

Міністерство освіти і науки України  
Національний університет «Львівська політехніка»

Ministry of Education and Science of Ukraine  
Lviv Polytechnic National University

*Присвячується героїчним  
захисникам України –  
Збройним Силам України*

**XI МІЖНАРОДНА НАУКОВО-ТЕХНІЧНА КОНФЕРЕНЦІЯ**  
**Поступ**  
**в нафтогазопереробній**  
**та нафтохімічній промисловості**

**МАТЕРІАЛИ КОНФЕРЕНЦІЇ**

Львів, 16–20 травня 2022 р.

**APGIP-11**

**XI INTERNATIONAL SCIENTIFIC-TECHNICAL CONFERENCE**  
**Advance**  
**in Petroleum and Gas Industry**  
**and Petrochemistry**

**PROCEEDINGS**

Lviv, May 16–20, 2022

**APGIP-11**

Львів  
Видавництво Львівської політехніки  
2022

УДК 665+665.761/765 (043.2)

П 42

**Редакційна колегія:**

М. Братичак (відповідальний редактор), О. Гринишин, Д. Белінські, Ю. Гапонюк, С. Бойченко, С. Пиш'єв, В. Скорохода, Т. Стежинські, Я. Датта, Ю. Куцінська-Ліпка, Е. Зейналов, М. Плонська-Бжезінська, В. Бростов, Д. Мірошніченко, Р. Ясінські, Т. Татрашвілі, Ю. Демчук.

**Editorial Board:**

M. Bratyshak (editor), O. Grynishyn, D. Bielinski, J. Haponiuk, S. Boichenko, S. Pyshyev, V. Skorokhoda, T. Sterzynski, J. Datta, J. Kucinska-Lipka, E. Zeynalov, M. Plonska-Brzezinska, W. Brostow, D. Miroshnichenko, R. Jasinski, T. Tatrishvili, Y. Demchuk.

**XI Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазо-переробній та нафтохімічній промисловості»:** матеріали конференції APGIP-11. – П 42 Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2022. – 340 с.  
ISBN 978-966-941-739-8

До збірника увійшли тези доповідей XI науково-технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (APGIP-11). В них відображено сучасний стан та перспективи розвитку в галузі перероблення нафти та газу, мастильних матеріалів, вугле- та нафтохімії України й інших країн світу. У матеріалах доповідей, опублікованих у цьому збірнику, збережено оригінальний авторський стиль подання матеріалу, написанні формул хімічних сполук, рівнянь реакцій та пояснень до них.

**УДК 665+665.761/765 (043.2)**

This collection deals with the proceedings presented at the XI International Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry” (APGIP-11). The present state and developing prospects in the sphere of oil and gas processing and petrochemistry, lubrication materials and coal chemistry of Ukraine as well as other countries are represented in the proceedings. Original authors’ style including interpretation, formulae of chemical compounds, reaction schemes and explanations are preserved.

Відповідальний за випуск Ю. Я. Демчук.

ISBN 978-966-941-739-8

© Національний університет  
“Львівська політехніка”, 2022

# ПРОГРАМНИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Голова

Скорохода В.

проф., Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Співголова:

Братичак М.

проф., Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Члени комітету:

Абаді М.

проф., Університет Монпельє 2, Франція

Атаманюк В.

проф., НУ «Львівська політехніка», Україна

Белінські Д.

проф., Політехніка Лодзька, Польща

Бойченко С.

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

Бростов В.

проф., Північно-Техаський університет, США

Гапонюк Й.

проф., Гданський технічний університет, Польща

Датга Я.

проф., Гданський технічний університет, Польща

Джумадилов Т.

проф., Інститут хімічних наук, Казахстан

Дургарян Н.

проф., Єреванський Державний університет, Вірменія

Зейналов Е.

проф., Інститут каталізу та неорганічної хімії, Азербайджан

Єзьорська Р.

проф., Інститут промислової хімії, Польща

Кастано В.

проф., Національний Автономний університет, Мексика

Ковальов Є.

проф., директор, Український науково-дослідний вуглехімічний інститут, Україна

Куявські В.

проф., Технологічний університет Торуня, Польща

Лукас Е.

проф., Федеральний університет Ріо-де-Жанейро, Бразилія

Мірошніченко Д.

проф., Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна

Плонська-

Бжезинська М.

проф., Університет Бялостоку, Польща

Савченко І.

проф., Національний університет ім. Т. Г. Шевченка, Україна

Старовойт А.

проф., генеральний директор «Укркокс», Україна

Стержинські Т.

проф., Політехніка Познанська, Польща

Сухий К.

