчину до деіонізованої води. Потік солі ( $N$ , моль  $\text{м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ) розраховано як  $(dn/d\tau)/A$ , де  $n$  – вміст солі в об'ємі розчину (моль),  $\tau$  – час (с),  $A$  – площа мембрани ( $\text{м}^2$ ). В свою чергу, коефіцієнт дифузії визначається на підставі рівняння:

$$N = \frac{D_{NaCl}(C'_0 - C''_0)}{l}, \quad (4)$$

де  $C'_0$  та  $C''_0$  – концентрація солі у гідродинамічно нерухомих шарах розчину по обидві сторони мембрани,  $l$  – її товщина. Важливим є потік при  $\tau \rightarrow 0$  ( $C''_0 = 0$ ), оскільки надалі змінюються величини  $C'_0$  та  $C''_0$ , а також виникає мембранний потенціал, який є додатковим чинником, що впливає на потік іонів.

Як видно з табл. 1, однокомпонентний модифікатор зменшує коефіцієнт дифузії солі. Введення до модифікатору вуглецевої складової призводить до подальшого зменшення цієї величини. При переході від немодифікованої мембрани МТ до зразків, які містять одно- та двокомпонентний модифікатор, коефіцієнт дифузії знижується на один та два порядки відповідно. У випадку мембрани МФ зниження відбувається в межах одного порядку.

Оцінімо тепер коефіцієнти дифузії іонів. Враховуючи формулу (2), вираз (1) можна записати як:

$$b = \frac{D_{Cl} - D_{Na}}{D_{Cl} + D_{Na}}, \quad (5)$$

де  $b = FE_M / [RT \ln(a_1/a_2)]$ . Вирішимо систему рівнянь (3) та (5) з двома невідомими. В результаті отримуємо:

$$D_{Cl} = \frac{D_{Na}(1+b)}{1-b}, \quad (6)$$

$$D_{Na} = \frac{D_{NaCl}}{1+b}. \quad (7)$$

Ефективні значення мембранного потенціалу у широкому інтервалі концентрацій розчину ( $a_1/a_2=2$ ), а також розраховані значення коефіцієнтів дифузії наведено у таблиці. Співвідношення коефіцієнтів дифузії іонів  $Cl^-$  та  $Na^+$  є меншим, ніж у розчині, де це значення досягає 1.53. Таким чином, у нейтральному середовищі у модифікованих мембран більш вираженими є катіонообмінні властивості, про що свідчать і позитивні значення мембранних потенціалів (див. рис. 3а, б). Дійсно, негативний заряд поверхні забезпечується гідроксильними групами гідратованого діоксиду цирконію та карбоксильними – вуглецевої складової, а також самих полімерних матриць (у меншій мірі). Зменшення рухливості іонів у модифікованих мембранах у порівнянні з вихідними зумовлено не тільки розмірним (заповнення пор модифікатором), але й зарядовим ефектом.

Таблиця 1

**Електротранспортні та фільтраційні характеристики мембран  
 (їх маркування відповідає підпису рис. 3)**

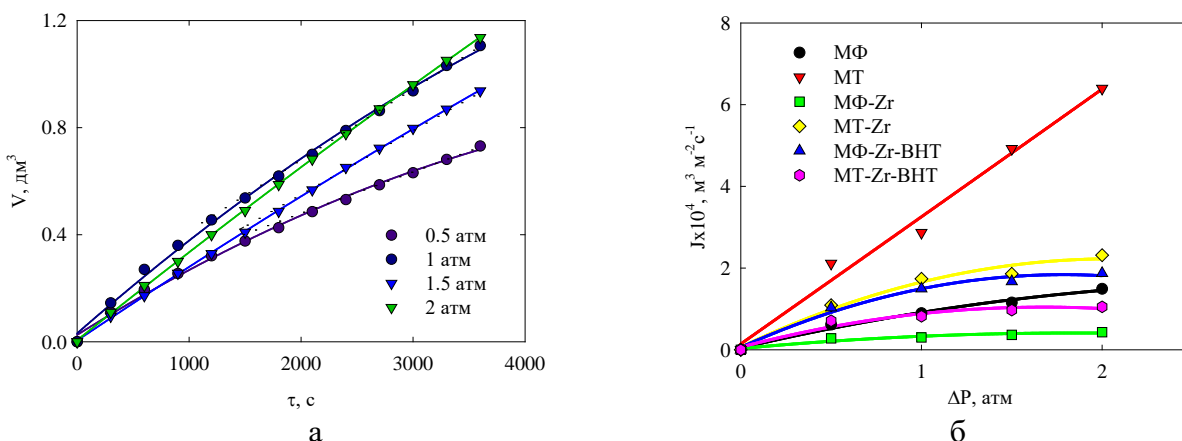
Параметр	МТ	МТ-Zr	МТ-Zr-ВНТ	МФ	МФ-Zr	МФ-Zr-ВНТ
$D_{NaCl}, \text{м}^2\text{с}^{-1}$	$5.9 \times 10^{-11}$	$8.3 \times 10^{-12}$	$6.7 \times 10^{-13}$	$9.9 \times 10^{-11}$	$6.8 \times 10^{-11}$	$2.5 \times 10^{-11}$
$E_M, \text{В}$	–	0.0035	0.0020	–	0.0020	0.0023
$D_{Na}, \text{м}^2\text{с}^{-1}$	–	$7.0 \times 10^{-12}$	$6.0 \times 10^{-13}$	–	$6.1 \times 10^{-11}$	$2.2 \times 10^{-11}$
$D_{Cl}, \text{м}^2\text{с}^{-1}$	–	$1.0 \times 10^{-11}$	$7.5 \times 10^{-13}$	–	$7.6 \times 10^{-11}$	$2.8 \times 10^{-11}$
$D_{Cl}/D_{Na}$	–	1.43	1.25	–	1.24	1.27
$D_{Na,p}/D_{Na}$	–	190	2221	–	22	60
$D_{Cl,p}/D_{Cl}$	–	203	2706	–	27	72
$R_h, \text{м}^{-1}$ (фільтрування води)	$3.77 \times 10^{11}$	$1.48 \times 10^{12}$	$4.78 \times 10^{12}$	$1.94 \times 10^{12}$	$1.09 \times 10^{13}$	$2.08 \times 10^{13}$

Розмірний ефект впливає також і на продуктивність мембран при фільтруванні води (рис. 4). Типові криві фільтрування (залежності кумулятивного об'єму фільтрату,  $V$ , від часу фільтрації) наведені на рис. 4а. Після деякого часу мембрани ущільнюються і швидкість фільтрування стає постійною, що дає змогу визначити потік води ( $J, \text{м}^3\text{м}^2\text{с}^{-1}$ ) у широкому часовому інтервалі. Як свідчать дані рис. 4б, в інтервалі тиску ( $\Delta P, \text{Па}$ ) 0.5–2 атм, залежності  $V-\Delta P$  узгоджуються зі законом Дарсі:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_h}, \quad (8)$$

де  $\mu$  – динамічна в'язкість розчину;  
 $R_h$  – гідродинамічний опір мембрани.

Значення гідродинамічного опору наведено у таблиці. При переході від вихідної мембрани МТ до модифікованої, що містить лише неорганічний іоніт, гідродинамічний опір збільшується на порядок, введення до пор двокомпонентного модифікатора призводить до зростання цієї величини ще у 3 рази. Вірогідно, останнє спричинено осадженням агрегатів вуглецевих наноточок – це є додатковим чинником, який обумовлює зменшення розміру пор полімерної мембрани. Аналогічна закономірність спостерігається й для мембрани МФ.



Легенда: Zr відповідає гідратованому діоксиду цирконію, а BHT – вуглецевим наноточкам.

Рис. 4. Залежності: об'єму води, фільтрованої через мембрану МФ, що містить двокомпонентний модифікатор, від часу фільтрування (а) та потоку води від тиску (б)

Слід зазначити, що мембрани на основі МТ характеризуються меншим гідродинамічним опором та меншою швидкістю переносу іонів у порівнянні з мембранами МФ. Таким чином, модифікатори у МТ можуть зумовлювати затримку компонентів розчину за рахунок як розмірного, так і зарядового ефекту (цей ефект впливає на затримку лише заряджених колоїдних частинок). У випадку МФ більш визначальним є розмірний ефект.

Вплив модифікаторів на стійкість мембран до забруднень можна проілюструвати на прикладі фільтрування розчину бичачого сироваткового альбуміну, молекулярна маса якого становить 69 кДа (рис. 4а). У випадку вихідної мембрани МТ швидкість фільтрування поступово зменшується у часі, а полімер-неорганічних мембран – залишається постійною. Після 3 год. фільтрування гідродинамічний опір становить  $1.13 \times 10^{13}$  (немодифікована мембрана),  $5.76 \times 10^{12}$  (мембрана, що містить гідратований діоксид цирконію) та  $5.51 \times 10^{12}$  (мембрана, що містить гідратований діоксид цирконію та вуглецеві наноточки)  $\text{m}^{-1}$ . Варто зазначити, що у порівнянні з фільтруванням води, опір збільшується на 2 порядки (немодифікована мембрана), що обумовлено забрудненням мембрани білком. Водночас, при переході від води до розчину білку величина  $R_h$  зростає лише у 3.9 (мембрана, що містить однокомпонентний модифікатор) та 1.2 рази (мембрана, що містить двокомпонентний модифікатор), що свідчить про стійкість модифікованих мембран до забруднень. Вуглецеві наноточки підвищують цю стійкість завдяки додатковій гідрофілізації за рахунок дисоційованих карбоксильних груп. Для мембрани, що містить тільки гідратований діоксид цирконію, затримка білку становила 96 %, а у випадку мембрани, що містить двокомпонентний модифікатор – 100 %. Таким чином, вуглецева складова додатково покращує розділову здатність мембрани. Високі ступені затримки білку свідчать про те, що результатом модифікування мембрани МТ є трансформація її мікрофільтраційної здатності в ультрафільтраційну.

Мембрану, що містить двокомпонентний модифікатор, використано для фільтрування молочної сироватки, оскільки вона демонструє найменший гідродинамічний опір при перебігу фільтрування розчинів біогенного походження.

При фільтруванні протягом 8 год. гідродинамічний опір залишається незмінним – крива  $V-t$  є лінійною. Проте надалі потік пермеату зменшується. Встановлено, що затримка білкової компоненти становить 100%, а іонів  $Ca^{2+}$  та  $Mg^{2+}$  – 12–15%. Оскільки вихідна мікрофільтраційна мембрана МТ не затримує білок та іони жорсткості, можна стверджувати, що модифікування призводить до її трансформації в ультрафільтраційну.

Фільтрування тривало 11 год., після чого з поверхні мембрани видаляли осад механічним шляхом та промивали мембрану деіонізованою водою (такий спосіб очищення не передбачає видалення осаду з пор). Після цього сироватку фільтрували повторно. Співпадіння кривих  $V-t$  для обох циклів фільтрування свідчить про відтворюваність результатів з однієї сторони та про відсутність осадоутворення у порах мембрани – з іншої. Це, безумовно, обумовлено гідрофілізуючою вуглецевою добавкою.

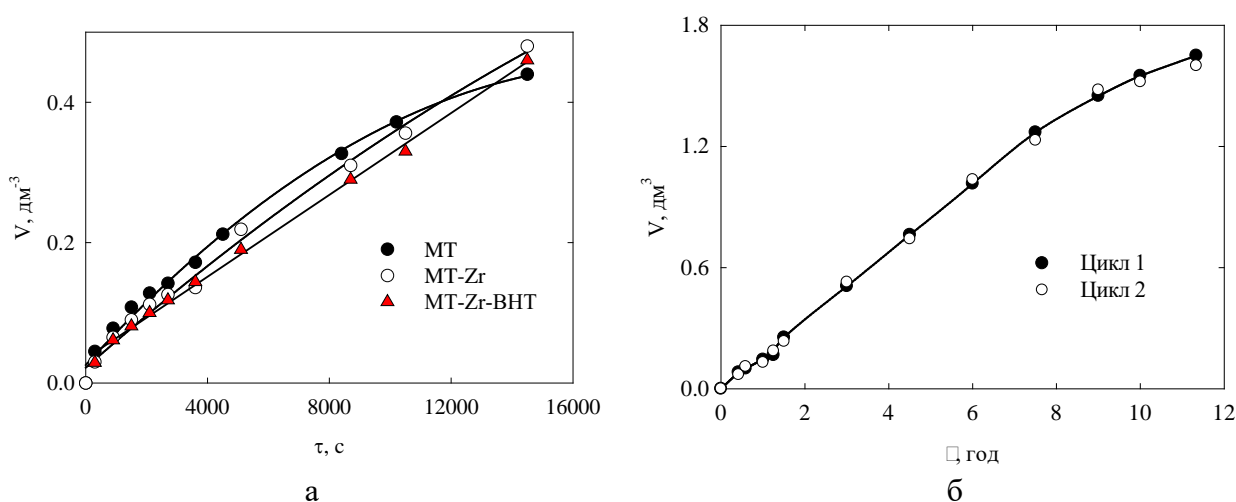


Рис. 5. Залежності об'єму пермеату від часу фільтруванні розчину білкового сироваткового альбуміну (а), молочної сироватки (б). Мембрани на основі МТ: вихідна (а), модифікована одно- (а) та двокомпонентним модифікатором (а, б)

Загальна схема переробки сироватки наведена на рис. 5. Отриманий пермеат підкислювали до рН 2 і у подальшому використовували для першого промивання мембранної установки, надалі її промивали водою до рН 7 на виході. Така процедура є необхідною для запобігання забруднень немембранних елементів. Концентрат надалі може бути використаний для виготовлення дитячого та спортивного харчування. Загальна схема переробки сироватки наведена на рис. 6.



Рис. 6. Схема переробки молочної сироватки зі застосуванням композиційних мембран

**Висновки.** Мембрани, які містять композит гідратований діоксид цирконію – вуглецеві наноточки виявляють властивості, аналогічні таким для мембран, що містять неорганічний іоніт та окислений графен, а саме покращену розділову здатність та стійкість до забруднень органічними речовинами [19]. Проте перевагою наноточок є простота отримання та екологічна чистота синтезу.

Застосування композиту, що містить вуглецеві наноточки, для модифікування полімерних мікрофільтраційних мембран дозволяє підвищити їх стійкість до забруднень органічними речовинами у порівнянні із матеріалами, які містять лише однокомпонентний модифікатор, і особливо у порівнянні з полімерними мембранами. Це надає змогу знизити витрати регенеруючих розчинів та води для промивання, оскільки осад утворюється лише на зовнішній поверхні мембран, звідки він легко може бути видалений. Також результатом зменшення об'єму агресивних реагентів для регенерації є збільшення терміну експлуатації мембран.

Запропонований нами метод дослідження модифікованих мембран, який полягає у поєднанні потенціометричних вимірювань та вивченні дифузії електроліту, дозволяє визначити коефіцієнти дифузії катіонів та аніонів у мембрані і встановити вплив модифікатора на перенос іонів. Результати, отримані зі застосуванням даного підходу, є непрямым підтвердженням інкорпорування вуглецевих наноточок до мембран спільно з гідратованим діоксином цирконію, адже вуглецева добавка знижує рухливість іонів. Іншим підтвердженням є зростання гідродинамічного опору мембран, що містять двокомпонентний модифікатор. Розроблений підхід є важливим для ідентифікації вуглецевої складової у мембранах, адже вона не може бути розпізнана фізико-хімічними методами, зважаючи на її невелику кількість.

## References

1. Pan, B., Li, Z., Zhang, Y., Xu, J., Chen, L., Dong, H. and Zhang, W. (2014). Acid and organic resistant nano-hydrated zirconium oxide (HZO)/polystyrene hybrid adsorbent for arsenic removal from water. *Chem. Eng. J.*, Vol. 248, P. 290–296.
2. Dzyazko, Y. S., Rozhdestvenskaya, L. M., Vasilyuk, S. L., Belyakov, V. N., Kabay, N., Yuksel, M., Arar, O. and Yuksel, U. (2008). Electrodeionization of Cr (VI)-containing solution. Part I: Chromium transport through granulated inorganic ion-exchanger. *Chem. Eng. Commun.*, Vol. 196, No. 1–2, P. 3–21.

## Література

1. Pan B., Li Z., Zhang Y., Xu J., Chen L., Dong H. and Zhang W. Acid and organic resistant nano-hydrated zirconium oxide (HZO)/polystyrene hybrid adsorbent for arsenic removal from water. *Chem. Eng. J.* 2014. Vol. 248. P. 290–296.
2. Dzyazko Y. S., Rozhdestvenskaya L. M., Vasilyuk S. L., Belyakov V. N., Kabay N., Yuksel M., Arar O. and Yuksel U. Electrodeionization of Cr (VI)-containing solution. Part I: Chromium transport through granulated inorganic ion-exchanger. *Chem. Eng. Commun.* 2008. Vol. 196. No. 1–2. P. 3–21.

3. Kudelko, E. O., Mal'tseva, T. V. and Belyakov, V. N. (2012). Sorption of Cr(VI) ions by oxyhydrates of  $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$  composition, where M is Zr(IV), Ti(IV), or Sn(IV). *Colloid J.*, Vol. 74, No. 3, P. 313–318.
4. Maltseva, T. V., Kolomiets, E. O., Dzyazko, Y. S. and Scherbakov, S. (2019). Composite anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals. *Appl. Nanosci.*, Vol. 9, No. 5, P. 997–1004.
5. Beaudry, J. W. and Sengupta, S. (2021). Phosphorus recovery from wastewater using pyridine-based ion-exchange resins: Role of impregnated iron oxide nanoparticles and preloaded Lewis acid ( $Cu^{2+}$ ). *J. Water Environ. Federation*, Vol. 93, No. 5, P. 774–786.
6. Kolomiyets, Y. O., Belyakov, V. N., Palchik, A. V. and Maltseva, T. V. (2016). Effect of incorporation of hydrated oxides of Sn(IV), Zr(IV) and Fe(III) in a matrix of the anion exchanger Dowex SBR-P on the sorption capacity towards the Arsenic (V) anions. *Int. J. Water Wastewater Treat.*, Vol. 2, No. 2. <http://dx.doi.org/10.16966/2381-5299.120>.
7. Myronchuk, V., Zmievskii, Y., Dzyazko, Y., Rozhdestveska, L., Zakharov, V. and Bilydukevich, A. (2019). Electrodialytic whey demineralization involving polymer-inorganic membranes, anion exchange resin and graphene-containing composite. *Acta Periodica Technologica*, No. 50, P. 163–171.
8. Zabolotskii, V. I., Protasov, K. V. and Sharafan, M. V. (2010). Sodium chloride concentration by electro dialysis with hybrid organic-inorganic ion-exchange membranes: An investigation of the process. *Russ. J. Electrochem.*, Vol. 46, No. 9, P. 979–986.
9. Dzyazko, Yu., Rozhdestveskaya, L., Zmievskii, Yu., Zakharov, V. and Myronchuk, V. (2019). Composite inorganic anion exchange membrane for electro dialytic desalination of milky whey. *Mater. Today: Proc.*, Vol. 6, No. 2, P. 250–259.
10. Mora-Gómez, J., García-Gabaldón, M., Martí-Calatayud, M.C., Mestre, S. and Pérez-Herranz, V. (2017). Anion transport through ceramic electro dialysis membranes made with hydrated cerium dioxide. *J. Amer. Cer. Soc.*, Vol. 100, No. 9, P. 4180–4189.
11. Zmievskii, Yu., Rozhdestvenska, L., Dzyazko, Yu., Kornienko, L., Myronchuk, V., Bilydukevich, A. and Ukrainetz, A. (2016). Organic-inorganic materials for baromembrane separation. *Springer Proc. Phys.*, Vol. 195, P. 675–686.
12. Shi, F., Ma, Y., Ma, J., Wang, P. and Sun, W. (2012). Preparation and characterization of PVDF/TiO<sub>2</sub> hybrid
3. Kudelko E. O., Mal'tseva T. V. and Belyakov V. N. Sorption of Cr(VI) ions by oxyhydrates of  $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$  composition, where M is Zr(IV), Ti(IV), or Sn(IV). *Colloid J.* 2012. Vol. 74. No. 3. P. 313–318.
4. Maltseva T. V., Kolomiets E. O., Dzyazko Y.S. and Scherbakov S. Composite anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals. *Appl. Nanosci.* 2019. Vol 9. No. 5. P. 997–1004.
5. Beaudry J. W. and Sengupta S. Phosphorus recovery from wastewater using pyridine-based ion-exchange resins: Role of impregnated iron oxide nanoparticles and preloaded Lewis acid ( $Cu^{2+}$ ). *J. Water Environ. Federation.* 2021. Vol. 93. No. 5. P. 774–786.
6. Kolomiyets Y. O., Belyakov V. N., Palchik A. V. and Maltseva T. V. Effect of incorporation of hydrated oxides of Sn(IV), Zr(IV) and Fe(III) in a matrix of the anion exchanger Dowex SBR-P on the sorption capacity towards the Arsenic (V) anions. *Int. J. Water Wastewater Treat.* 2016. Vol. 2. No. 2. <http://dx.doi.org/10.16966/2381-5299.120>.
7. Myronchuk V., Zmievskii Y., Dzyazko Y., Rozhdestveska L., Zakharov V. and Bilydukevich A. Electrodialytic whey demineralization involving polymer-inorganic membranes, anion exchange resin and graphene-containing composite. *Acta Periodica Technologica.* 2019. Vol. 50. P. 163–171.
8. Zabolotskii V. I., Protasov K. V. and Sharafan M. V. Sodium chloride concentration by electro dialysis with hybrid organic-inorganic ion-exchange membranes: An investigation of thee process. *Russ. J. Electrochem.* Vol. 46. No. 9. P. 979–986.
9. Dzyazko Yu., Rozhdestveskaya L., Zmievskii Yu., Zakharov V. and Myronchuk V. Composite inorganic anion exchange membrane for electro dialytic desalination of milky whey. *Mater. Today: Proc.* 2019. Vol. 7. P. 250–259.
10. Mora-Gómez J., García-Gabaldón M., Martí-Calatayud M.C., Mestre S. and Pérez-Herranz V. Anion transport through ceramic electro dialysis membranes made with hydrated cerium dioxide. *J. Amer. Cer. Soc.* 2017. Vol. 100. No. 4. P. 4180–4189.
11. Zmievskii Yu., Rozhdestvenska L., Dzyazko Yu., Kornienko L., Myronchuk V., Bilydukevich A. and Ukrainetz A. Organic-inorganic materials for baromembrane separation. *Springer Proc. Phys.* 2016. Vol. 195. P. 675–686.

- membranes with different dosage of nano-TiO<sub>2</sub>. *J. Membr. Sci.*, Vol. 389, P. 522–531.
13. Maltseva, T. V., Pal'chik, A. V., Kudelko, E. O., Vasilyuk, S. L. and Kazdobin, K. A. (2015). Impact of surface properties of hydrated compounds based on ZrO<sub>2</sub> on the value of ionic conduction. *J. Water Chem. Technol.*, Vol. 37, No. 1, P. 18–24.
14. Kosmulski, M. (2016). Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50 years after Parks' review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, Vol. 238, P. 1–61.
15. Dzyazko, Y., Rozhdestvenska, L., Kudelko, K., Ogenko, V. and Kolomiets, Y. (2021). Membranes modified with advanced carbon nanomaterials (Review). *Springer Proc. Phys.*, Vol. 263, P. 151–174.
16. Ammar, A., Al-Enizi, A. M., AlMaadeed, M. A. A. and Karim, A. (2016). Influence of graphene oxide on mechanical, morphological, barrier, and electrical properties of polymer membranes. *Arab. J. Chem.*, Vol. 9, No. 2, P. 274–286.
17. Luo, X., Wang, C., Wang, L., Deng, F., Luo, S., Tu, X. and Au, C. (2013). Nanocomposites of graphene oxide-hydrated zirconium oxide for simultaneous removal of As(III) and As(V) from water. *Chem. Eng. J.*, Vol. 220, P. 98–106.
18. Perlova, O. V., Dzyazko, Y. S., Palchik, A. V., Ivanova, I. S., Perlova, N. O., Danilov, M. O., Rusetskii, I. A., Kolbasov, G. Y. and Dzyazko, A. G. (2020). Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U(VI) compounds from water. *Appl. Nanosci.*, Vol. 10, No. 12, P. 4591–4602.
19. Rozhdestvenska, L., Kudelko, K., Ogenko, V., Palchik, O., Plisko, T., Bildyukevich, A., Zakharov, V., Zmievskii, Y. and Vishnevskii, O. (2020). Filtration membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium oxide–graphene oxide. *Springer Proc. Phys.*, Vol. 246, P. 757–771.
20. Kharkova, L., Yanko, O., Chen, D., Orysyk, S., and Ogenko, V. (2021). Synthesis and spectral characteristics of Cu(II), Ni(II) and Fe(III) nanosized complexes on the surface of carbon quantum dots. *Ukr. Chem. J.*, 2021, Vol. 87, No 9, P. 3–13 [in Ukrainian].
21. Helfferich, F. (1995). Ion Exchange. New York: Dover.
12. Shi F., Ma Y., Ma J., Wang P. and Sun W. Preparation and characterization of PVDF/TiO<sub>2</sub> hybrid membranes with different dosage of nano-TiO<sub>2</sub>. *J. Membr. Sci.* 2012. Vol. 389. P. 522–531.
13. Maltseva T. V., Pal'chik A. V., Kudelko E. O., Vasilyuk S. L. and Kazdobin K. A. Impact of surface properties of hydrated compounds based on ZrO<sub>2</sub> on the value of ionic conduction. *J. Water Chem. Technol.* 2015. Vol. 37. No. 1. P. 18–24.
14. Kosmulski M. Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50 years after Parks' review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2016. Vol. 238. P. 1–61.
15. Dzyazko Y., Rozhdestvenska L., Kudelko K., Ogenko V. and Kolomiets Y. Membranes modified with advanced carbon nanomaterials (Review). *Springer Proc. Phys.* 2021. Vol. 263. P. 151–174.
16. Ammar A., Al-Enizi A. M., AlMaadeed M. A. A. and Karim A. Influence of graphene oxide on mechanical, morphological, barrier, and electrical properties of polymer membranes. *Arab. J. Chem.* 2016. Vol. 9. No. 2. P. 274–286.
17. Luo X., Wang C., Wang L., Deng F., Luo S., Tu X. and Au C. Nanocomposites of graphene oxide-hydrated zirconium oxide for simultaneous removal of As(III) and As(V) from water. *Chem. Eng. J.* 2013. Vol. 220. P. 98–106.
18. Perlova O. V., Dzyazko Y. S., Palchik A. V., Ivanova I. S., Perlova N. O., Danilov M. O., Rusetskii I. A., Kolbasov G. Y. and Dzyazko O. G. Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U(VI) compounds from water. *Appl. Nanosci.* 2020. Vol. 10. No. 12. P. 4591–4602.
19. Rozhdestvenska L., Kudelko K., Ogenko V., Palchik O., Plisko T., Bildyukevich A., Zakharov V., Zmievskii Y. and Vishnevskii O. Filtration Membranes Containing Nanoparticles of Hydrated Zirconium Oxide–Graphene Oxide. *Springer Proc. Phys.* 2020. Vol. 246. P. 757–771.
20. Харькова Л. Б., Янко О. Г., Чен Д., Орисик С. І., Огенко В. М. Синтез та спектральні характеристики нанорозмірних комплексів Cu(II), Ni(II) та Fe(III) на поверхні вуглецевих квантових точок. *Укр. Хім. Журн.* 2021. Т. 87. № 9. Р. 3–13.
21. Helfferich F. Ion Exchange. New York: Dover, 1995.

**KUDELKO KATERYNA**

Candidate of Chemical Sciences, Research Scientist,  
Department of Phisico-Inorganic Chemistry, Laboratory  
of Sorbents and Membrane Materials and Process,  
V.I. Vernadskyy Institute of General and Inorganic  
Chemistry National Academy of Sciences  
of Ukraine, Ukraine

<https://orcid.org/0000-0002-7319-8797>

Scopus Author ID: 35194434200; 57220806442

ResearcherID: [AAG-1928-2020](https://orcid.org/0000-0002-7319-8797)

E-mail: [kathykudelko@gmail.com](mailto:kathykudelko@gmail.com)

**BORYSENKO YULIYA**

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,  
Department of Electrochemical Power  
Engineering and Chemistry  
Kyiv National University of Technologies  
and Design, Ukraine

<https://orcid.org/0000-0002-1639-0205>

Scopus Author ID: 57207989822

E-mail: [boria95@ukr.net](mailto:boria95@ukr.net)

**ROZHDESTVENSKAYA LIUDMYLA**

Candidate of Chemical Sciences, Senior Research  
Scientist, Department of Phisico-Inorganic Chemistry,  
Laboratory of Sorbents and Membrane Materials and  
Process, V.I. Vernadskyy Institute of General and  
Inorganic Chemistry National Academy of Sciences of  
Ukraine, Ukraine

<https://orcid.org/0000-0002-7543-5581>

Scopus Author ID: 6603493830

ResearcherID: [B-8521-2018](https://orcid.org/0000-0002-7543-5581)

E-mail: [ludar@ukr.net](mailto:ludar@ukr.net)

**VERBYTSKA ANASTASIA**

Maister of Department of Electrochemical Power  
Engineering and Chemistry  
Kyiv National University of Technologies  
and Design, Ukraine

E-mail: [nastiaverbitska@gmail.com](mailto:nastiaverbitska@gmail.com)

**BARSUKOV VIACHESLAV**

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of  
Department of Electrochemical Power Engineering  
and Chemistry, Kyiv National University  
of Technologies and Design, Ukraine

<https://orcid.org/0000-0002-3041-2474>

Scopus Author ID: 8590938100

ResearcherID: O-6308-2017

E-mail: [v-barsukov@i.ua](mailto:v-barsukov@i.ua)

**<sup>1</sup>KUDELKO K. O., <sup>1</sup>ROZHDESTVENSKA L. M., <sup>2</sup>VERBYTSKA A. A.,  
<sup>2</sup>BORYSENKO Yu. V., <sup>2</sup>BORSUKOV V. Z.**

<sup>1</sup> V.I. Vernadskyy Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup> Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

**MICROFILTRATION MEMBRANES MODIFIED WITH HYDRATED ZIRCONIUM  
DIOXIDE CONTAINING CARBON NANODOTS**

**Purpose:** Establishing the influence of modifiers (hydrated zirconium dioxide and its composite with carbon nanodots) on the rejecting ability of polymer membranes (ion transport and features of filtration of water and protein solutions) for the further use of membranes with the best properties in the processes of concentrating protein components from liquids of biogenic origin.

**Methods:** Scanning electron microscopy (study of the membrane morphology), gravimetric (determination of the ZrO<sub>2</sub> content in the polymer), conductometry (salt content in aqueous solutions), potentiometry (the measurements of membrane potential), spectrophotometry (protein concentration in the permeate).

**Results:** Microfiltration membranes (polyvinylidene fluoride and polyamide) were modified with hydrated zirconium dioxide, as well as its composite with carbon nanodots, the size of which is 8–12 nm. Testing during water filtration showed that polyvinylidene fluoride membranes (both original and modified ones) demonstrate the lowest hydrodynamic resistance, which is  $(0.48-3.77) \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ . When filtering a solution of bovine serum albumin occurred, it was shown that the membrane modified with a composite is characterized by the highest resistance against organic pollutants and the highest rejecting ability: 100% of the protein is retained. This membrane was used to obtain the protein concentrate of milky whey. At the same time, sediment is formed on its outer surface.

To identify carbon nanodots in the incorporated composite, an indirect method has been proposed. It involves measuring the membrane potential and studying the diffusion of salt (1,1 electrolyte). The diffusion coefficients of ions were calculated. In the case of polyvinylidene fluoride materials containing one- or two component modifiers, these values are  $7 \times 10^{-12}$  and  $6 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ c}^{-1}$  respectively for  $\text{Na}^+$  ions. Thus, the carbon constituent decreases the diffusion coefficients by an order of magnitude.

**Conclusions:** The insertion of a two-component modifier containing carbon nanodots into the pores of microfiltration membranes allows one to improve the retention capacity of the membranes and increase their resistance against organic pollutants. Membranes can be used for processing liquids of biogenic origin.

**Keywords:** microfiltration membranes; hydrated zirconium dioxide; carbon nanodots; membrane performance; milky whey; baromembrane filtration.

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2022.5.6>

УДК 678:  
620.168.3

КУРИПТЯ Я. А., СЕНИК І. В., БАРСУКОВ В. З., ХОМЕНКО В. Г.  
Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

## ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ОДНО- ТА ДВОКОМПОНЕНТНОГО ВУГЛЕЦЕВОГО НАПОВНЮВАЧА НА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ АКРИЛОВОГО ПОЛІМЕРНОГО КОМПОЗИЦІЙНОГО ПОКРИТТЯ

**Мета.** Дослідження впливу параметрів одно- та двокомпонентного вуглецевого наповнювача на електропровідність акрилового полімерного композиту у вигляді тонкого покриття.

**Методика.** Приготування зразків композитів відбувалось на швидкісному міксері занурюваного типу. Розміри та форму часточок наповнювачів, а також структуру полімерних композитів досліджували у відбитому світлі за допомогою мікроскопу МБИ-15У42. Електропровідність отриманих зразків вимірювали згідно стандартів ASTM D257-07 та ASTM F1711-96 відповідно до значень поверхневого опору зразків.

**Результати.** Визначено порогові перколяційні для композитів наповнених однокомпонентним наповнювачем – технічним вуглецем, графітом КГП-С1, вуглецевим волокном. В результаті проведених експериментів показано, що перколяційна поведінка провідності полімерних композитів, наповнених однокомпонентним наповнювачем, пов'язана з морфологією відповідного наповнювача та внутрішньою структурою, яку він утворює при взаємодії з полімером. Синтезовані полімерні композити з двокомпонентними наповнювачами КГП-С/технічний вуглець, вуглецеве волокно Т300/технічний вуглець, і різним співвідношенням вуглецевих матеріалів та загальним наповненням в композиті 50–70 об. % показали синергетичний ефект електропровідності при певному співвідношенні компонентів наповнювача.

**Наукова новизна.** Встановлено вплив співвідношення складових вуглецевого двокомпонентного наповнювача на електропровідність акрилового полімерного композиту.

**Практична значимість.** Визначено оптимальну пару вуглецевих наповнювачів, їх вміст та співвідношення двокомпонентного наповнювача в акриловому полімерному композиті. Отримані композити можуть бути використані для виготовлення електропровідного полімерного покриття.

**Ключові слова:** перколяційний поріг, вуглецевий наповнювач, двокомпонентний наповнювач, електропровідність, полімерний композит.

**Вступ.** Зазвичай, полімери це електричні ізолятори, що широко застосовуються в медицині, сільському господарстві, енергетичній галузі та електроніці, та багатьох інших сферах діяльності людини [1-4], питомий опір яких становить близько  $10^{17}$  Ом·см. Щоб надати таким полімерам електропровідних властивостей їх поєднують з струмопровідними матеріалами, такими як: технічний вуглець [5], вуглецеві волокна [6], графіт [7], металеві порошки [8]; або з іншими полімерами, які володіють власною провідністю, як поліанілін [9, 10]. Дані матеріали називають електропровідними полімерними композитами. Такі композити були отримані у другій половині 20 століття [11] зі значеннями питомих опорів між металами ( $10^{-5}$  Ом·см) та ізоляційними матеріалами ( $10^{17}$  Ом·см) [12]. Електропровідні композити знаходять своє застосування у різних галузях людської діяльності, наприклад, електронному обладнанні [13], у вирішенні важливих стратегічних питань, таких як захист від електромагнітних перешкод [14]. Останнім часом електропровідні полімерні композити використовують, як складові для сенсорних компонентів [15]. Порівняно з металами електропровідні полімерні композити мають переваги, такі як легкість формування, низька щільність, широкий діапазон електропровідності, а також стійкість до корозії [16–19].

**Постановка завдання.** Переважна більшість електропровідних полімерних композитів характеризуються перколяційною поведінкою [20, 21] наповнених дисперсними та волокнистими струмопровідними матеріалами. З різних запропонованих моделей для опису електропровідності в наповнених полімерних системах найбільш повноцінною є модель

Кіркпатріка або скейлінгового закону [22, 23]. Відповідно до неї, в об'ємі полімерного композиту в результаті заповнення полімеру (ізолятора) провідним наповнювачем (наприклад, технічним вуглецем або графітом) утворюється розгалужена мережа частинок наповнювача. При досягненні критичної об'ємної частки наповнювача, що називається порогом перколяції, з'являється провідність всередині мережі наповнювача і полімерний композит стає провідним. На величину порогу перколяції впливають форма частинок наповнювача та взаємодія між наповнювачем і полімером [24]. Вивчення впливу параметрів наповнювача на електропровідність полімерного композиту дозволяє оптимізувати склад.

**Мета роботи** – вивчення впливу параметрів одно- та двокомпонентного наповнювача на електропровідність полімерного композиту.

**Матеріали і методи дослідження.** Для виготовлення ряду полімерних композитів використовували акриловий полімер – акрилова емульсія Dispersion K 498 (Kremer Pigmente GmbH & Co. KG, Німеччина) з сухим залишком  $50 \pm 1$  %, середнім розміром часточок 0,15 мкм. Розчинником під час приготування полімерних композитів виступала дистильована вода. Як наповнювачі використовували вуглецеві матеріали різної морфології. Зокрема, технічний вуглець марки N330 (виробник Кременчуцький завод технічного вуглецю, Україна), питомою площею поверхні  $78\text{--}88 \cdot 10^3$  м<sup>2</sup>/кг, препарат колоїдний графітовий С-1 (КГП С-1) (ТУ 113-08-48-63-90, виробник Заваллівський графітовий комбінат, Україна) з вмістом вуглецю не менше 99%, відсів з середнім розміром часток 45–70 мкм, подрібнене вуглецеве волокно марки Т300 (виробник – Toray Composite Materials America, Inc., США) з діаметром волокон 6–7 мкм, вмістом вуглецю не менше 93%, довжиною волокон 100–150 мкм. Для змочування, диспергування та стабілізації наповнювача у водному розчині полімерного композиту застосовували додаткові складові: дисперсант – 40% водний розчин високомолекулярного блок-співполімеру поліакрилатів з пігментно-афінними групами марки ХYS-3600 (виробник – Yunfeng Chemical, Китай); піногасник – модифікований поліефіром полідиметилсилоксан, похідна органополісилоксану загальної формули, марки ХYS-532 (виробник – Yunfeng Chemical, Китай). Для регулювання в'язкості додавали до складу полімерного розчину – гідроксиметилцелюлозу марки М-30 000 (CAS № 9004-62-0, виробник – Shandong Welldone Environmental New Materials Co., Ltd., Китай), вміст золи не більше 5,5%, динамічна в'язкість 3.4–5 Pa·s (1% розчин, 20 °С 20 об/хв), рН- 6,0–8,5 (2% розчин, 25 °С).