проф., ректор Українського державного хіміко-технологічного університету, Україна

Томашевська Й.

проф., Університет технології і наук у Бидгощі, Польща

Фіговський О.

проф., директор Polymate, Ізраїль

Ясінські Р.

проф., Краківський технологічний університет, Польща

## SCIENTIFIC COMMITTEE

Chairman	
Prof. V. Skorokhoda	Lviv Polytechnic National University, Ukraine
Co-Chairmen:	
Prof. M. Bratychak	Lviv Polytechnic National University, Ukraine
Members:	
Prof. M.J.M. Abadie	University Montpellier 2, France
Prof. V. Atamanyuk	Lviv Polytechnic National University, Ukraine
Prof. D. Bielinski	Lodz University of Technology, Poland
Prof. S. Boichenko	National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Ukraine
Prof. W. Brostow	University of North Texas, USA
Prof. J. Haponiuk	Gdansk University of Technology, Poland
Prof. J. Datta	Gdansk University of Technology, Poland
Prof. T. Dzumadilov	Institute of Chemical Sciences, Kazakhstan
Prof. N. Durgaryan	Yerevan State University, Armenia
Prof. E. Zeynalov	Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan
Prof. R. Jeziorska	Institute of Industrial Chemistry, Poland
Prof. V. Castano	National Autonomous University of Mexico, Mexico
Prof. Ye. Kovalyov	Ukrainian Scientific Institute of Coal, Ukraine
Prof. W. Kujawski	Nicolaus Copernicus University, Poland
Prof. E. Lucas	Federal University of Rio de Janeiro, Brazil
Prof. D. Miroshnichenko	National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Ukraine
Prof. M. Plonska-Brzezinska	Medical University of Bialystok, Poland
Prof. I. Savchenko	Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ukraine
Prof. A. Starovoit	JSC “Ukrkoks”, Ukraine
Prof. T. Sterzynski	Poznan University of Technology, Poland
Prof. K. Sukhyi	Rector of Ukrainian State University of Chemical Technology, Ukraine
Prof. J. Tomaszewska	Bydgoszcz University of Science and Technology, Poland
Prof. O. Figovsky	Association of Israeli Inventors, Israel
Prof. R. Jasinski	Cracow University of Technology Tadeusza Kościuszko, Poland



# ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Голова

Гришин О. проф., Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Заступники голови організаційного комітету:

Братичак М. проф., Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Пиш'єв С. проф., Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Члени комітету:

Астахова О. Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Білик М. заступник голови правління, ЗАТ «Херсонський нафтопереробний завод», Україна

Бжезинські К. проф., Університет Бялостоку, Польща

Бровко О. директор, Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

Голич Ю. головний технолог ПАТ «Укртатнафта», Україна

Гулька В. доцент, Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Демчук Ю. асистент, Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Дугчак В. заступник голови правління, ВАТ «Нафтохімік Прикарпаття», Україна

Івашук О. доцент, Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Кулажинські М. проф., Політехніка Вроцлавська, Польща

Присяжний Ю. доцент, Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Пушак А. керівник, ПП «Palteh», Україна

Станік В. Інститут промислової хімії, Польща

Старчевський В. проф., Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Топільницький П. проф., Національний університет «Львівська політехніка», Україна

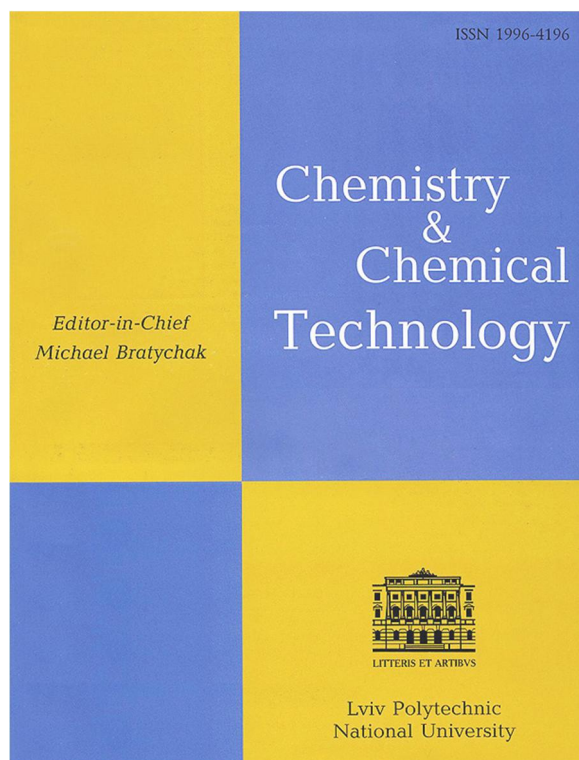
Червінський Т. доцент, Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Куціньська-Ліпка Ю. проф., Гданський технічний університет, Польща

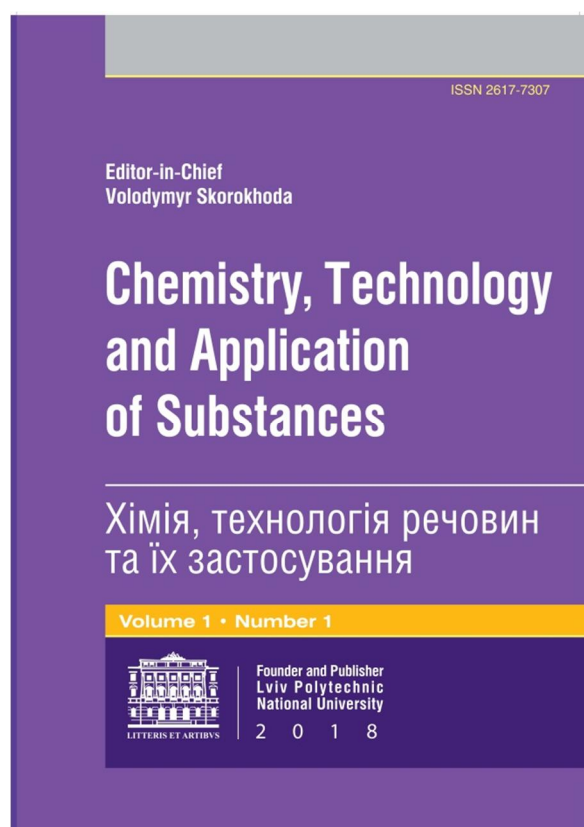
## ORGANIZING COMMITTEE

Chairman	
Prof. O. Grynshyn	Lviv Polytechnic National University, Ukraine
Co-Chairmen:	
Prof. M. Bratychak	Lviv Polytechnic National University, Ukraine
Prof. S. Pyshyev	Lviv Polytechnic National University, Ukraine
Members:	
O. Astakhova	Lviv Polytechnic National University, Ukraine
M. Bilyk	Deputy Chairman of the Board, Kherson Oil Refinery CJSC, Ukraine
Prof. K. Brzezinski	University at Bialystok, Poland
O. Brovko	Director, Institute of Macromolecular Chemistry, Ukraine
Y. Holych	Chief Technologist of PJSC Ukratnafta, Ukraine
V. Gunka	Lviv Polytechnic National University, Ukraine
Y. Demchuk	Lviv Polytechnic National University, Ukraine
V. Dutchak	Deputy Chairman of the Board, OJSC "Petrochemical of Prykarpattia", Ukraine
O. Ivashchuk	Lviv Polytechnic National University, Ukraine
Prof. M. Kulazynski	Wroclaw University of Science and Technology, Poland
Y. Prysiazhnyi	Lviv Polytechnic National University, Ukraine
A. Pushak	Head of "Palteh", Ukraine
Prof. W. Stanik	Institute of Petroleum Processing, Poland
Prof. V. Starchevskyy	Lviv Polytechnic National University, Ukraine
Prof. P. Topilnitskiy	Lviv Polytechnic National University, Ukraine
T. Chervinsky	Lviv Polytechnic National University, Ukraine
Prof. J. Kucinska-Lipka	Gdansk University of Technology, Poland

Науково-технічний журнал Chemistry & Chemical Technology



Науково-технічний журнал Chemistry, Technology and Application of Substance



*Dear colleagues,*

*On February 24, 2022, the life of our country and the whole world was changed forever. Ukraine began to live in a new way – in a war state, which greatly affected every area of our lives, including educational and scientific activities. However, despite all the difficulties things that rose, we continue to work fruitfully for the benefit of Ukraine and do not waste any single minute for the development of education and science.*

*In defiance of the difficult times, the staff of Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing of Lviv Polytechnic National University decided to conduct XI International Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry” on May 16–20, 2022.*

*XI International Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry” (APGIP-11) is dedicated to the 150<sup>th</sup> anniversary of founding of chemical and technological education in Lviv Polytechnic, which is now represented at Institute of Chemistry and Chemical Technologies.*

*Head of the Organizing  
Committee*



*Oleg Grynyshyn, Prof, DSc*

9

**ПЕРЕРОБЛЕННЯ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН.  
НАФТОХІМІЯ ТА ВУГЛЕХІМІЯ**  
**OIL AND GAS PROCESSING. PETROCHEMISTRY  
AND COAL CHEMISTRY**

**ПРІОРИТЕТ КАТЕГОРІЇ ЯКОСТІ В СУЧАСНИХ  
УМОВАХ ПАЛИВОЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЕКОНОМІКИ УКРАЇНИ**

*Сергій Бойченко*

*НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», Науково-технічна спілка хімотологів, Україна,  
chemmotology@ukr.net*

Рациональне використання паливно-мастильних матеріалів (ПММ), енергоефективність, екологічність входять до найважливіших проблем сучасності. Їх вирішення значною мірою визначає стабільний розвиток світової економіки та збереження комфортних умов людства.