Виготовляли зразки полімерних композитів на основі акрилового полімеру з однокомпонентним та двокомпонентним вуглецевим наповнювачем.

Виготовлення полімерних композитів з однокомпонентним наповнювачем відбувалось згідно рецептур (табл. 1). Для уточнення розташування порогу перколяції, для ряду композитів, додатково готували ряд зразків з концентраційним вмістом однокомпонентного наповнювача наближеним до порогу перколяції.

Таблиця 1

**Загальні рецептури композитів на основі акрилового полімеру з однокомпонентним наповнювачем, об. %**

Компонент	Полімерна композиція							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Вуглецевий однокомпонентний наповнювач	3	6	8	10	20	35	50	70
Полімер та добавки*	97	94	92	90	80	65	50	30

\* де вміст добавок складає: дисперсант – 7,5 об. %, піногасник – 0,52 об. %, регулятор в'язкості – 2,6 об. %. від вмісту наповнювача у композиті.

Полімерні композити з двокомпонентним наповнювачем готували певного концентраційного наповнення, а саме: 50, 60, 70 об. %. Вміст добавок у композитах, складає: дисперсант – 7,5 об. %, піногасник – 0,52 об. %, регулятор в'язкості – 2,6 об. %. від загального

вмісту наповнювача. Для кожної концентрації двокомпонентного наповнювача виготовляли ряд полімерних композитів з різним співвідношення складових наповнювача, що наведені у табл. 2.

Таблиця 2

**Співвідношення складових двокомпонентного наповнювача у композитах на основі акрилового полімеру, об. част.**

Наповнювач	Співвідношення компонентів										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
КГП С-1 або вуглецеве волокно Т300	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Технічний вуглець №330	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Приготування зразків композитів відбувалось за допомогою швидкісного міксеру занурюваного типу зі швидкістю обертання ротора 2500 об/хв та діаметром імпелера 35 мм типу фреза. Спочатку у ємність для змішування наливали відповідну кількість води – 1 об. частки від загального вмісту вуглецевого наповнювача у композиті. Далі у воду перемішуючи додавали, дисперсант, піногасник і змішували 2–3 хв. У отриманий розчин поступово вводили по черзі наповнювачі відповідно до рецептур та перемішували 5–15 хв. Далі поступово вводили полімерну емульсію, а потім регулятор в'язкості та перемішували до гомогенного стану (~5–10 хв).

Отримані розчини полімерних композитів наносили в один шар за допомогою лабораторного аплікатора із зазором 150 мкм на целюлозний субстрат щільністю 160 г/м<sup>2</sup>. Покриття просушували при температурі 25 °С до постійної маси (~24 годин), після чого визначали їх товщину і поверхневий опір. Товщина зразків висушених покриттів визначалась з використанням мікрометра та варіювалась у діапазоні 50–90 мкм в залежності від вмісту та типу наповнювача.

Розміри та форму часточок наповнювачів, а також структуру полімерних композитів досліджували у відбитому світлі за допомогою мікроскопу МБИ-15У42. Зображення фіксувалось за допомогою цифрової фотокамери. Розміри структурних елементів визначались за допомогою об'єкт-мікрометра.

Вимірювання електропровідності проводили за 3-електродною схемою електрометром для зразків зі значенням поверхневого опору, більшим за 5·10<sup>4</sup> Ом. Для реалізації методики використовували обладнання Keithley 6517А з 3-електродною коміркою ST2642-F01 (виробник Suzhou Jingge Electro nic Co., LTD, Китай), відповідно до стандарту ASTM D257-07. Вимірювання зразків зі значенням опору меншим за 5·10<sup>4</sup> Ом проводили 4-електродною схемою, портативним електрометром М-3 з чотири точковим зондом ST2558В-F01-Р (виробник Suzhou Jingge Electro nic Co., LTD, Китай) згідно ASTM F1711-96.

Після розрахунку експериментальних значень електропровідності полімерних композицій в залежності від концентрації однокомпонентного наповнювача проводили їх математичну обробку на основі методу найменших квадратів залежності  $lg(\sigma) \sim lg(\phi - \phi_c)$ . В результаті математичної обробки отримували параметри рівняння розрахунку електропровідності згідно перколяційної теорії:

$$\sigma = \sigma_0(\phi - \phi_c)^t, \quad (1)$$

де  $t$  – критичний індекс;

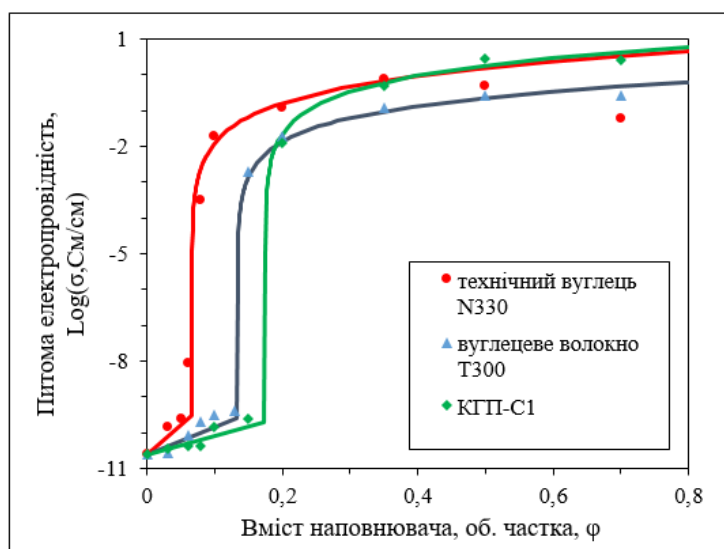
$\sigma_0$  – параметр провідності, що описує перколяційну криву після порогу перколяції;

$\phi$  – об'ємний вміст наповнювача (об. част.);

$\phi_c$  – об'ємний вміст наповнювача на порозі перколяції (об. част.).

Критичний індекс набуває значень 1,6–2,06, який в основному залежить від топологічної розмірності системи і не залежить від структури частинок, що утворюють кластери, та від їх взаємодії [25]. В результаті розрахунків за рівнянням (1) отримані значення електропровідності, порівнювали з експериментальними та будували графіки залежності електропровідності від вмісту наповнювача на їх основі.

**Результати дослідження.** Зростання вмісту технічного вуглецю до 6,4 об. % призводить до збільшення електропровідності акрилового полімерного композиту від  $2,5 \cdot 10^{-11}$  См/см до  $1,5 \cdot 10^{-9}$  См/см (рис. 1). При досягненні критичної об'ємної концентрації технічного вуглецю 6,5 об. % у фазі наповнювача з'являється тривимірний нескінченний кластер. Ця структура включає провідні безперервні ланцюги контактуючих частинок наповнювача і непровідні глухі гілки.



Позначення: точки – експериментальні значення, лінії – розрахунок згідно рівняння (1).

Рис. 1. Залежність питомої електропровідності композитів на основі акрилового полімеру від вмісту вуглецевого наповнювача

При збільшенні концентрації наповнювача – технічного вуглецю понад 35 об. % відбувається зниження електропровідності полімерного композиту від максимального значення 1,27 См/см, при вмісті 35 об. % наповнювача, до 0,05 См/см, при вмісті 70 об. %. Зменшення електропровідності пояснюється надмірним наповненням та низькою упаковкою частинок технічного вуглецю, що призводить до утворенням дефектів у вигляді тріщин по всій поверхні полімерного композиту (рис. 2).

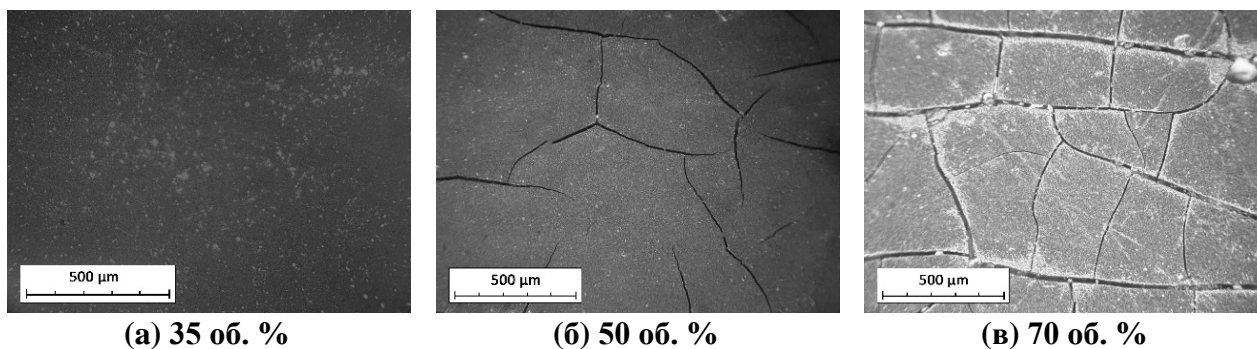


Рис. 2. Мікрофотографії покриттів полімерних композитів на основі акрилового полімеру, наповненого технічним вуглецем з вмісту наповнювача

Електропровідність між вуглецевими волокнами в полімерному композиті сильно залежить від співвідношення сторін волокон, чим вище співвідношення сторін волокон, тим вища електропровідність полімерного композиту. Волоконно-контактна модель (FCM) Вебера и Камала [26], що базується на дослідженнях Батчелора та О'Брайана [27] щодо тепло- та електропровідності матеріалів, наповнених частинками, передбачає, що контакт між волокнами – це не ідеальний контакт кінців(торців) волокон, а скоріше контакт кінця тіла (бокової поверхні) волокна до тіла, або тіла до тіла. Площа контакту для двох останніх випадків набагато менша, ніж у ідеального торцевого контакту, а отже, впливає на всю провідність композиту. Крім того, волокна можуть бути розділені тонким шаром матриці, що зі збільшенням товщини зменшує провідність полімерного композиту. Таким чином низьке співвідношення довжини волокон до їх діаметру, порівняно з роботами де використовують вуглецеві волокна довжиною приблизно 5 мм [28], призводить до того, що поріг перколяції виникає при вмісті вуглецевих волокон 13,31 об. %. Подальше збільшення вмісту вуглецевих волокон призводить до виходу електропровідності на плато з максимальним значенням 0,28 См/см.

При наповненні графітом КГП-С1 поріг перколяції утворюється при 17,90 об. %. Високий поріг перколяції пов'язаний з розміром, формою дисперсних частинок, а також щільністю упаковки. Частилки графіту мають меншу анізотропність порівняно з вуглецевими волокнами, а щільність упаковки, значно вища ніж у вуглецевих волокон та технічного вуглецю.

Таким чином, електропровідність таких полімерних композитів залежить в першу чергу від морфології наповнювача, однорідності розподілу в полімерній матриці, характеру взаємодії компонентів провідної і непровідної фаз.

Використання комбінації різних за морфологією вуглецевих наповнювачів є способом отримати збалансовані властивості матеріалу, або навіть їх посилити. Полімерні композити, що містять два різних вуглецевих наповнювача, наприклад, вуглецеві волокна і технічний вуглець, демонструють різке збільшення електропровідності [29, 30].

У роботі було синтезовано композити з двокомпонентними наповнювачами вуглецеве волокно Т300/технічний вуглець, КГП-С1/технічний вуглець з різним співвідношенням його компонентів (табл. 2). Вміст двокомпонентного наповнювача складав 50, 60 та 70 об. %, вищий за перколяційні пороги для композитів з однокомпонентними наповнювачами (рис. 1). Для композиту з двокомпонентним наповнювачем вуглецеве волокно/технічний вуглець при співвідношенні компонентів 8:2, відповідно, та загальному вмісті 70 об.% електропровідність досягає 15,82 См/см, що значно вище ніж при інших співвідношеннях компонентів наповнювача (рис. 3, а), а також при наповненні кожним компонентом окремо з вмістом наповнювача 70 об. % (рис. 1). При зміні співвідношення вуглецевих наповнювачів, зокрема при збільшенні вмісту технічного вуглецю, відбувається поступове зменшення електропровідності та менше утворення тріщин порівняно з композитами, наповненими КГП-С1/технічний вуглець (рис. 3, б). Вуглецеве волокно зміцнює структуру полімерного композиту навіть при незначній його концентрації. Два типи вуглецевих наповнювачів утворюють несучі провідні мережі, в яких волокнисті наповнювачі діють як транспортери заряду на великі відстані, а менш розмірний, розгалужений наповнювач технічний вуглець служить інтерфейсом між волокнами, утворюючи локальні провідні шляхи.

Для системи КГП-С1/технічний вуглець для кривих із загальним вмістом наповнювача 70–50 об. %, при співвідношенні відповідно 8:2 (рис. 3, б), спостерігається пікова електропровідність, відповідно при 70 об. % – 22,91 См/см, 60 об. % – 14,33 См/см, 50 об. % – 8,04 См/см, що значно вище ніж при наповненні лише графітом чи технічним вуглецем (рис. 1) при відповідних концентраціях двокомпонентного наповнювача, де значення електропровідності не більше 3 См/см. Підвищення електропровідності при співвідношенні

КГП-С1/технічний вуглець 8:2 відбувається за рахунок утворення максимально ефективної розгалуженої сітки з частинок технічного вуглецю між частинками ефективною провідної сітки з частинок графіту. Подальше заміщення графіту технічним вуглецем призводить до руйнування графітових ланцюжків та утворення тріщин за рахунок надмірної концентрації технічного вуглецю (більше 35 об. %).

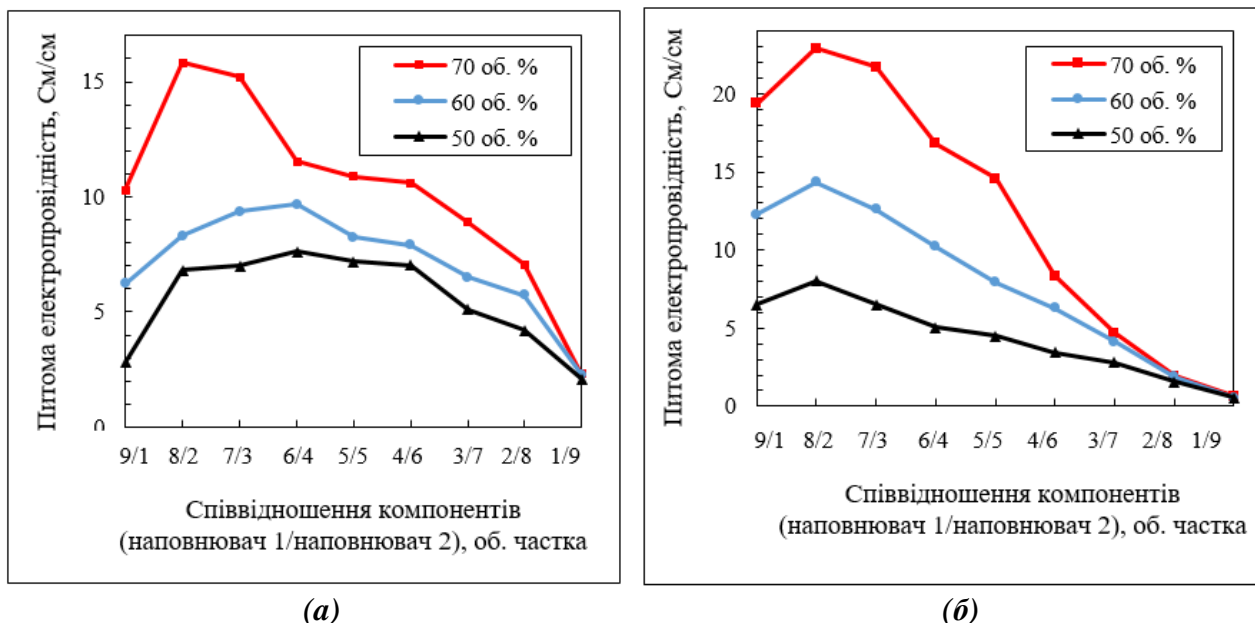


Рис. 3. Залежність електропровідності композитів наповнених вуглецеве волокно/технічний вуглець (а), КГП-С1/технічний вуглець (б) від загального вмісту двокомпонентного наповнювача та співвідношення його компонентів (компонент 1/ компонент 2)

Серед ряду синтезованих композитів з двокомпонентним наповнювачем, найвище значення електропровідності досягається для КГП-С1/технічний вуглець, 70 об. % – 22,9 См/см при співвідношенні відповідних вуглецевих матеріалів 8:2, що пов'язано з високою провідністю КГП-С1, та морфологією технічного вуглецю, яка має найнижчий поріг перколяції серед використаних наповнювачів, та утворює локальні зв'язки між частинками графіту. Для систем вуглецеве волокно/технічний вуглець і загальному вмісту наповнювача 70 об. %, максимальне значення становить 15,8 См/см при співвідношенні вуглецевих матеріалів 8:2. При певному співвідношенні кожного із компонентів двокомпонентної системи наповнювача відбувається утворення додаткових локальних ланцюжків з гронаподібних нанорозмірних частинок технічного вуглецю між частинками більш провідного мікророзмірного наповнювача графіту чи вуглецевого волокна, транспортерів заряду на дальній відстані. Таке поєднання наповнювачів призводить до синергізму системи – утворення сильнорозгалуженої перколяційної сітки з високою електропровідністю.

**Висновки.** В результаті проведених експериментів показано, що перколяційна поведінка провідності полімерних композитів, наповнених однокомпонентним наповнювачем, пов'язана з морфологією відповідного наповнювача та структури, яку він утворює при взаємодії з полімером. Топологія цієї структури залежить від ступеня взаємодії між полімером і поверхнею наповнювача. Найменше значення порогу перколяції показали композити, наповнені технічним вуглецем  $\phi_c = 6,50$  об. %. Найвище значення порогу перколяції спостерігалось для композитів, наповнених графітом КГП-С1  $\phi_c = 17,90$  об. %. Максимальне значення електропровідності – 2,93 См/см показав композит, наповнений 50 об. % графіту

КГП-С1. Для композитів, наповнених вуглецевим волокном –  $\phi_c = 13,31$  об. %, що пов'язано з низьким співвідношенням l/d волокон та особливістю утворення контактів між волокнами та взаємодії з полімером.

Синтезовані композити з двокомпонентними наповнювачами КГП-С1/технічний вуглець, вуглецеве волокно Т300/технічний вуглець з різним співвідношенням вуглецевих матеріалів та загальним наповненням в композиті 50–70 об. % показали синергетичний ефект. При поєднанні декількох наповнювачів з різними параметрами у двокомпонентну систему можна досягти підсилення властивостей кожного з компонентів завдяки їх взаємодії. Найвище значення електропровідності досягається при найменшому співвідношенні розміру частинок вуглецевих матеріалів для системи КГП-С1/технічний вуглець – 22,91 См/см при 70 об. % і співвідношенні компонентів вуглецевих матеріалів 8:2 відповідно. Дана система також характеризується більшою площею поверхні наповнювачів порівняно з системою вуглецеве волокно Т300/технічний вуглець, що послужило причиною помірного змочування введених в композит вуглецевих матеріалів за однакового вмісту полімеру та добавок.

Таким чином, максимальна електропровідність композитів з двокомпонентним наповнювачем досягається за рахунок синергетичного ефекту при певному співвідношенні компонентів наповнювача і вмісті наповнювача, що значно перевищує поріг перколяції для однокомпонентних систем наповнювача в композитах, та потребує подальших досліджень.