Комплекс взаємопов'язаних елементів системи «паливно-мастильні матеріали + технічні рідини – техніка – експлуатація», між якими відбуваються фізико-хімічні процеси, складають так звану хімотологічну систему. Процеси взаємодії елементів хімотологічної системи є основним об'єктом уваги вчених і практиків у контексті раціонального використання ПММ. Предметом і сутністю раціонального використання є експлуатаційні властивості ПММ. Експлуатаційні властивості – об'єктивна особливість ПММ, що проявляється під час виробництва, випробування, транспортування та використання у техніці як результат хімотологічного процесу. Експлуатаційні властивості оцінюються комплексом відповідних показників або характеристик якості ПММ. Трудова професійна діяльність спеціалістів, що спрямована на переробку нафти (або іншої альтернативної сировини), організацію зберігання, транспортування та розподілу товарних продуктів, забезпечення відповідності властивостей ПММ умовам роботи техніки й двигунів з метою отримання максимального технічного, економічного, екологічного та соціального ефекту, є сутністю використання ПММ. Ступінь раціональності використання ПММ полягає в комплексному розумінні технологічних процесів, властивостей, якості та методології раціонального використання ПММ під час експлуатації техніки. При цьому необхідно вивчати як нафтові, так і альтернативні ПММ.

Знати ПММ означає мати чітке розуміння взаємозв'язку показників, що характеризують якість з фізико-хімічними та енергетичними процесами, що протікають під час їх використання у конкретних умовах, а також взаємозв'язок з їх хімічним і груповим складом. Узагальнену функцію корисності ПММ як соціально-корисних продуктів (на відміну від узагальненої функції транспортних засобів) неможливо описати лише конструкторською документацією та кресленнями. Тобто знати техніку означає передбачати не тільки знання конструкції, кінематичних, динамічних, температурних характеристик, але й фізико-хімічні властивості конструкційних матеріалів, що необхідні для аналізу та прогнозування фізико-хімічних процесів під час використання конкретного ПММ. Наприклад,

літак – це величезна кількість металевих та композиційних деталей, що синхронно летять на швидкості 900 км/год (0,85 від швидкості звуку, це типова швидкість Boeing 787 Dreamliner) на висоті 10 км. Пара-трійка мільйонів деталей виготовляється та збирається в один виріб – і літак летить, забезпечуючи комфорт пасажиром та прибуток власникам. Забезпечити надійний і економічний спільний політ цих деталей, поєднавши різні вимоги (вантажопідйомність, витрата палива, дальність польоту, шум при зльоті та посадці, вимоги до довжини розбігу та посадки, необхідність легкого обслуговування на землі, відсутність зледеніння, безпека людей на борту тощо) можливе лише за допомогою системно-інженерного мислення, враховуючи вимоги різних фахівців, у першу чергу, системотехніки, що представляють різні професійні та громадські групи. Концепція раціонального використання ПММ полягає у системній інтеграції знань машинобудівної, хімічної, нафтопереробної та нафтохімічної сфер науково-практичної діяльності для досягнення синергетичних результатів у забезпеченні надійності, безпеки, довговічності та економічності техніки.

Науково-технічний прогрес у галузі авіа- та автомобілебудування разом із посиленням екологічних вимог і умов експлуатації транспортних засобів висуває підвищені вимоги до якості ПММ. Історичний экскурс розвитку техніки підтверджує, що прогрес у цій царині був тісно пов'язаний з удосконаленням виробництва ПММ. Так, наприклад, для виконання міжнародних екологічних вимог необхідне впровадження комплексу заходів з удосконалення конструкції двигунів, а також для поліпшення якості моторних палив. Також характерним для експлуатації техніки є погіршення якості ПММ внаслідок їх випаровування, накопичення продуктів окиснення, випадання в осад або вимивання деяких присадок, змішування ПММ різних марок та ін. Навіть авангардна позиція двигунобудівників, які вважають, що вони завжди йдуть попереду, розробляючи сучасні покоління транспортних засобів, показує пріоритетну їх зорієнтованість на нові специфічні якості палив. У той же час нафтопереробники вважають головним виконання двох основних завдань: 1) поліпшення якості моторних палив для надання їм властивостей підвищеної екологічної безпеки; 2) забезпечення природоохоронних заходів безпосередньо на нафтопереробному підприємстві. Ці тенденції мають перспективний характер як з позицій удосконалення існуючих технологій виробництва ПММ, так і у контексті впровадження нових прогресивних технологій авіа- та автомобілебудування.