### References

### Література

1. Joseph, F. P. J., Arun, K.J., Navas, A. A., Irene, J. (2018). Biomedical Applications of Polymers—An Overview. *Curr Trends Biomedical Eng & Biosci.*, 15(2): 555909. DOI: 10.19080/CTBEB.2018.15.555909.
  2. Ekebafé, L. O., Ogbeifun, D. E., Okieimen, F. E. (2011). Polymer applications in agriculture. *Biokemistri*, 23(2).
  3. Akelah, A. (2013). Polymers in Food Processing Industries. In: *Functionalized Polymeric Materials in Agriculture and the Food Industry* (pp.195–248). Springer, Boston, MA. [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7061-8\\_4](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7061-8_4).
  4. Dworak, A., Utrata-Wesołek, A., Otulakowski, Ł., Kasprów, M., Trzebicka, B. (2021). Polymers in medicine – direction of development. *Polimery*, 64(10): 645–655. <https://doi.org/10.14314/polimery.2019.10.1>.
  5. Choi, H. J., Kim, M. S., Ahn, D., Yeo, S. Y., Lee, S. (2019). Electrical percolation threshold of carbon black in a polymer matrix and its application to antistatic fibre. *Scientific reports*, 9(1): 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42495-1>.
  6. Forintos, N., Czigany, T. (2019). Multifunctional application of carbon fiber reinforced polymer composites: Electrical properties of the reinforcing carbon fibers—A short review. *Composites Part B: Engineering*, 162: 331–343. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.098>.
  7. Wei, B., Yang, S. (2021). Polymer composites with expanded graphite network with superior thermal conductivity and electromagnetic interference shielding
1. Joseph F. P. J., Arun K.J., Navas A. A., Irene J. Biomedical Applications of Polymers—An Overview. *Curr Trends Biomedical Eng & Biosci.* 2018. No. 15(2): 555909. DOI: 10.19080/CTBEB.2018.15.555909.
  2. Ekebafé L. O., Ogbeifun D. E., Okieimen F. E. Polymer applications in agriculture. *Biokemistri.* 2011. No. 23(2).
  3. Akelah, A. Polymers in Food Processing Industries. In: *Functionalized Polymeric Materials in Agriculture and the Food Industry*. Springer, Boston, MA., 2013. P. 195–248. [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7061-8\\_4](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7061-8_4).
  4. Dworak A., Utrata-Wesołek A., Otulakowski Ł., Kasprów M., Trzebicka B. Polymers in medicine – direction of development. *Polimery.* 2021. No. 64(10). P. 645–655. <https://doi.org/10.14314/polimery.2019.10.1>.
  5. Choi H. J., Kim M. S., Ahn D., Yeo S. Y., Lee S. Electrical percolation threshold of carbon black in a polymer matrix and its application to antistatic fibre. *Scientific reports.* 2019. No. 9(1). P. 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42495-1>.
  6. Forintos N., Czigany T. Multifunctional application of carbon fiber reinforced polymer composites: Electrical properties of the reinforcing carbon fibers—A short review. *Composites Part B: Engineering.* 2019. No. 162. P. 331–343. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.098>.
  7. Wei B., Yang S. Polymer composites with expanded graphite network with superior thermal conductivity and electromagnetic interference

- performance. *Chemical Engineering Journal*, 404: 126437. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126437>.
8. Malm, V., Seoane, F., Nierstrasz, V. (2019). Characterisation of electrical and stiffness properties of conductive textile coatings with metal flake-shaped fillers. *Materials*, 12(21): 3537. <https://doi.org/10.3390/ma12213537>.
9. Narkis, M., Zilberman, M., Siegmann, A. (1997). On the "curiosity" of electrically conductive melt processed doped-polyaniline/polymer blends versus carbon-black/polymer compounds. *Polymers for Advanced Technologies*, 8(8): 525–528.
10. Aguilar, M. R., San Román, J. (2019). Introduction to smart polymers and their applications. In *Smart polymers and their applications*. Woodhead Publishing, pp. 1–11. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102416-4.00001-6>.
11. Frydman, E. UK Patent 604695, 1948, 8.
12. Scarisbrick, R. M. (1973). Electrically conducting mixtures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 6(17): 2098.
13. Chu, X., Chen, G., Xiao, X., Wang, Z., Yang, T., Xu, Z., ... Chen, J. (2021). Air-Stable Conductive Polymer Ink for Printed Wearable Micro-Supercapacitors. *Small*, 17(25): 2100956. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22528-y>.
14. Gupta, S., Tai, N. H. (2019). Carbon materials and their composites for electromagnetic interference shielding effectiveness in X-band. *Carbon*, 152: 159–187. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.06.002>.
15. Paul, R., Parvathy, P. A., Vijayan, S. P., John, B., Sahoo, S. K. (2022). Biobased conducting polymer composites for electromagnetic interference shielding and electronics applications. *Conjugated Polymers for Next-Generation Applications*, P. 215–237. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823442-6.00006-4>.
16. Liu, X., Li, C., Pan, Y., Schubert, D. W., Liu, C. (2019). Shear-induced rheological and electrical properties of molten poly (methyl methacrylate)/carbon black nanocomposites. *Compos. Part B Eng.*, 164: 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.054>.
17. Liu, X., Pan, Y., Zheng, G., Schubert, D. W. (2016). Rheological and electrical behavior of poly (methyl methacrylate)/carbon black composites as investigated by creep recovery in shear. *Compos. Sci. Technol.*, 128: 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.03.011>.
- shielding performance. *Chemical Engineering Journal*. 2021. No. 404: 126437. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126437>.
8. Malm V., Seoane F., Nierstrasz V. Characterisation of electrical and stiffness properties of conductive textile coatings with metal flake-shaped fillers. *Materials*. 2019. No. 12(21): 3537. <https://doi.org/10.3390/ma12213537>.
9. Narkis M., Zilberman M., Siegmann A. On the "curiosity" of electrically conductive melt processed doped-polyaniline/polymer blends versus carbon-black/polymer compounds. *Polymers for Advanced Technologies*. 1997. No. 8(8). P. 525–528.
10. Aguilar M. R., San Román J. Introduction to smart polymers and their applications. In *Smart polymers and their applications*. Woodhead Publishing. 2019. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102416-4.00001-6>.
11. Frydman E. UK Patent 604695, 1948, 8.
12. Scarisbrick R. M. Electrically conducting mixtures. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1973. No. 6(17): 2098.
13. Chu X., Chen G., Xiao X., Wang Z., Yang T., Xu Z., ... Chen J. Air-Stable Conductive Polymer Ink for Printed Wearable Micro-Supercapacitors. *Small*. 2021. No. 17(25): 2100956. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22528-y>.
14. Gupta S., Tai N. H. Carbon materials and their composites for electromagnetic interference shielding effectiveness in X-band. *Carbon*. 2019. No. 152. P. 159–187. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.06.002>.
15. Paul R., Parvathy P. A., Vijayan S. P., John B., Sahoo S. K. Biobased conducting polymer composites for electromagnetic interference shielding and electronics applications. *Conjugated Polymers for Next-Generation Applications*. 2022. P. 215–237. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823442-6.00006-4>.
16. Liu X., Li C., Pan Y., Schubert D. W., Liu C. Shear-induced rheological and electrical properties of molten poly (methyl methacrylate)/carbon black nanocomposites. *Compos. Part B Eng.* 2019. No. 164. P. 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.054>.
17. Liu X., Pan Y., Zheng G., Schubert D. W. Rheological and electrical behavior of poly (methyl methacrylate)/carbon black composites as investigated by creep recovery in shear. *Compos.*

18. Li, Y., Zhou, B., Zheng, G. et al. (2018). Continuously prepared highly conductive and stretchable SWNT/MWNT synergistically composited electrospun thermoplastic polyurethane yarns for wearable sensing. *Journal of Materials Chemistry C*, 6: 2258–2269. <https://doi.org/10.1039/c7tc04959e>.
19. Sha, L., Chen, Z., Chen, Z., Zhang, A., Yang, Z. (2016). Polylactic Acid Based Nanocomposites: Promising Safe and Biodegradable Materials in Biomedical Field. *Int. J. Polym. Sci.*, 2016: 1–11. <https://doi.org/10.1155/2016/6869154>.
20. Flandin, L., Brechet, Y., Cavaillé, J. Y. (2001). Electrically conductive polymer nanocomposites as deformation sensors. *Composites Science and Technology*, 61(6): 895–901. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(00\)00175-5](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00175-5).
21. Mohanraj, G. T., Chaki, T. K., Chakraborty, A., Khastgir, D. (2004). Effect of some service conditions on the electrical resistivity of conductive styrene–butadiene rubber–carbon black composites. *Journal of applied polymer science*, 92(4): 2179–88. <https://doi.org/10.1002/app.20227>.
22. Lux, F. (1993). Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials. *Journal of materials science*, 28: 285–301. <https://doi.org/10.1007/BF00357799>.
23. Kirkpatrick, S. (1973). Percolation and conduction. *Reviews of modern physics*, 45(4): 574. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.45.574>.
24. Miyasaka, K., Watanabe, K., Jojima, E. et al. (1982). Electrical conductivity of carbon-polymer composites as a function of carbon content. *J Mater Sci*, 17: 1610–1616. <https://doi.org/10.1007/BF00540785>.
25. Efros, A. L., Shklovskii, B. I. (1976). Critical Behaviour of Conductivity and Dielectric Constant near the Metal-Non-Metal Transition Threshold. *Physica Status Solidi*, 76(2): 475. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220760205>.
26. Weber, M., Kamal, M. (1997). Estimation of the volume resistivity of electrically conductive composites. *Polym Compos*, 18: 711. <https://doi.org/10.1002/pc.10324>.
27. Batchelor, G. K., O'brien, R. W. (1977). Thermal or electrical conduction through a granular material. *Proceedings of the Royal Society A. Mathematical and Physical Sciences*, 355(1682): 313–333. <http://doi.org/10.1098/rspa.1977.0100>.
- Sci. Technol.* 2016. No. 128: 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.03.011>.
18. Li Y., Zhou B., Zheng G. et al. Continuously prepared highly conductive and stretchable SWNT/MWNT synergistically composited electrospun thermoplastic polyurethane yarns for wearable sensing. *Journal of Materials Chemistry C*. 2018. No. 6. P. 2258–2269. <https://doi.org/10.1039/c7tc04959e>.
19. Sha L., Chen Z., Chen Z., Zhang A., Yang Z. Polylactic Acid Based Nanocomposites: Promising Safe and Biodegradable Materials in Biomedical Field. *Int. J. Polym. Sci.* 2016. No. 2016. P. 1–11. <https://doi.org/10.1155/2016/6869154>.
20. Flandin L., Brechet Y., Cavaillé J. Y. Electrically conductive polymer nanocomposites as deformation sensors. *Composites Science and Technology*. 2001. No. 61(6). P. 895–901. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(00\)00175-5](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00175-5).
21. Mohanraj G. T., Chaki T. K., Chakraborty A., Khastgir D. Effect of some service conditions on the electrical resistivity of conductive styrene–butadiene rubber–carbon black composites. *Journal of applied polymer science*. 2004. No. 92(4). P. 2179–2188. <https://doi.org/10.1002/app.20227>.
22. Lux F. Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials. *Journal of materials science*. 1993. No. 28. P. 285–301. <https://doi.org/10.1007/BF00357799>.
23. Kirkpatrick S. Percolation and conduction. *Reviews of modern physics*. 1973. No. 45(4): 574. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.45.574>.
24. Miyasaka K., Watanabe K., Jojima E. et al. Electrical conductivity of carbon-polymer composites as a function of carbon content. *J Mater Sci*. 1982. No. 17. P. 1610–1616. <https://doi.org/10.1007/BF00540785>.
25. Efros A. L., Shklovskii B. I. Critical Behaviour of Conductivity and Dielectric Constant near the Metal-Non-Metal Transition Threshold. *Physica Status Solidi*. 1976. No. 76(2): 475. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220760205>.
26. Weber M., Kamal M. Estimation of the volume resistivity of electrically conductive composites. *Polym Compos*. 1997. No. 18: 711. <https://doi.org/10.1002/pc.10324>.
27. Batchelor G. K., O'brien R. W. Thermal or electrical conduction through a granular material. *Proceedings of the Royal Society A. Mathematical and Physical Sciences*. 1977. No. 355(1682). P. 313–333. <http://doi.org/10.1098/rspa.1977.0100>.

8. Wen, S., Chung, D. D. L. (2001). Double percolation in the electrical conduction in carbon fiber reinforced cement-based materials. *Carbon*, 45(2): 263–267. DOI: 10.1016/j.carbon.2006.09.031.
29. Drubetski, M., Siegmann, A., Narkis, M. (2005). Hybrid particulate and fibrous injection molded composites: Carbon black/carbon fiber/polypropylene systems. *Polymer composites*, 26(4): 454–464. <https://doi.org/10.1002/pc.20116>.
30. Lee, J. H., Kim, S. K., Kim, N. H. (2006). Effects of the addition of multi-walled carbon nanotubes on the positive temperature coefficient characteristics of carbon-black-filled high-density polyethylene nanocomposites. *Scripta Materialia*, 55(12): 1119–1122. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.08.051>.
28. Wen S., Chung D. D. L. Double percolation in the electrical conduction in carbon fiber reinforced cement-based materials. *Carbon*. 2007. No. 45(2). P. 263–267. DOI: 10.1016/j.carbon.2006.09.031.
29. Drubetski M., Siegmann A., Narkis M. Hybrid particulate and fibrous injection molded composites: Carbon black/carbon fiber/polypropylene systems. *Polymer composites*. 2005. No. 26(4). P. 454–464. <https://doi.org/10.1002/pc.20116>.
30. Lee J. H., Kim S. K., Kim N. H. Effects of the addition of multi-walled carbon nanotubes on the positive temperature coefficient characteristics of carbon-black-filled high-density polyethylene nanocomposites. *Scripta Materialia*. 2006. No. 55(12). P. 1119–1122. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.08.051>.

**KURYPTIA YAROSLAV**

Candidate of Engineering Sciences, Senior Research Officer, Department of Electrochemical Power Engineering and Chemistry, Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine  
<https://orcid.org/0000-0001-6181-644X>  
Scopus Author ID: 57192820834  
ResearcherID: AAJ-7175-2021  
E-mail: [yarik\\_lg@ukr.net](mailto:yarik_lg@ukr.net)

**BARSUKOV VIACHESLAV**

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of Department of Electrochemical Power Engineering and Chemistry, Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine  
<https://orcid.org/0000-0002-3041-2474>  
Scopus Author ID: 8590938100  
ResearcherID: O-6308-2017  
E-mail: [y-barsukov@i.ua](mailto:y-barsukov@i.ua)

**SENYK ILONA**

Candidate of Engineering Sciences, Senior Research Officer, Department of Electrochemical Power Engineering and Chemistry, Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine  
<https://orcid.org/0000-0002-9522-0238>  
Scopus Author ID: 55813761700  
E-mail: [ilona\\_senyk@i.ua](mailto:ilona_senyk@i.ua)

**KHOMENKO VOLODYMYR**

Doctor of Engineering Sciences, Associate Professor, Department of Electrochemical Power Engineering and Chemistry, Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine  
<https://orcid.org/0000-0003-0013-8010>  
Scopus Author ID: 7004402598  
ResearcherID: X-2214-2018  
E-mail: [y.khomenko@i.ua](mailto:y.khomenko@i.ua)

**KURYPTIA Y. A., SENIK I. V., BARSUKOV V. Z., KHOMENKO V. G.**

*Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine*

**INFLUENCE OF PARAMETERS OF ONE-COMPONENT AND TWO-COMPONENT CARBON FILLER ON THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF ACRYLIC POLYMER COMPOSITE COATING**

**Purpose.** Research of the influence of the parameters of one- and two-component carbon filler on the electrical conductivity of acrylic polymer composite in the form of a thin coating.

**Methodology.** Samples of composites were developed using a high-speed mixer. The size and shape of the filler particles, as well as the structure of polymer composites, were examined in reflected light using a microscope MBI-15U42. The electrical conductivity of the samples obtained was measured according to ASTM D257-07 and ASTM F1711-96 standards in accordance with the surface resistance of the samples.

**Findings.** The percolation thresholds for composites, which were filled by a one-component filler – technical carbon, graphite KGP-C1, carbon fiber – were determined. As a result of the experiments, it was shown that the percolation behavior of the conductivity of polymer composites, filled with a single-component

filler is related to the morphology of the corresponding filler and the internal structure that it forms when interacting with the polymer. Synthesized polymer composites with two-component fillers KGP-S/technical carbon or carbon fiber T300/technical carbon, and different ratios of them and total filling in the composite 50–70 vol. % showed a synergistic effect of electrical conductivity at a specific ratio of filler components.

**Originality.** The relationship between the ratio of components of a carbon two-component filler and electrical conductivity of an acrylic polymer composite has been established.

**Practical value.** The optimal pair of carbon fillers, their content and the ratio of the two-component filler in the acrylic polymer composite are determined.

**Keywords:** percolation threshold, carbon filler, two-component filler, electrical conductivity, polymer composite.

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2022.5.7>

УДК 66.08:  
620.3

<sup>1</sup>ШОЛОГОН В. І., <sup>2</sup>ВАХІТОВ Р. А., <sup>1</sup>ТАРАН Н. А.,  
<sup>1</sup>ВАХІТОВА Л. М., <sup>1,2</sup>БЕССАРАБОВ В. І.

<sup>1</sup> Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН  
України, Київ, Україна

<sup>2</sup> Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

## СИНТЕЗ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЯ ОКСИНІТРАТУ ГРАФІТУ

**Мета.** Дослідження закономірностей утворення оксинітрату графіту в системі графіт-азотна кислота з ідентифікацією продукту реакції при варіюванні часу синтезу та співвідношення реагентів.

**Методика.** Оксинітрат графіту отримували окисленням природного лускатого графіту димлячою азотною кислотою. Методом FTIR-спектроскопії та рентгенофазового аналізу визначали структуру продукту реакції.

**Результати.** Досліджено процеси окислення та інтеркаляції графіту в системі графіт-димляча  $\text{HNO}_3$  з процедурою ізотермічної витримки реакційної суміші. Встановлено, що при взаємодії графіту з димлячою азотною кислотою при температурі 60–95 °С з наступною ізотермічною витримкою в температурному режимі 20–30 °С утворюється нова гібридна графітова сполука – оксинітрат графіту. Цей продукт представляє собою оксид графіту другого та третього ступенів інтеркаляції з фрагментами графенових ґраток та одностінних вуглецевих нанотрубок, інтеркальований нітрат-аніонами та сольватований азотною кислотою. Визначено оптимальні умови синтезу оксинітрату графіту: час перемішування реакційної суміші графіт-димляча азотна кислота – 10 хв; температурний режим процесу інтеркаляція-окислення – 85 °С; співвідношення  $\text{HNO}_3$ : графіт – 0,5–1  $\text{cm}^3/\text{g}$ ; тривалість ізотермічної витримки – 24 год. За даними ІЧ-досліджень структурні фрагменти нітрату графіту представлені внутрішньоґратковими іонними парами поліаренових катіонів (або катіон-радикалів) з інтеркальованими нітрат-аніонами та сольватолігандами. В свою чергу, інтеркальовані шарові структури графенів, функціоналізовані кисневими групами: гідроксильними, хіноїдними, простими, лактонними тощо. Отримані результати дозволяють рекомендувати оксинітрат графіту як перспективний стабільний протягом тривалого часу наноматеріал для нових ефективних технологій.

**Наукова новизна.** Вперше отримано нітрат оксиду графіту – гібридну графітову структуру оксиду графіту, інтеркальованого нітрат-аніонами.

**Практична значимість.** Визначені оптимальні умови синтезу оксинітрату графіту, що можуть бути використаними при розробці відповідних нанотехнологій.

**Ключові слова:** оксинітрат графіту; сполуки інтеркальованого графіту; оксид графіту; графен; оксид графену.

**Вступ.** Оксид графіту (ОГ) та його окиснена сполука – графен широко використовуються в різноманітних галузях науки та промисловості - біотехнології, медицині [1, 2], електроніці [3, 4], інженерії, полімерній хімії [5–7] тощо. Діапазон потенційних застосувань вуглецевих наноструктур (сполук інтеркальованого графіту, графену, нанотрубок) є досить об'ємним та перспективним, а інформація, наведена у відповідній літературі [1, 3], свідчить про те, що пошук ефективних методів отримання вуглецевих наноматеріалів є актуальним завданням сучасних хімічних технологій.

Найбільш поширеним підходом до промислового виробництва похідних графену є окислення графіту з процедурами відшарування-відновлення отриманого оксиду графіту [4]. Основні методи синтезу ОГ, що представлені в дослідженнях Staudenmaier [8], Brodie [9], Hoffmann [10], Hummers та Offemann [11, 12], Tour [13, 14], розрізняються між собою за типом окислювача та температурним режимом процесу. Утворення ОГ за різними методами має спільні риси: при взаємодії графіту з окислювачами ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ) у середовищі

сильних кислот Бренстеда утворюються оксид графіту чи сполуки інтеркальованого графіту з різними аніонами  $C_n^+ \cdot A^- \cdot xHA$ , де  $A^- = NO_3^-, HSO_4^-$  тощо [15] за схемою:



де  $C_n$  – фрагмент поліаренового шару матриці графіту;  
HA – кислота Бренстеда (наприклад, сірчана, азотна, хлорна);  
 $A^-$  – аніон відповідної кислоти Бренстеда;  
 $O_x$  – сильний неорганічний окислювач.

Метод Hummers, що докладно описаний у роботі [16], вважається найбільш безпечним та розповсюдженим підходом до синтезу оксиду графіту. Окислення графіту за цим методом відбувається у суміші сірчаної кислоти, нітрату натрію та перманганату калію при температурі близько 45 °C протягом 2 год. Щоб отримати більш високий ступінь окислення графіту та видалити марганець з дисперсії в отриману суспензію додають пероксид водню (рис. 1).

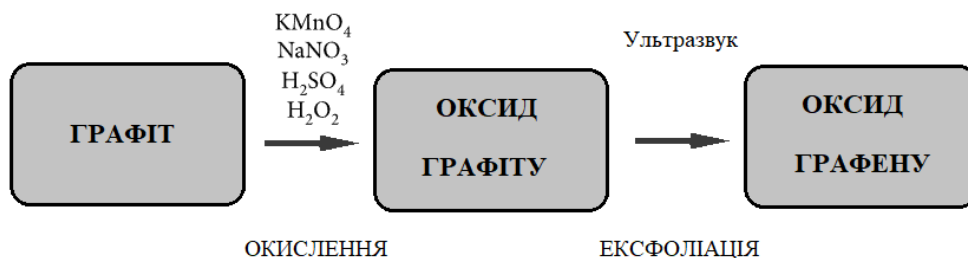


Рис. 1. Утворення оксидів графіту та графену за методом Hummers

Структура та хімічний склад ОГ залежить головним чином від типу вихідного графіту, ступеню дисперсності та його структурних параметрів, умов отримання – температурний режим, тип розчинника та окислювача, час реакції тощо [3, 17, 18]. В загальному випадку отриманий оксид графіту являє собою багат шарову структуру, що містить різні функціональні групи: гідроксили, карбоксили [19], епоксиди [20], хіноїдні структури [21]. Наявність в ОГ гідрофільних кисневих груп обумовлює нестабільність продукту, його схильність до екзотермічних реакцій диспропорціонування [22, 23], що значно знижує час зберігання, а також значно змінює фізико-хімічні властивості ОГ.

Для вирішення цієї проблеми в дослідженнях Guan [23] та Zhang [24] пропонується заміщення кисневих груп на нітрогрупу з утворенням стабільних нітрованих похідних окису графіту. Однак в роботах [23, 24] авторами не розглядається вірогідна присутність в системах оксид графіту/сірчана кислота/азотна кислота сполук інтеркальованого графіту. Тим часом відомо, що результатом обробки графіту азотною кислотою є утворення в реакційному середовищі нітрату графіту (NG) другої стадії. [25, 26], який відноситься до сполук інтеркальованого графіту (CIG) та може застосовуватися у різних промислових галузях як попередник сполук графену, каталізатор, компонент інтумесцентних композицій [27, 28].

Відомо також, що при використанні як кислоти Бренстеда димлячої азотної кислоти технологія отримання сполук інтеркальованого графіту ( $C_n^+NO_3^- \cdot xHNO_3$ ) значно спрощується, бо димляча азотна кислота виконує мінімум три функції: вона є окислювачем вуглецю графіту, постачальником нітратних аніонів й молекул азотної кислоти, що сольватують нітратні аніони [29, 30].

**Постановка завдання.** Аналіз літературних даних щодо методів синтезу та ідентифікації оксиду та сполук інтеркальованого графіту дозволяє зробити припущення, в

системі графіт-азотна кислота при підвищених температурах ( $\geq 60^{\circ}\text{C}$ ) є вірогідним здійснення двох незалежних процесів:

- інтеркаляція графіту з утворенням NG;
- окислення вуглецю графенових фрагментів з утворенням кисневих функціональних груп, характерних для OG.

Таким чином утворюється гібридний графітовий продукт (рис. 2), який поєднує властивості NG та OG та у цьому дослідженні має назву оксинітрат графіту (ONG).

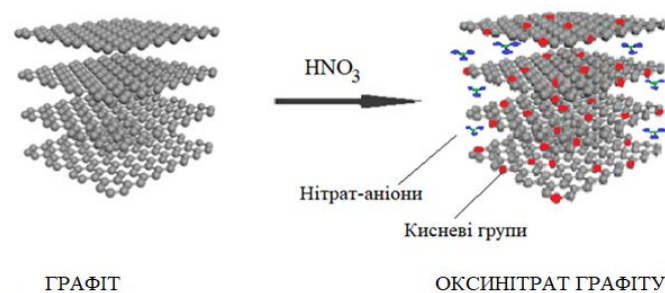


Рис. 2. Структура оксинітрату графіту

Апріорі можна припустити, що структура ONG є рішенням проблеми розшарування графіту на графенові моношари за рахунок послаблення взаємодій в міжшаровому просторі нітрату графіту. Слід відмітити, що інформація про подібні гібридні графітові структури в літературі відсутня, а технологічність синтезу та хімічна стійкість ONG протягом тривалого часу робить їх перспективним вихідним матеріалом для отримання графенів та інших вуглецевих наноматеріалів.

Мета роботи – дослідження закономірностей утворення оксинітрату графіту в системі графіт-азотна кислота з ідентифікацією продукту реакції при варіюванні температури, часу синтезу та співвідношення реагентів.

**Результати дослідження.** В дослідженні використовували димлячу азотну кислоту ( $\rho = 1,50 \text{ г/см}^3$ ) та кристалічний малозольний графіт Заваллівського родовища (Україна) марки ГСМ-1 з фракціонованим лінійним розміром частинок  $0,200\text{--}0,315 \text{ мм}$ .

FTIR-спектри отримані для порошкоподібних сумішей графітових зразків (5%) та KBr (95%) за допомогою приладу Perkin-Elmer Spectrum RXI FT-IR System. Зміни просторової структури графітового каркасу оцінювали методом рентгенофазового аналізу (РФА) на приладі ДРОН-3М з джерелом випромінювання  $\text{CuK}\alpha$  ( $0,154181 \text{ нм}$ ,  $30 \text{ кВ}$ ,  $20 \text{ мА}$ ). Дифрактограми реєстрували в діапазоні кутів  $2\theta$   $5\text{--}100$  град зі швидкістю розгортки  $1 \text{ град/хв}$ . Кутове становище рефлексів визначали з точністю  $\pm 0,02$  град.

**Синтез оксинітрату графіту.** Нітрат оксиду графіту (№ 1–11) отримували у дві стадії: обробка графіту димлячою азотною кислотою та ізотермічна витримка отриманого оксинітрату графіту.

В реактор місткістю  $40 \text{ см}^3$ , обладнаний сорочкою та вертикальною мішалкою, що обертається зі швидкістю  $(400 \pm 10) \text{ об/хв}$ , поміщали  $10 \text{ г}$  графіту. Для нагрівання реактору в його сорочку за допомогою циркуляційного термостату марки U-3 безперервно подавали воду, температуру якої контролювали з точністю  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . При температурі  $85^{\circ}\text{C}$  графіт перемішували протягом  $10 \text{ хв}$ . Додавали азотну кислоту в кількості від  $0,5$  до  $10 \text{ см}^3$ , що забезпечує співвідношення  $\text{HNO}_3$ : графіт в діапазоні  $0,05\text{--}1,0 \text{ см}^3/\text{г}$ . Реакційну суміш перемішували протягом заданого часу, переносили в чашку Петрі, розподіляли рівномірним шаром та визначали масу реакційної суміші ( $m_1$ ) протягом часу ізотермічної витримки. Суміш витримували в контакт з атмосферою протягом  $24 \text{ діб}$  при температурі  $25\text{--}30^{\circ}\text{C}$  до досягнення постійної ваги твердого продукту – оксинітрату графіту ( $m_{\text{ONG}}$ ). Отриманий

продукт є сухим лускатим порошком з металевим блиском, який візуально не відрізняється від вихідного графіту.

В табл. 1 представлені умови синтезу і вміст інтеркаланту (азотної кислоти) в оксинітраті графіту при варіюванні співвідношення  $\text{HNO}_3$ : графіт. В умовах синтезу оксинітрату графіту, які описані вище, процес окислювальної інтеркаляції графіту димлячою азотною кислотою здійснюється за схемою [29]: за рахунок рівноваги



в кислоті утворюється катіон нітронію  $\text{NO}_2^+$ ; катіон нітронію окислює вуглець графітової ґратки з виділенням діоксиду азоту та утворенням поліаренових катіонів  $\text{C}_n^+$ :



нітрат-аніон інтеркалюється в графітову матрицю для компенсації позитивного заряду вуглецю з утворенням внутрішньоґраткових іонних пар  $\text{C}_n^+ \text{NO}_3^-$  згідно з рівнянням (1). В свою чергу азотна кислота сольватує утворені структури ONG.

Після закінчення синтезу виділення  $\text{NO}_2$  не спостерігається, а кінцевий продукт є сумішшю ONG,  $\text{HNO}_3$ , що не задіяна в хімічних перетвореннях (2), (3), та води. При цьому вага реакційної суміші після закінчення синтезу ( $m_1$ ) завжди менше початкової маси стартової суміші графіту і  $\text{HNO}_3$  ( $m_0$ ), як показано на рис. 3 для системи  $\text{HNO}_3$ : графіт (№ 11, табл. 1). Протягом ізотермічної витримки спостерігається монотонне зниження маси реакційної суміші до постійного значення, яке є масою цільового продукту ONG ( $m_{\text{ONG}}$ ). Ця маса не змінюється тривалий час (на протязі 12 місяців), що свідчить про стабільність ONG, отриманого в запропонованих умовах. Для кількісної оцінки ступеню перетворення вихідного графіту у ONG використовували значення приросту маси  $\Delta m_{\text{ONG}}$  (%) по відношенню до маси графіту (10 г для зразків 1–11, табл. 1).

Таблиця 1

**Вміст інтеркаланту в ONG**

Зразок	Витрати азотної кислоти, см <sup>3</sup> /10 г графіту	Вміст інтеркаланту $m_i$ , % мас.	
		свіжоприготовлений продукт ( $m_1$ )	кінцевий продукт ( $m_2$ )
1	0,5	2,3	2,3
2	1	5,5	5,2
3	2	12,5	11,9
4	3	21,1	17,4
5	4	25,7	20,2
6	5	36,8	23,4
7	6	35,6	21,5
8	7	45,5	23,2
9	8	50,0	25,0
10	9	67,7	29,6
11	10	70,6	29,5

На рис. 4 продемонстровано вплив часу синтезу ONG в системі  $\text{HNO}_3$ : графіт (№ 11, табл. 1) на приріст маси продукту ( $\Delta m_{\text{ONG}}$ ) після ізотермічної витримки протягом 1 доби. Залежність має екстремальний характер з максимальними значеннями приросту маси ONG в інтервалі часу синтезу 10–30 хв.

Вид кривої (рис. 4) є типовим при здійсненні у системі  $\text{HNO}_3$ : графіт двох конкурентних процесів: утворення інтеркальованого продукту за рівняннями (1) та (3) та його руйнування за

рахунок вивільнення інтеркаланту з міжшарових просторів графіту. При цьому швидкість лімітуючою стадією є друга стадія, яка характеризується втратою маси продукту.

Процес функціоналізації та інтеркаляції поліаренових (графенових) шарів супроводжуються приростом маси графіту та в умовах експерименту, як свідчать дані рис. 4, повністю закінчується за 10 хв. Зменшення маси продукту на східній гілці кривої (рис. 4) свідчить про активну деінтеркаляцію ONG, яка прискорюється температурою синтезу 85 °С. При цьому термодеструкція кисневих функціональних груп графітової ґратки уявляється маловірогідною, оскільки гіпотетичні гідрокси-, карбоксил-, епоксидні групи є стабільними в температурних умовах експерименту.

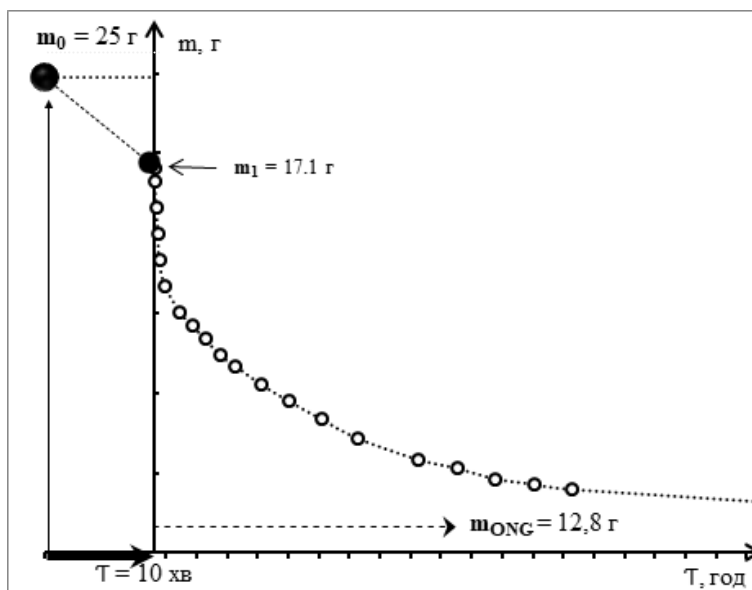


Рис. 3. Зміна маси продукту в процесі синтезу та ізометричної витримки в системі  $\text{HNO}_3$ : графіт ( $10 \text{ см}^3:10\text{г}$ ) при температурі 85 °С

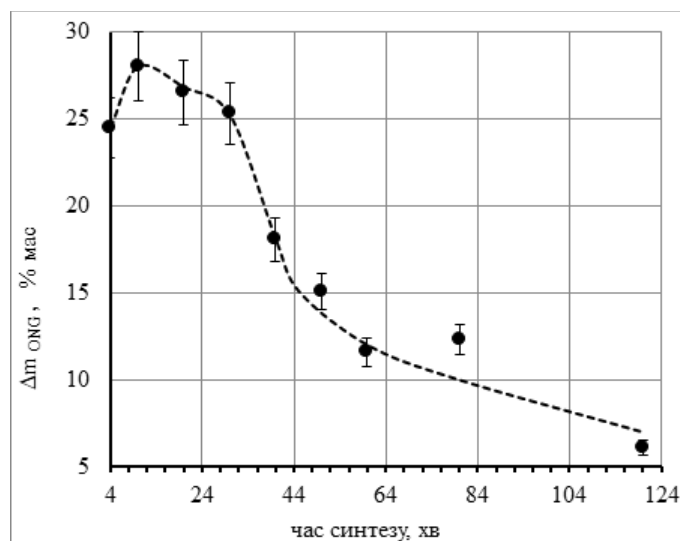


Рис. 4. Залежність величини приросту маси продукту  $\Delta m_{ONG}$  від часу синтезу в системі  $\text{HNO}_3$ : графіт ( $10 \text{ см}^3:10\text{г}$ ) при температурі 85 °С

Вплив співвідношення  $\text{HNO}_3$ : графіт ( $\alpha$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ) на значення приросту маси  $\Delta m_1$  (1) та  $\Delta m_{ONG}$  (2) відображено на рис. 5.

Значення приросту маси реакційної суміші після закінчення синтезу  $\Delta m_1$  (1, рис. 5) очікувано лінійно зростає зі зростанням співвідношення  $\alpha$ . В свою чергу, значення приросту маси ONG –  $\Delta m_{ONG}$  (2, рис. 5) досягає постійної величини (28–29%) при співвідношенні  $\alpha = 1$ .

Отримані результати дозволяють визначити оптимальні умови синтезу оксинітрату графіту: час перемішування реакційної суміші графіт-димляча азотна кислота – 10 хв; температурний режим процесу інтеркаляція-окислення – 85 °C; співвідношення  $HNO_3$ : графіт – 0,5–1,0  $cm^3/g$ ; тривалість ізотермічної витримки – 24 год.

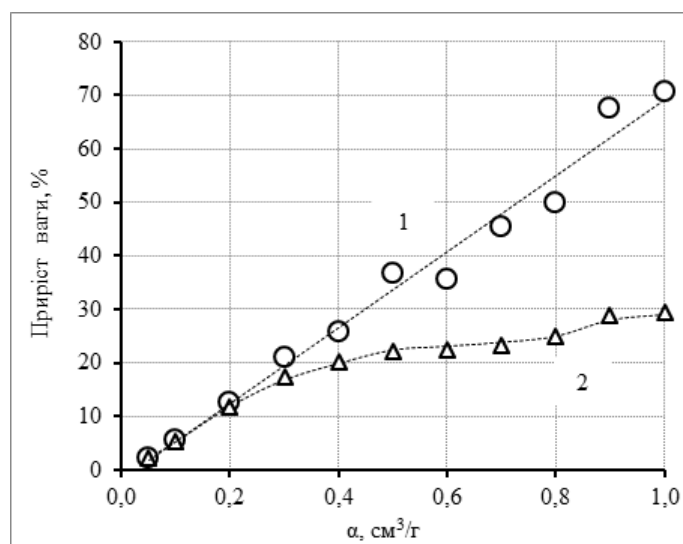


Рис. 5. Залежність величини приросту маси  $\Delta m_1$  (1) та  $\Delta m_{ONG}$  (2) від співвідношення  $HNO_3$ : графіт ( $\alpha, cm^3/g$ ): час синтезу 10 хв при температурі 85 °C

Для ідентифікації отриманого продукту було використано методи ІЧ- та РФА-аналізу. Слід наголосити, що ці методи є найбільш поширеними для вивчення структури графіту та його оксиду, а також сполук інтеркальованого графіту й за останні роки в науковій літературі накопичено чималий матеріал з цього питання [3, 4, 19, 31, 32]. Проте структура графітових та графенових сполук залишається дещо невизначеною, бо властивості кінцевих продуктів значно залежать від способу отримання, температури термічного відшарування, від типу графітового попередника, умов та ефектів старіння при зберіганні на повітрі. Тому зрозуміло, що як для оксидів графіту, так і для інтеркальованих сполук не можливо запропонувати єдину «справжню» молекулярну структуру, а в ідентифікації графітових продуктів існує велика ймовірність припущень, розбіжностей та аналогій.

*FTIR-дослідження структури ONG.* ІЧ-спектр оксинітрату графіту (зразок № 5, табл. 1) представлено на рис. 6.

Ідентифікацію оксинітрату графіту проводили із залученням літературних даних з вивчення структури оксиду графіту [31] та інтеркальованого нітрату графіту [32], що наведені у табл. 2. Результати, отримані за допомогою FTIR-спектроскопії, підтверджують існування кисневмісних груп в отриманому нітраті оксиду графіту: смуга поглинання при 3422  $cm^{-1}$  відповідає валентними коливаннями групи -ОН; пік поглинання при 1775  $cm^{-1}$  відноситься до карбонілу C=O складноєфірних та лактонних груп; смуга 1625  $cm^{-1}$  описує скелетні вібрації зв'язку -C=C- неокисленого графіту; піки поглинання 1222  $cm^{-1}$  та 1044  $cm^{-1}$  пов'язані з валентними коливаннями групи C=O; коливання епоксидних груп спостерігається при 1041 та 979  $cm^{-1}$ . В свою чергу дані ІЧ-спектра свідчать про наявність в ONG азотної кислоти, як у вигляді інтеркальованого аніону  $NO_3^-$  (смуги поглинання 1676, 1413, 1307, 844  $cm^{-1}$ ), так і у формі сольватної кислоти  $HNO_3$  (1413, 1393  $cm^{-1}$ ).

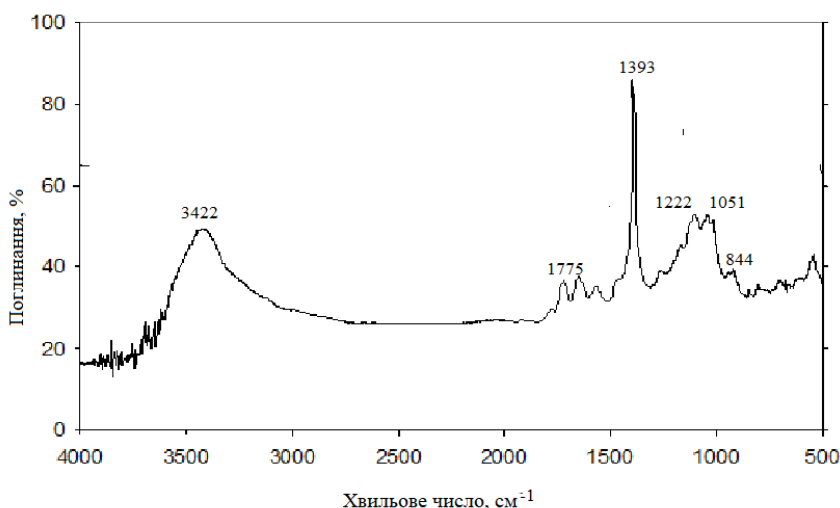


Рис. 6. ІЧ-спектр оксинітрату графіту

Таблиця 2

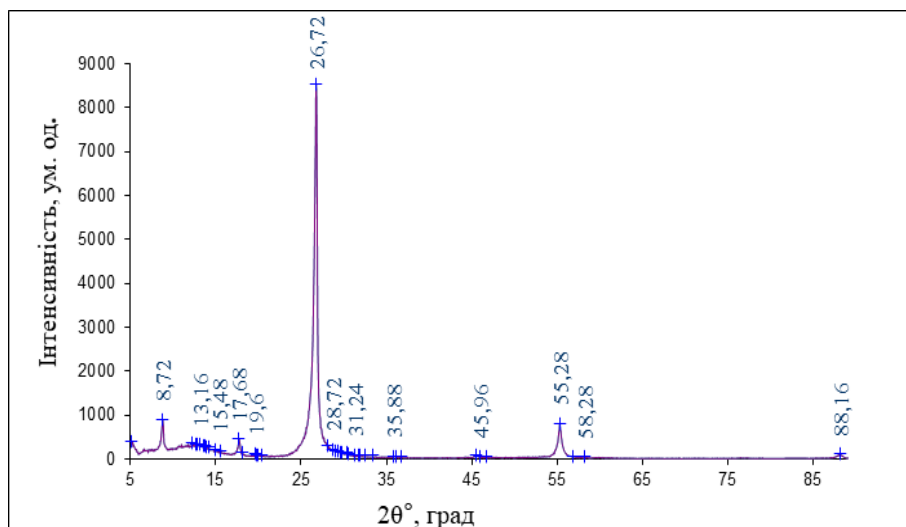
Дані FTIR-спектроскопії (хвильове число, см<sup>-1</sup>) оксиду графіту, нітрату графіту та оксинітрату графіту

Оксид графіту [31]	Нітрат графіту [32]		Оксинітрат графіту
	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
3422 (-OH)			3422
1720 (C=O)			1775
		1680	1676
1625 (-C=C-)	1410	1410	1413
	1395		1393
		1311	1307
1226 (-C-O-)			1222
1041, 979 (-C-O- епоксид)			1051, 982
		838	844

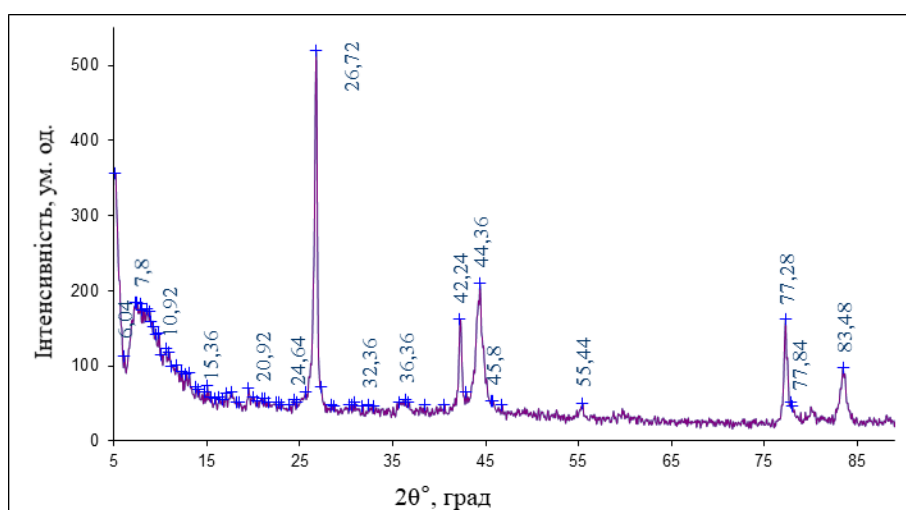
Більш детальний аналіз даних рис. 6 дозволяє констатувати відсутність вірогідної реакції нітрування графіту. В спектрі не виявлені ароматичні нітрогрупи - відповідні смуги поглинання в областях хвильових чисел 1560–1500 см<sup>-1</sup> та 1360–1340 см<sup>-1</sup> є відсутніми. Не ідентифіковані також і фенольні групи в інтервалі 1200 см<sup>-1</sup> (деформаційні O-H) та 1410–1310 см<sup>-1</sup> (валентні C-O). Хіноїдні групи проявляються смугою поглинання при 1650 см<sup>-1</sup>, а поглинання при 1710 см<sup>-1</sup> можна віднести до C=O-груп, поява яких можлива при окисленні периферійних ароматичних кілець графенів. В ІЧ-спектрі ідентифікуються майже всі функціональні групи, утворення яких можна припускати, виходячи із загальних знань про продукти окислення поліароматичних сполук азотною кислотою.

Таким чином, за даними FTIR-спектроскопії структура отриманого в цьому дослідженні оксинітрату графіту не суперечить гіпотезі, що даний продукт є гібридною сполукою між оксидом та нітратом графіту.

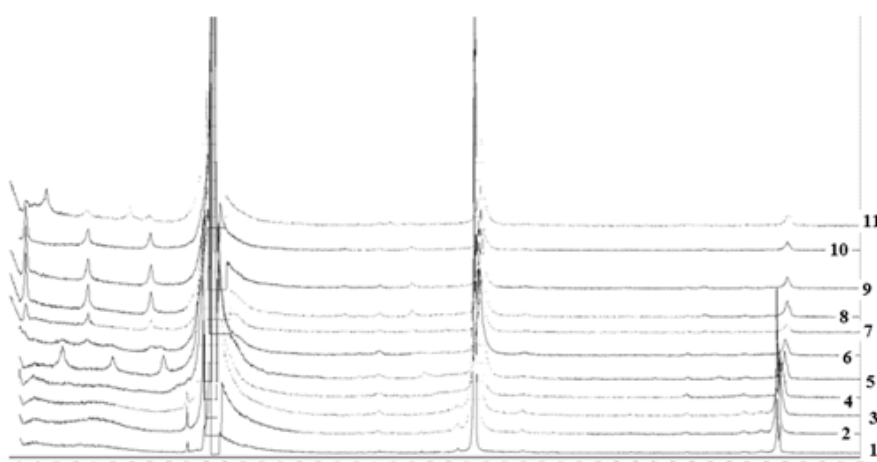
*Рентгено-фазовий аналіз продукту.* Методом РФА-аналізу підтверджена наявність фази оксиду графіту в ONG після процедури ізотермічної витримки. На рис. 7 представлені оглядові дифрактограми продукту окислення графіту димлячою азотною кислотою при співвідношенні HNO<sub>3</sub>: графіт 1 см<sup>3</sup>/г.



(a)



(b)



(c)

Рис. 7. Оглядова дифрактограма продукту окислення графіту димлячою азотною кислотою: співвідношення  $\text{HNO}_3$ : графіт  $1 \text{ cm}^3/\text{г}$  – метод зйомки: паралельно до кристалографічної осі  $L_c$  (a), перпендикулярно до кристалографічної осі  $L_c$  (b); зразки № 1–11, табл. 1 (c)

На дифрактограмі визначено наступні рефлекси відображення від площин (001) при значеннях  $2\theta$ :  $8,72^\circ$  ( $d=10,140\text{ \AA}$ );  $12,28^\circ$  ( $d=7,208\text{ \AA}$ );  $17,68^\circ$  ( $d=5,016\text{ \AA}$ );  $19,6^\circ$  ( $d=4,529\text{ \AA}$ );  $26,72^\circ$  ( $d=3,336\text{ \AA}$ );  $55,28^\circ$  ( $d=1,662\text{ \AA}$ );  $88,16^\circ$  ( $d=1,109\text{ \AA}$ ). Ці дані свідчать про утворення фазового складу графіту при його інтеркаляції-окисленні димлячою азотною кислотою. Графітна фаза присутня на усіх дифрактограмах зразків № 1–11 (табл. 1), що представлені на рис. 7, с, а її кількість зменшується із збільшенням азотної кислоти до співвідношення  $\alpha=1$ . Піки з кутом дифракції  $2\theta$  менш  $26,72^\circ$  відносяться до утвореної в процесі окислення графіту фази оксиду графіту (рефлекси при  $2\theta$ :  $6,72^\circ$ ,  $8,92^\circ$  і  $13,16^\circ$ ). За положенням рефлексу (100) (при  $2\theta=42,24^\circ$ ;  $d_{(100)}=2,139\text{ \AA}$ ) розрахована постійна елементарної клітини  $a=2,431\text{ \AA}$ , яка на  $0,03\text{ \AA}$  менша за аналогічну величину у графіті. Цей факт говорить про те, що в ONG вуглеці в графенових площинах мають  $sp^2$ -гібридизацію і тому кисневі групи можуть розташовуватись лише на периферії поліаренових ґраток.

Отримані результати з фазового складу продукту дозволяють ідентифікувати його як сполуку інтеркаляції графіту другого та третього ступенів інтеркаляції (при  $\alpha \geq 0.7$ ), графенові ґратки якої по периферії функціоналізовані кисневовмісними групами. При цьому перехід структур ONG від вищого до нижчого ступеню інтеркаляції зростає зі збільшенням вагового співвідношення  $\text{HNO}_3$ : графіт.

**Висновки.** Встановлено, що в результаті взаємодії графіту з димлячою азотною кислотою при температурі  $85^\circ\text{C}$  з наступною ізотермічною витримкою в температурному режимі  $25\text{--}30^\circ\text{C}$  утворюється нова графітова сполука – оксинітрат графіту. Цей стабільний продукт має гібридну графітову структуру, яка уявляє собою периферійно окиснені графенові шари, міжплощинний простір яких заповнено нітрат-аніонами з сольватованими молекулами азотної кислоти.

За даними ІЧ-досліджень структурні фрагменти нітрату графіту представлені внутрішньоґратковими іонними парами поліаренових катіонів (або катіон-радикалів) з інтеркальованими нітрат-аніонами. В свою чергу, структури, подібні до оксиду графіту, представлені шарами поліаренів (графенів), що функціоналізовані кисневими групами: гідроксильними, хіноїдними, простими, лактонними тощо.

Отримані результати дозволяють рекомендувати оксинітрат графіту як перспективний стабільний протягом тривалого часу наноматеріал для нових ефективних технологій отримання оксиду графену. Подальші дослідження, пов'язані з оксинітратом графіту, будуть спрямовані на пошук практичних застосувань отриманого продукту.

## References

## Література

1. Vidya, H., Kumara, S. B. E., Sharma, S. C., Jayaprakash, G. K., Hariprasad, S. A. (2021). Effect of graphite oxide and exfoliated graphite oxide as a modifier for the voltametric determination of dopamine in presence of uric acid and folic acid. *Sci. Rep.*, 11, 24040.
2. Kaloudis, N., Zygouri, P., Chalmpes, N., Spyrou, K., Gournis, D., Pavlidis, I. V. (2022). Effect of Graphite Oxide on the Catalytic Behavior of (S)-Selective Amine Transaminases. *Front. Catal.*, 1: 803850.
3. Muzyka, R., Drewniak, S., Pustelny, T., Sajdak, M., Drewniak, Ł. (2021). Characterization of Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide Obtained from Different Graphite Precursors and Oxidized by Different Methods Using Raman Spectroscopy Statistical Analysis. *Materials*, 14(4), 769.

1. Vidya H., Kumara S. B. E., Sharma S. C., Jayaprakash G. K., Hariprasad S. A. Effect of graphite oxide and exfoliated graphite oxide as a modifier for the voltametric determination of dopamine in presence of uric acid and folic acid. *Sci. Rep.* 2021. Vol. 11. 24040.
2. Kaloudis N., Zygouri P., Chalmpes N., Spyrou K., Gournis D., Pavlidis I. V. Effect of Graphite Oxide on the Catalytic Behavior of (S)-Selective Amine Transaminases. *Front. Catal.* 2022. Vol. 1. 803850.
3. Muzyka R., Drewniak S., Pustelny T., Sajdak M., Drewniak Ł. Characterization of Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide Obtained from Different Graphite Precursors and Oxidized by Different Methods Using Raman

4. Drewniak, S., Muzyka, R., Stolarczyk, A., Pustelny, T., Kotyczka-Morańska, M., Setkiewicz, M. (2016). Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors. *Sensors*, 16(1), 103.
5. Thangamuthu, M., Hsieh, K. Y., Kumar, P. V., Chen, G.-Y. (2019). Graphene- and Graphene Oxide-Based Nanocomposite Platforms for Electrochemical Biosensing Application. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(12), 2975.
6. Zeighampour, F., Khoddami, A., Hadadzadeh, H., Ghane, M. (2022). Thermal conductivity enhancement of shape-stabilized phase change nanocomposites via synergistic effects of electrospun carbon nanofiber and reduced graphite oxide nanoparticles. *Journal of Energy Storage*, 51, 104521.
7. Shahriari, S., Sastry, M., Panjkar, S., Raman, R. K. S. (2021). Graphene and Graphene Oxide as a Support for Biomolecules in the Development of Biosensors. *Nanotechnol. Sci. Appl.*, 14: 197–220.
8. Brodie, B. C. (1960). Sur le poids atomique du graphite (On the atomic weight of graphite). *Ann. Chim. Phys.*, 59: 466–472.
9. Staudenmaier, L. (1898). Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 31: 1481–1487.
10. Hofmann, U., Holst, R. (1939). Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 72: 754–771.
11. Pat. 2798878 US, MPK S01V 31/00. Preparation of graphitic acid. Hummers W.S. (US), patentovlasnyk National Lead Company. (US). № US444400; zaiavl. 19.07.1954; opubl. 09.07.1957. URL: www.uspto.gov.
12. Dimiev, A.M., Eigler, S. (2016). Graphene Oxide: Fundamentals and Applications, 1st ed.; John Wiley & Sons: Chichester, West Sussex, UK, 439 p.
13. Chua, C.K.; Pumera, M. (2014). Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.*, 43: 291–312.
14. Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Aleman, L. B., Lu, W., Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4: 4806–4814.
- Spectroscopy Statistical Analysis. *Materials*. 2021. Vol. 14(4). 769.
4. Drewniak S., Muzyka R., Stolarczyk A., Pustelny T., Kotyczka-Morańska M., Setkiewicz M. Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors. *Sensors*. 2016. Vol. 16(1). 103.
5. Thangamuthu M., Hsieh K. Y., Kumar P. V., Chen G.-Y. Graphene- and Graphene Oxide-Based Nanocomposite Platforms for Electrochemical Biosensing Application. *International Journal of Molecular Sciences*. 2019. Vol. 20(12). 2975.
6. Zeighampour F., Khoddami A., Hadadzadeh H., Ghane M. Thermal conductivity enhancement of shape-stabilized phase change nanocomposites via synergistic effects of electrospun carbon nanofiber and reduced graphite oxide nanoparticles. *Journal of Energy Storage*. 2022. Vol. 51. 104521.
7. Shahriari S., Sastry M., Panjkar S., Raman R. K. S. Graphene and Graphene Oxide as a Support for Biomolecules in the Development of Biosensors. *Nanotechnol. Sci. Appl.* 2021. Vol. 14. P. 197–220.
8. Brodie B.C. Sur le poids atomique du graphite (On the atomic weight of graphite). *Ann. Chim. Phys.* 1960. 59. P. 466–472.
9. Staudenmaier L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1898. Vol. 31. P. 1481–1487.
10. Hofmann U., Holst R. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1939. Vol. 72. P. 754–771.
11. Pat. 2798878 US, МПК C01B 31/00. Preparation of graphitic acid. Hummers W. S. (US), патентовласник National Lead Company. (US). № US444400; заявл. 19.07.1954; опубл. 09.07.1957. URL: www.uspto.gov.
12. Dimiev A. M., Eigler S. Graphene Oxide: Fundamentals and Applications, 1st ed.; John Wiley & Sons: Chichester, West Sussex, UK, 2016. 439 p.
13. Chua C.K., Pumera M. Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. P. 291–312.
14. Marcano D. C., Kosynkin D. V., Berlin J. M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Aleman L. B., Lu W., Tour J. M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*. 2010. Vol. 4. P. 4806–4814.

15. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 39: 228–240.
16. Sun, L., Fugetsu, B. (2013). Mass production of graphene oxide from expanded graphite. *Mater. Lett.*, 109: 207–210.
17. Botas, C., Alvarez, P., Blanco, C., Santamaria, R., Granda, M., Ares, P., Rodriguez-Reinoso, F., Menendez, R. (2012). The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. *Carbon*, 50: 275–282.
18. Chen, H., Yang, Y., Boyle, D. T., Jeong, Y. K., Xu, R., de Vasconcelos, L. S., ... Cui, Y. (2021). Free-standing ultrathin lithium metal-graphene oxide host foils with controllable thickness for lithium batteries. *Nature Energy*, 6(8): 790–798.
19. Muzyka, R., Drewniak, S., Pustelny, T., Chrubasik, M., Gryglewicz, G. (2018). Characterization of graphite oxide and reduced graphene oxide obtained from different graphite precursors and oxidised by different methods using Raman spectroscopy. *Materials*, 7, 1050.
20. McAllister, M. J., Li, J. L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., Herrera-Alonso, M., Milius, D. L., Car, R., Prud'homme, R. K., Aksay, A. I. (2007). Single sheet functionalised graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem. Mater.*, 19: 4396–4404.
21. Aliyev, E., Filiz, V., Khan, M. M., Lee, Y. J., Abetz, C., Abetz, V. (2019). Structural Characterization of Graphene Oxide: Surface Functional Groups and Fractionated Oxidative Debris. *Nanomaterials*, 9(8), 1180.
22. Krishnan, D., Kim, F., Luo, J., Cruz-Silva, R., Cote, L. J., Jang, H. D., Huang, J. (2012). Energetic graphene oxide: Challenges and opportunities. *Nano Today*, 7: 137–152.
23. Guan, F., Ren, H., Yu, L., Cui, Q., Zhao, W., Liu, J. (2021). Nitrated Graphene Oxide Derived from Graphite Oxide: A Promising Energetic Two-Dimensional Material. *Nanomaterials*, 11, 58.
24. Zhang, W., Luo, Q., Duan, X., Zhou, Y., Pei, C. (2014). Nitrated graphene oxide and its catalytic activity in thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Materials Research Bulletin*, 50: 73–78.
25. Chen, D., Feng, H., Li, J. (2012). Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Chemical Reviews*, 112(11): 6027–6053.
26. Saidaminov, M. I., Maksimova, N. V., Zatonskih, P. V., Komarov, A. D., Lutfullin, M. A., Sorokina, N. E., Avdeev, 15. Dreyer D. R., Park S., Bielawski C. W., Ruoff R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39. P. 228–240.
16. Sun L., Fugetsu, B. Mass production of graphene oxide from expanded graphite. *Mater. Lett.* 2013. Vol. 109. P. 207–210.
17. Botas C., Alvarez P., Blanco C., Santamaria R., Granda M., Ares P., Rodriguez-Reinoso F., Menendez R. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. *Carbon*. 2012. Vol. 50. P. 275–282.
18. Chen H., Yang Y., Boyle D. T. et al. Free-standing ultrathin lithium metal-graphene oxide host foils with controllable thickness for lithium batteries. *Nat. Energy*. 2021. Vol. 6. P. 790–798.
19. Muzyka R., Drewniak S., Pustelny T., Chrubasik M., Gryglewicz G. Characterization of graphite oxide and reduced graphene oxide obtained from different graphite precursors and oxidised by different methods using Raman spectroscopy. *Materials*. 2018. Vol. 7. 1050.
20. McAllister M. J., Li J. L., Adamson D. H., Schniepp H. C., Abdala A. A., Liu J., Herrera-Alonso M., Milius D. L., Car R., Prud'homme R. K., Aksay A. I. Single sheet functionalised graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 4396–4404.
21. Aliyev E., Filiz V., Khan M. M., Lee Y. J., Abetz C., Abetz V. Structural Characterization of Graphene Oxide: Surface Functional Groups and Fractionated Oxidative Debris. *Nanomaterials*. 2019. Vol. 9(8). 1180.
22. Krishnan D., Kim F., Luo J., Cruz-Silva R., Cote L. J., Jang H. D., Huang J. Energetic graphene oxide: Challenges and opportunities. *Nano Today*. 2012. Vol. 7. P. 137–152.
23. Guan F., Ren H., Yu L., Cui Q., Zhao W., Liu J. Nitrated Graphene Oxide Derived from Graphite Oxide: A Promising Energetic Two-Dimensional Material. *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11. 58.
24. Zhang W., Luo Q., Duan X., Zhou Y., Pei C. Nitrated graphene oxide and its catalytic activity in thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Materials Research Bulletin*. 2014. V. 50. P. 73–78.
25. Chen D., Feng H., Li J. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Chemical Reviews*. 2012. Vol. 112(11). P. 6027–6053.
26. Saidaminov M. I., Maksimova N. V., Zatonskih P. V., Komarov A. D., Lutfullin M.

- V. V. (2013). Thermal decomposition of graphite nitrate. *Carbon*, 59: 337–343.
27. Salvatore, M., Carotenuto, G., De Nicola, S., Camerlingo, C., Ambrogio, V., Carfagna, C. (2017). Synthesis and Characterization of Highly Intercalated Graphite Bisulfate. *Nanoscale Research Letters*, 12(1), 167.
28. Vakhitova, L. M., Plavan, V. P., Shologon, V. I., Kalafat, K. V., Taran, N. A., Bessarabov, V. I. (2020). Pidvyshchennia vohnezakhysnoi efektyvnosti intumestsentnykh epoksydnykh pokryttiv spolukamy interkalovanoho hrafitu [Increase of the fire retardant efficiency of intumescent epoxy coatings by intercalated graphite compounds]. *Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnolohii ta dizainu. Seriya Tekhnichni nauky*, 6 (152): 55–65 [in Ukrainian].
29. Yaroshenko, A. P., Popov, A. F., Shapranov, V. V. (1994). Tekhnologicheskiye aspekty sinteza soley grafita. [Technological aspects of the synthesis of graphite salts]. *Zhurn. prikl. khimii*, 67(2): 204–211 [in Russian].
30. A.s. 1657474 SSSR. MKI5 S 01 V 31/04. Sposob polucheniya termicheski rasshirennogo grafita [Method for obtaining thermally expanded graphite]. G. I. Titelman. D. M. Bochkis. E. V. Gorozhankin et al.; IHEOS im. A. N. Hesmeyanova AN SSSR; Novomoskovskiy filial gos. in-ta azotnoy prom-sti i prod. organ. sinteza; № 4458644/26; zayavl. 11.07.1988; opubl. 23.06.1991; Byul. № 23. [in Russian].
31. Kartick, B., Srivastava, S. K., Srivastava, I. (2013). Green Synthesis of Graphene. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13(6): P. 4320–4324.
32. Conrad, M. P., Strauss, H. L. (1985). Infrared transmission spectrum of nitrate-intercalated graphite. *Physical Review B*, 31(10): 6669–6675.
- A., Sorokina N. E., Avdeev V. V. Thermal decomposition of graphite nitrate. *Carbon*. 2013. Vol. 59. P. 337–343.
27. Salvatore M., Carotenuto G., De Nicola S., Camerlingo C., Ambrogio, V., Carfagna C. Synthesis and Characterization of Highly Intercalated Graphite Bisulfate. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12(1). 167.
28. Вахітова Л. М., Плаван В. П., Шологон В. І., Калафат К. В., Таран Н. А., Бессарабов В. І Підвищення вогнезахисної ефективності інтумесцентних епоксидних покриттів сполуками інтеркальованого графіту. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. Серія Технічні науки*. 2020. № 6 (152). С. 55–65.
29. Ярошенко А. П., Попов А. Ф., Шапранов В. В. Технологические аспекты синтеза солей графита. *Журн. прикл. химии*. 1994. Т. 67, № 2. С. 204–211.
30. А.с. 1657474 СССР. МКИ5 С 01 В 31/04. Способ получения термически расширенного графита. Г. И. Тительман, Д. М. Бочкис, Э. В. Горожанкин и др.; ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова АН СССР; Новомосковский филиал гос. ин-та азотной пром-сти и прод. орган. синтеза; № 4458644/26; заявл. 11.07.1988; опубл. 23.06.1991. Бюл. № 23.
31. Kartick B., Srivastava S. K., Srivastava I. Green Synthesis of Graphene. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2013. Vol. 13(6). P. 4320–4324.
32. Conrad M. P., Strauss H. L. Infrared transmission spectrum of nitrate-intercalated graphite. *Physical Review B*. 1985. Vol. 31(10). P. 6669–6675.

**SHOLOGON VIKTOR**

Candidate of Chemical Sciences, Department of Nucleophilic Reactions Research, L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine  
Scopus Author ID: 6507045182  
<http://orcid.org/0000-0002-6249-5390>  
E-mail: [Shologon@nas.gov.ua](mailto:Shologon@nas.gov.ua)

**VAKHITOV RAMIL**

Postgraduate, Department of Applied Ecology, Technology of Polymers and Chemical Fibers, Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine  
Researcher ID: rid30607  
<http://orcid.org/0000-0002-9657-5743>  
E-mail: [vahitov89@gmail.com](mailto:vahitov89@gmail.com)

**TARAN NADIYA**

Candidate of Chemical Sciences, Department of Nucleophilic Reactions Research, L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine  
Scopus Author ID: 15119449100  
<http://orcid.org/0000-0003-1043-5596>  
E-mail: [N.A.Taran@nas.gov.ua](mailto:N.A.Taran@nas.gov.ua)

**VAKHITOVA LIUBOV**

Candidate of Chemical Sciences, Department of Nucleophilic Reactions Research, L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine  
Scopus Author ID: 8443383300  
Researcher ID: J-9402-2016  
<http://orcid.org/0000-0003-1923-7895>  
E-mail: [L.M.Vakhitova@nas.gov.ua](mailto:L.M.Vakhitova@nas.gov.ua)

**BESSARABOV VOLODIMIR**

Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Nucleophilic Reactions Research, L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine;  
Department of Industrial Pharmacy, Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine  
Scopus Author ID: 36917184700  
Researcher ID: D-3425-2017  
<http://orcid.org/0000-0003-0637-1729>  
E-mail: [v.bessarabov@kyivpharma.eu](mailto:v.bessarabov@kyivpharma.eu)

<sup>1</sup>SHOLOGON V. I., <sup>2</sup>VAKHITOV R. A., <sup>1</sup>TARAN N. A.,  
<sup>1</sup>VAKHITOVA L. M., <sup>1,2</sup>BESSARABOV V. I.

<sup>1</sup>L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

**SYNTHESIS AND IDENTIFICATION OF GRAPHITE OXYNITRATE**

**Purpose.** Investigation of the patterns of formation of graphite oxynitrate in the graphite-nitric acid system with the identification of the reaction product by varying the synthesis time and the ratio of reagents.

**Methodology.** Graphite oxynitrate was obtained by oxidation of natural flake graphite with fuming nitric acid. The structure of the reaction product was determined by FTIR spectroscopy and X-ray phase analysis.

**Findings.** The processes of graphite oxidation and intercalation in the graphite-fuming HNO<sub>3</sub> system with the procedure of isothermal exposure of the reaction mixture were studied. It has been established that when graphite interacts with fuming nitric acid at a temperature of 60–95°C, followed by isothermal holding in a temperature regime of 20–30°C, a new hybrid graphite compound is formed – graphite oxide nitrate. This product is a graphite oxide of the second and third degrees of intercalation with fragments of graphene lattices and single-walled carbon nanotubes, intercalated with nitrate anions and solvated with nitric acid. The optimal conditions for the synthesis of graphite oxynitrate are determined: the time of stirring the reaction mixture of graphite-fuming nitric acid is 10 min; temperature regime of the oxidation process – intercalation is 85 °C; HNO<sub>3</sub>: graphite ratio is 0.4–0.5 cm<sup>3</sup>/g; duration of isothermal exposure – 24 hours. According to IR-data, structural fragments of graphite nitrate are represented by intralattice ion pairs of polyarene cations (or radical cations) with intercalated nitrate anions. In turn, graphite oxide structures are represented by layers of polyarenes (graphenes) functionalized with oxygen groups: hydroxyl, epoxy, quinoid, simple, lactone, etc.

The results obtained make it possible to recommend graphite oxynitrate as a promising, long-term stable nanomaterial for new efficient technologies of graphene oxide.

**Originality.** Graphite oxynitrate, a hybrid graphite structure of graphite oxide intercalated with nitrate anions, was obtained for the first time.

**Practical value.** The optimal conditions for the synthesis of graphite oxynitrate are determined, which can be used in the development of appropriate nanotechnologies.

**Keywords:** graphite oxynitrate; intercalated graphite compounds; graphite oxide; graphene; graphene oxide.

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2022.5.8>

УДК 678.742.4

ЯЩУК Є. С., СОВА Н. В., СЛЄПЦОВ О. О.,  
ФЕДОРІВ Т. Р., ОСАУЛЕНКО С. І.

Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

## ПОВТОРНА ПЕРЕРОБКА СПВПОЛІМЕРУ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ В ПРОЦЕСІ АДИТИВНОГО ВИРОБНИЦТВА

**Мета дослідження.** Дослідження властивостей співполімеру ПЕТ, переробленого методом адитивного виробництва.

**Методи дослідження.** Визначали основні фізико-механічні властивості дослідних зразків – міцність та відносне видовження при розриві за ISO 527-2:2012, модуль пружності при згині – BS EN ISO 178:2003, густину за ISO 1183-1:2019. Визначення показника текучості розплаву композитів проводили згідно ISO 1133-1:2011 на капілярному віскозиметрі постійного тиску при температурі  $(250 \pm 0,5)^\circ\text{C}$  та масі вантажу 2,16 кг.

**Результати.** Відходи співполімеру поліетилентерефталату, що утворюються під час адитивного виробництва, характеризуються високою однорідністю та не містять домішок інших матеріалів, що позитивно впливає на механічні властивості вторинної сировини. Вибір температури екструзії під час налаштування параметрів адитивного виробництва визначається значенням показника текучості розплаву полімерного матеріалу. Попереднє висушування мононитки полімеру забезпечує отримання більш монолітного виробу при умові підвищення температури екструзії, порівняно з кондиціонованою монониткою. Тип заповнення при адитивному виробництві суттєво впливає на кінцеві механічні властивості готового виробу. Заповнення  $90^\circ$  дозволяє отримувати вироби з максимально високими значеннями механічних характеристик, що зумовлено реалізацією ефекту орієнтаційного витягування розплаву полімеру та впорядкування його надмолекулярної структури.

**Наукова новизна.** Встановлено, що максимальні значення механічних характеристик у дослідному зразку з PET-G досягаються при типі заповнення  $90^\circ$  при попередньому висушуванні мононитки, що зумовлено ефектом орієнтаційного витягування при адитивному виробництві зразка.

**Практична значимість.** Встановлено можливість повторної переробки відходів адитивного виробництва співполімеру поліетилентерефталату у готові вироби без суттєвого зниження їх механічних характеристик.

**Ключові слова:** співполімер поліетилентерефталату; адитивне виробництво; технологічні параметри; мононитка; тип заповнення; орієнтаційне витягування.

**Вступ.** Адитивне виробництво сучасний і прогресивний метод переробки полімерів [1]. За останні 5–7 років адитивне виробництво еволюціонувало від прототипування до дрібносерійного виробництва і активно розвивається [2]. Як і в будь-якого методу виробництва в адитивному виробництві утворюються відходи у вигляді бракованих виробів, елементів підтримок, залишків монониток та пробні зразки при налаштуванні параметрів процесу. До відходів належать також вироби, що частково або повністю втратили свої споживчі властивості, наприклад при прототипуванні. Таким чином, питання переробки цих відходів є актуальною задачею в розвитку адитивних технологій. На відміну від промислових відходів полімерних матеріалів інших технологій полімерної галузі, полімерні відходи адитивного виробництва не забруднені іншими домішками, як правило, сортовані за типом пластику і можуть піддаватись повторному переробленню шляхом подрібнення. Подрібнення відходів адитивного виробництва дозволяє отримати вторинну сировину з високою насипною щільністю і гарною сипучістю, яку далі можна використати для виготовлення монониток для адитивного виробництва або в інших технологіях переробки полімерних матеріалів.

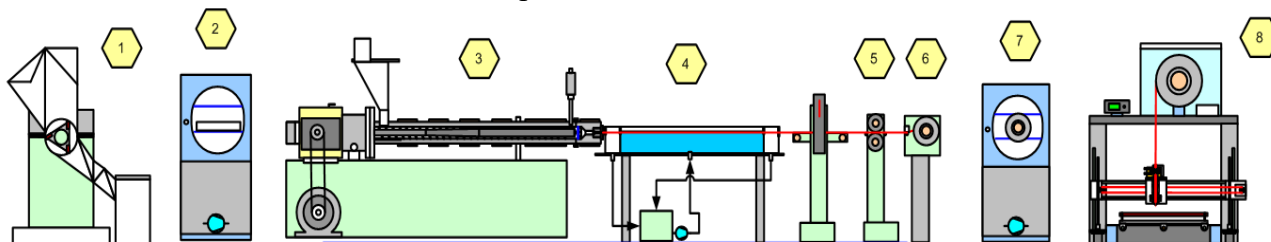
Глікольмодифікований співполімер поліетилентерефталату (PET-G) є одним з поширених матеріалів в адитивному виробництві. Завдяки низькій усадці, високим фізико-

механічним властивостям та простоті формування виробів полімерний матеріал широко застосовується для виготовлення деталей як для побутового так і технічного призначення [3–5].

Дослідження можливості вторинної переробки полімерного матеріалу після адитивного виробництва на прикладі поширеного PET-G та її вплив на властивості отриманих виробів є актуальною задачею в напрямку вирішення питання переробки відходів адитивного виробництва.

**Постановка завдання.** Метою даної роботи було дослідження властивостей співполімеру ПЕТ, переробленого методом адитивного виробництва.

**Методологія досліджень.** В роботі було використано первинний глікольмодифікований співполімер поліетилентерефталату (PET-G) марки Skygreen KN100, вторинний PET-G, який отримували шляхом подрібнення бракованих виробів з PET-G після адитивного виробництва, а також суміш первинного та вторинного PET-G у співвідношенні 50/50. З усіх видів полімерних матеріалів отримували мононитку діаметром 1,75 мм за технологічною схемою наведеною на рис. 1.



Умовні позначення: 1 – подрібнювач для відходів PET-G; 2 – висушувач PET-G; 3 – екструдер для гомогенізації розплаву полімеру; 4 – ванна для охолодження мононитки; 5 – тягучий пристрій; 6 – намотування мононитки; 7 – висушувач отриманої мононитки; 8 – пристрій для адитивного формування виробів

**Рис. 1. Схема лабораторної установки для отримання мононитки, придатної для адитивного виробництва**

Попередньо полімерний матеріал піддавали висушуванню у повітряній термошафі при 50°C протягом 8 год. Далі полімер піддавали пластикації на одношнековому екструдері з діаметром шнеку 25 мм, співвідношенням  $L/D = 28$ . Температури на зонах екструдеру 260–270–260–265°C. Продуктивність – 2,5 кг/год. Для формування мононитки використовувалась фільтра діаметром 2,5 мм. Швидкість приймання мононитки складала 21 м/хв. Температура води у ванні охолодження – 70°C.

З первинної сировини отримана мононитка з коливанням товщини в межах  $\pm 30$ мкм. З вторинної сировини – подрібнених відходів адитивного виробництва, було отримано мононитку з вищою різновтовщинністю –  $\pm 80$ –100 мкм, що є негативним фактором при налаштуванні параметрів адитивного виробництва. Тому дану мононитку подрібнили і ще раз сформували мононитку вже з гранульованої сировини. В цьому випадку вдалось отримати мононитку з різновтовщинністю в межах  $\pm 30$ мкм. Також було отримано мононитку з суміші первинного та вторинного PET-G у співвідношенні 50/50. Товщину мононитки визначали методом прямого вимірювання ручним мікрометром MITUTOYO серія 103.

З отриманих монониток PET-G методом адитивного виробництва за технологією пошарового нанесення розплаву полімеру було виготовленні стандартні зразки для випробування на розтяг [6], згин [7] та удар [8]. Також визначали густину матеріалу [9] у вигляді мононитки та адитивно сформованих зразків, і показник текучості розплаву [10] мононитки у кондиціонованому та висушеному станах. Для отримання дослідних зразків методом адитивного виробництва використовували 3Д принтер типу PrusaI3.

Результати досліджень. Адитивне виробництво стандартних зразків здійснювали з монопітки, попередньо кондиціонованої протягом 5 днів при вологості RH = 60% та температурі 20°C та з монопітки, попередньо висушеної в повітряній термошафі при 60°C протягом 8 год. Технологічні параметри адитивного виробництва наведені в табл. 1.

Таблиця 1

**Технологічні параметри адитивного виробництва дослідних зразків**

№ п/п	Назва технологічного параметру	Значення			
		Первинний PET-G	Вторинний PET-G	Суміш 50/50 PET-G	
1	Температура екструзії, °C	260	250		
2	Температура екструзії першого шару, °C	265	255		
3	Коефіцієнт екструзії		1,05		
4	Швидкість подачі матеріалу, мм/хв		3800		
5	Ретракт, мм		1,00		
6	Наявність охолодження виробу		без охолодження		
7	Температура столу, °C		60		
8	Діаметр сопла, мм		0,40		
9	Ширина екструзії, мм		0,45		
10	Висота шару, мм		0,20		
11	Тип заповнення	-45° 45°	+	+	+
		90°	+	+	+
		0°	+	+	+
12	Попередня обробка монопітки	кондиціонування при T=20°C, RH=60%	+	+	+
		висушування при 60°C в термошафі	+	+	+
13	Кількість шарів оболонки зразка	верх	1	1	1
		низ	1	1	1
		периметр	1	1	1

Коефіцієнт екструзії величиною 1,05 для обраної моделі 3Д принтеру забезпечує отримання максимальної монолітності дослідного зразка. Ширина екструзії, товщина шару та коефіцієнт екструзії підібрані дослідним шляхом для даного типу принтеру для забезпечення максимальної монолітності виробу. Параметром відгуку була вага виробу.

Властивості монопітки, що застосовувалась для адитивного виробництва дослідних зразків наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

**Фізико-механічні властивості монопітки**

№ п/п	Властивості	Первинний PET-G	Вторинний PET-G	Суміш 50/50 PET-G
1	Міцність при розриві, МПа	45	49	47
2	Відносне видовження при розриві, %	11	8	9
3	Модуль пружності при розтязі, МПа	916	126	423
4	Густина, кг/м <sup>3</sup>	1273	1285	1270
5	ПТР, г/10 хв, */**	10/12	16/24	12/14

\* для висушеного зразка; \*\* для кондиціонованого зразка.

Показник текучості вторинного PET-G в два рази вищий за показник текучості первинного матеріалу. Цей параметр було враховано при виборі температури екструзії при адитивному виробництві і для вторинного PET-G використовували на 10°C нижчу температуру друку, що дозволило зменшити енерговитрати та забезпечити отримання якісної поверхні зразків. Також текучість пластику залежить від вологості матеріалу, і знижується при висушуванні мононитки.

Вторинний PET-G володіє невисокою жорсткістю, але не поступається первинному матеріалу за міцністю при розриві, що зумовлено високою однорідністю відходів адитивного виробництва та відсутністю домішок інших матеріалів.

Фізико-механічні властивості адитивно сформованих зразків з кондиціонованої мононитки представлені в табл. 3.

Таблиця 3

**Фізико-механічні властивості адитивно сформованих дослідних зразків з кондиціонованої мононитки**

№ п/п	Властивості	Первинний PET-G			Вторинний PET-G			Суміш 50/50 PET-G		
		0°	-45° 45°	90°	0°	-45° 45°	90°	0°	-45° 45°	90°
1	Міцність при розриві, МПа	25	21	36	32	45	39	23	27	30
2	Відносне видовження при розриві, %	4	5	6	5	6	6	4	5	5
3	Модуль пружності при розтязі, МПа	1033	554	557	192	430	1130	100	867	448
4	Модуль пружності при згині, МПа	1702	1763	1727	1743	1815	1762	1526	1605	1545
5	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>	58	36	143	34	42	48	104	121	139
6	Густина, кг/м <sup>3</sup>	1189	1181	1154	1244	1248	1251	1181	1126	1146

У випадку адитивного формування зразків з типом заповнення 0°, на механічні властивості готового виробу в основному впливає міжшарова адгезія полімерного матеріалу і значення міцності при розриві та модулю пружності найнижчі порівняно з іншими типами заповнення (рис. 2).

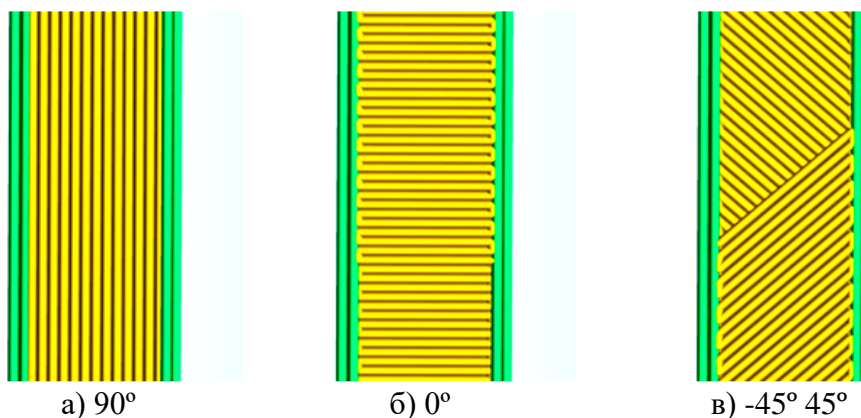


Рис. 2. Типи заповнення дослідних зразків при адитивному виробництві

Також значний вплив на механічні властивості адитивно сформованих зразків має густина, оскільки цей параметр вказує на рівень дефектності внутрішньої структури виробу.

Чим менша відмінність значень густини адитивно сформованого зразка та густини мононитки, тим більш монолітним є виріб і містить менше дефектів, що виступають осередками послаблення у готовому виробі. Для первинного матеріалу значення густини адитивно сформованого зразка на 8% нижче за значення густини для мононитки, а для вторинного – лише на 2,5%, що ймовірно пов'язано з різними значеннями текучості для цих матеріалів.

Найвищого значення жорсткості адитивно сформованих зразків вдалось досягти при типі заповнення  $-45^\circ 45^\circ$ , про що свідчить величина модуля пружності при згині.

Вторинний PET-G володіє механічними властивостями на рівні первинного PET-G, що вказує на можливість повторного перероблення відходів PET-G з адитивного виробництва без погіршення їх механічних характеристик.

Змішування вторинного та первинного PET-G у співвідношенні 50/50 дозволяє отримувати вироби з високими механічними характеристиками, економлячи первинну сировину.

Попереднє висушування мононитки перед адитивним виробництвом дозволяє отримати зразки, що володіють міцністю при розриві, вищою, ніж вихідна мононитка у випадку первинного PET-G (табл. 4). Для вторинного PET-G та суміші 50/50 значення міцності при розриві дещо нижчі порівняно з вихідною монониткою. Значення відносного видовження при розриві для адитивно сформованих зразків, нижчі, ніж для мононитки, що пов'язано з ефектом орієнтаційного витягування полімерного матеріалу під час формування виробу.

Таблиця 4

Фізико-механічні властивості адитивно сформованих дослідних зразків з висушеної мононитки

№ п/п	Властивості	Первинний PET-G		Вторинний PET-G		Суміш 50/50 PET-G	
		$-45^\circ 45^\circ$	$90^\circ$	$-45^\circ 45^\circ$	$90^\circ$	$-45^\circ 45^\circ$	$90^\circ$
1	Міцність при розриві, МПа	46	46	37	44	32	42
2	Відносне видовження при розриві, %	7	7	6	7	6	6
3	Модуль пружності при розтязі, МПа	1631	1346	980	1117	872	864
4	Модуль пружності при згині, МПа	1808	1787	1890	1868	1650	1616
5	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>	н/л	122	н/л	110	н/л	89
6	Густина, кг/м <sup>3</sup>	1261	1251	1218	1262	1213	1193

Якщо порівнювати властивості адитивно сформованих зразків в залежності від типу заповнення, то при заповненні  $90^\circ$  вдається отримати максимальне значення міцності при розриві в наслідок орієнтаційного витягування розплаву полімеру, при заповненні  $-45^\circ 45^\circ$  – найвищі значення модуля пружності при згині.

Таким чином, технологія адитивного виробництва дозволяє отримувати вторинну полімерну сировину з порівняно хорошими механічними характеристиками, яка може повторно застосовуватись для адитивного виробництва готових виробів.

Попереднє висушування мононитки перед адитивним виробництвом забезпечує отримання максимальних значень механічних властивостей готових виробів, зокрема знижує їх крихкість та покращує стійкість до ударних навантажень. Налаштування правильного типу заповнення та температури адитивного виробництва дозволяє досягти максимально високої якості адитивно сформованих виробів.

У порівнянні з відходами пакування відходи адитивного виробництва мають високу чистоту та однорідність і можуть бути успішно використані для повторного виробництва витратних матеріалів для адитивного виробництва. Повторна переробка PET-G призводить до збільшення ПТР та зумовлює незначне зниження механічних властивостей – міцність та відносне видовження при розриві. Вироби, виготовлені з застосуванням вторинного PET-G повністю придатні для адитивного виробництва деталей з функціональними властивостями.

Попереднє висушування витратного матеріалу для адитивного виробництва дозволяє одержувати вироби з високими механічними характеристиками, що особливо актуально у випадку застосування вторинного матеріалу.

Висновки. Вторинний PET-G, отриманий з відходів адитивного виробництва, володіє задовільними фізико-механічними характеристиками, які не суттєво поступаються значенням для первинного матеріалу, що зумовлено високою однорідністю відходів адитивного виробництва та мінімальними деструктивними процесами під час їх перероблення. Механічні властивості адитивно сформованих виробів з PET-G, як первинного так і вторинного, в значній мірі визначаються налаштуванням параметрів адитивного виробництва. Попереднє висушування мононитки та тип заповнення 90° і -45° 45° дозволяють отримати готові вироби з високими значеннями механічних характеристик.

### References

1. Jiménez, M., Romero, L., Domínguez, I. A., del Mar Espinosa, M., Domínguez, M. (2019). Additive Manufacturing Technologies: An Overview about 3D Printing Methods and Future Prospects. *Complexity*, Vol. 2019, Article ID 9656938. <https://doi.org/10.1155/2019/9656938>.
2. Di Angelo, L., Di Stefano, P., Guardiani, E. (2020). Search for the Optimal Build Direction in Additive Manufacturing Technologies: A Review. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 4(3): 71. <https://doi.org/10.3390/jmmp4030071>.
3. Özen, A., Auhl, D., Völlmecke, C., Kiendl, J., Abali, B. E. (2021). Optimization of Manufacturing Parameters and Tensile Specimen Geometry for Fused Deposition Modeling (FDM) 3D-Printed PETG. *Materials*, 14(10): 2556. <https://doi.org/10.3390/ma14102556>.
4. Hsueh, M.-H., Lai, C.-J., Wang, S.-H., Zeng, Y.-S., Hsieh, C.-H., Pan, C.-Y., Huang, W.-C. (2021). Effect of Printing Parameters on the Thermal and Mechanical Properties of 3D-Printed PLA and PETG, Using Fused Deposition Modeling. *Polymers*, 13(11): 1758. <https://doi.org/10.3390/polym13111758>.
5. Iskandarov, R. Sh., Sova, N. V., Pushkarov, D. V., Debelyi, B. S., Savchenko, B. M. (2019). Vplyv orientatsiinoho vytyahuvannia na vlastyvoli sumishei poliefiriv PETH/PET [The influence of orientational drawing on the properties of PETG/PET polyester blends]. *Visnyk KNUTD. Seriya Tekhnichni nauky = Bulletin of KNUTD. Series Technical sciences*, 5: 132–140 [in Ukrainian].

### Література

1. Jiménez M., Romero L., Domínguez I. A., del Mar Espinosa M., Domínguez M. Additive Manufacturing Technologies: An Overview about 3D Printing Methods and Future Prospects. *Complexity*. 2019. Vol. 2019. Article ID 9656938. <https://doi.org/10.1155/2019/9656938>.
2. Di Angelo L., Di Stefano P., Guardiani E. Search for the Optimal Build Direction in Additive Manufacturing Technologies: A Review. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*. 2020. 4(3):71. <https://doi.org/10.3390/jmmp4030071>.
3. Özen A., Auhl D., Völlmecke C., Kiendl J., Abali B. E. Optimization of Manufacturing Parameters and Tensile Specimen Geometry for Fused Deposition Modeling (FDM) 3D-Printed PETG. *Materials*. 2021. 14(10):2556. <https://doi.org/10.3390/ma14102556>.
4. Hsueh M.-H., Lai C.-J., Wang S.-H., Zeng Y.-S., Hsieh C.-H., Pan C.-Y., Huang W.-C. Effect of Printing Parameters on the Thermal and Mechanical Properties of 3D-Printed PLA and PETG, Using Fused Deposition Modeling. *Polymers*. 2021. 13(11):1758. <https://doi.org/10.3390/polym13111758>.
5. Іскандаров Р. Ш., Сова Н. В., Пушкар'юв Д. В., Дебелий Б. С., Савченко Б. М. Вплив орієнтаційного витягування на властивості сумішей полієфірів ПЕТГ/ПЕТ. *Вісник КНУТД. Серія Технічні науки*. 2019. № 5. С. 132–140.

6. ISO 527-2:2012. Plastics – Determination of tensile properties – Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics. 2012. URL: <https://www.iso.org/ru/standard/56046.html>.
7. BS EN ISO 178:2003 Plastics – Determination of flexural properties. 2003. URL: <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/cd9a85e8-9f41-466a-962b-a46b200646c3/en-iso-178-2003>.
8. ISO 179-1:2010. Plastics – Determination of Charpy impact properties – Part 1: Non-instrumented impact test. 2010. URL: <https://www.iso.org/ru/standard/44852.html>.
9. ISO 1183-1:2019. Plastics – Methods for determining the density of non-cellular plastics – Part 1: Immersion method, liquid pycnometer method and titration method. 2019. URL: <https://www.iso.org/ru/standard/74990.html>.
10. ISO 1133-1:2011 Plastics – Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics – Part 1: Standard method. 2011. URL: <https://www.iso.org/standard/44273.html>.

6. ISO 527-2:2012. Plastics – Determination of tensile properties – Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics. 2012. URL: <https://www.iso.org/ru/standard/56046.html>.
7. BS EN ISO 178:2003 Plastics – Determination of flexural properties. 2003. URL: <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/cd9a85e8-9f41-466a-962b-a46b200646c3/en-iso-178-2003>.
8. ISO 179-1:2010. Plastics – Determination of Charpy impact properties – Part 1: Non-instrumented impact test. 2010. URL: <https://www.iso.org/ru/standard/44852.html>.
9. ISO 1183-1:2019. Plastics – Methods for determining the density of non-cellular plastics – Part 1: Immersion method, liquid pycnometer method and titration method. 2019. URL: <https://www.iso.org/ru/standard/74990.html>.
10. ISO 1133-1:2011 Plastics – Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics – Part 1: Standard method. 2011. URL: <https://www.iso.org/standard/44273.html>.

**YASHCHUK YELYZAVETA**

Student, Department of Applied Ecology,  
Technology  
of Polymers and Chemical Fibers,  
Kyiv National University of Technologies  
and Design, Ukraine  
E-mail: [djanc@ukr.net](mailto:djanc@ukr.net)

**SLIEPTSOV ALEKSANDR**

Candidate of Technical Sciences, Assistant of the  
Department of Applied Ecology, technology of  
polymers and chemical fibers, Kyiv National  
University of Technologies and Design, Ukraine  
Scopus Author ID: 57189215952  
E-mail: [djanc@ukr.net](mailto:djanc@ukr.net)

**SOVA NADIYA**

Doctor of Technical Sciences,  
Associate Professor, Associate Professor of the Department of  
Applied Ecology, technology of polymers and chemical fibers,  
Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine  
Scopus Author ID: 56685569600  
<https://orcid.org/0000-0003-3550-6135>  
E-mail: [djanc@ukr.net](mailto:djanc@ukr.net)

**FEDORIV TARAS**

Postgraduate student,  
Department of Applied Ecology, Technology  
of Polymers and Chemical Fibers,  
Kyiv National University of Technologies  
and Design, Ukraine  
E-mail: [djanc@ukr.net](mailto:djanc@ukr.net)

**OSAULENKO SERHII**

Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine  
E-mail: [djanc@ukr.net](mailto:djanc@ukr.net)

**YASHCHUK E. C., SOVA N. V., SLIEPTSOV A. A., FEDORIV T. R., OSAULENKO S. I.**

*Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine*

**REPROCESSING OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE GLYCOL COPOLYMER  
IN THE ADDITIVE MANUFACTURING PROCESS**

**Purpose.** Study of the properties of PET copolymer during close loop recycling by the additive manufacturing.

**Methodology.** The main physical and mechanical properties of the test samples were determined – strength and relative elongation at break according to ISO 527-2:2012, modulus of elasticity during bending

– BS EN ISO 178:2003, density according to ISO 1183-1:2019. The determination of the melt flow index of the composites was carried out in accordance with ISO 1133-1:2011 on a capillary viscometer of constant pressure at a temperature of  $(250 \pm 0.5)^\circ\text{C}$  and a cargo weight of 2.16 kg.

**Findings.** Polyethylene terephthalate copolymer waste produced during additive manufacturing is characterized by high uniformity and does not contain impurities of other materials, which positively affects the mechanical properties of secondary raw materials. The choice of extrusion temperature during the setting of additive manufacturing parameters is determined by the value of the melt flow rate of the polymer material. Preliminary drying of the polymer monofilament provides a more monolithic product under the condition of increased extrusion temperature, compared to the conditioned monofilament. The type of filling during additive manufacturing significantly affects the final mechanical properties of the finished product. Filling  $90^\circ$  allows you to obtain products with the highest mechanical characteristics, which is due to the realization of the effect of orientational stretching of the polymer melt and ordering of its supramolecular structure.

**Originality.** It was established that the maximum values of mechanical characteristics in the test sample with PET-G are achieved with the type of filling of  $90^\circ$  during the preliminary drying of the monofilament, which is due to the effect of orientational drawing during the additive production of the sample.

**Practical value.** The possibility of reprocessing waste from the additive production of polyethylene terephthalate copolymer into finished products without a significant decrease in their mechanical characteristics has been established.

**Keywords:** polyethylene terephthalate copolymer; additive manufacturing; technological parameters; monofilament; filling type; orientation drawing.

# ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖИНІРИНГ

Комп'ютерний набір та макетування	КРИВОНОС Олена
Технічний редактор	ПАНАСЮК Ігор
Відповідальний за поліграфічне виконання	ОВЕЧКІНА Лілія

Підп. до друку 26.10.2022. Формат 60×84 1/8.  
Ум. друк. арк. 10,22. Облік. вид. арк. 8,00. Наклад 100 пр. Зам. \_\_\_\_\_.

Видавець і виготовлювач Київський національний університет технологій та дизайну.  
вул. Немировича-Данченка, 2, м. Київ, 01011, Україна.

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації  
Серія КВ №24822–14762 ПР від 19.04.2021р.

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до державного реєстру видавців,  
виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 993 від 24.07.2002.

# TECHNOLOGIES AND ENGINEERING

Computer Typesetting & Modeling	KRYVONOS Olena
Technical Editor	PANASIUK Ihor
Responsible for printing	OVECHKINA Liliia

Printing proof 26.10.2022. Format 60×84 1/8.  
Conditional sheet 10.22. Calculated sheet 8.00. Circulation 100 copies. Order N \_\_\_\_\_.

KNUTD Instant Printing Department.  
Nemirovich-Danchenko Street, 2, Kyiv, 01011, Ukraine.

Certificate КВ №24822–14762 ПР від 19.04.2021 р.

Certificate ДК № 993, 24.07.2002.