За першим законом хімотології експлуатаційні властивості палив обумовлюються хімічним складом складових речовин, структурою та енергетичним станом їх молекул. А третій закон вказує, що надійність, економічність і екологічність техніки визначається якістю палив та інших експлуатаційних матеріалів. Іншими словами, кількісне відтворення властивостей моторних палив характеризується їх якісними показниками. Якість ПММ має великий вплив на надійність експлуатації машин і механізмів. Якість є мірою відповідності властивостей ПММ технічним характеристикам транспортного засобу та умовам його експлуатації.

Під час експлуатації сучасних двигунів слід використовувати ПММ лише рекомендованих виробниками двигунів марок, якість яких повністю відповідає вимогам стандартів.

Кількісне відтворення властивостей ПММ характеризується показником якості. Тобто категорія якості, як бачимо, «червоною лінією» пронизана в системі нафтопродукто- та паливозабезпечення. Якість – це міра відповідності властивостей палив технічним характеристикам транспортного засобу та умовам його експлуатації.

Якість будь-якої марки, виду ПММ визначається низкою фізико-хімічних показників. Показник якості – кількісна характеристика однієї або кількох властивостей продукції, що

складають її якість, розглянута стосовно певних умов її створення, експлуатації та використання (споживання). Багато показників якості продукції є функціями її параметрів. Відповідно до міжнародного стандарту ISO 8402 якість – це сукупність властивостей та характеристик продукції, що дають їй можливість задовольняти обумовлені чи передбачувані потреби. Якість ПММ – те, що робить кожне підприємство конкурентоспроможним в економіці і створює можливості досягати своїх цілей.

Для забезпечення якості продукції підприємство має розроблену систему контролю якості продукції, систему контролю всіх етапів руху товару, починаючи з виробництва й закінчуючи постачанням споживачу. Тобто на всіх етапах життєвого циклу продукту.

Контроль якості нафтопродуктів займає особливе місце в управлінні якістю продукції. Ефективна система контролю якості дозволяє своєчасно й цілеспрямовано впливати на рівень якості нафтопродуктів, що випускаються, попереджати недоліки характеристик і властивостей, забезпечувати їх оперативне виявлення та ліквідацію з найменшими витратами ресурсів.

Необхідний рівень якості ПММ визначається такими основними факторами: технічними (конструктивні, технологічні, метрологічні); економічними (фінансові, нормативні, матеріальні); соціальними (організаційні, правові, кадрові). На всіх етапах життєвого циклу здійснюється чіткий контроль якості, через випробування на відповідність вимогам установленим стандартами або іншими нормативно-технічними документами. Випробування ПММ залежно від призначення, поділяються на такі: приймально-здавальні; контрольні; повні (в обсязі вимог нормативного документа); арбітражні; інші (експресвипробування, сертифікаційні).

Ефективне управління якістю продукції ґрунтується на застосуванні системи стандартів і інших нормативних документів, що забезпечують ефективне здійснення контролю якості ПММ під час їх транспортування, зберігання та використання.

Світовий досвід комплексного оцінювання якості узагальнений у міжнародних стандартах ISO серії 9000. Серед них:

- ISO 9001:2015 «Quality management systems. Requirements» (ДСТУ ISO 9001:2015 «Системи управління якістю. Вимоги»);

- ISO 9004:2009 «Managing for the sustained success of an organization. a quality management approach» (ДСТУ ISO 9004:2012 «Управління задля досягнення сталого успіху організації. Підхід на основі управління якістю»).

ISO 9001 установлює вимоги до системи управління якістю для випадків, коли організація має продемонструвати свою спроможність поставляти продукцію, що відповідає вимогам замовників і застосованих регламентів, а також прагне підвищувати задоволеність замовників. ISO 9004 подає настанови щодо результативності та ефективності системи управління якістю. Призначення цього стандарту – поліпшувати показники діяльності організації, а також задоволеність замовників і інших зацікавлених сторін. ISO 19011 подає настанови щодо проведення аудиту систем управління якістю та екологічного управління. Разом вони формують узгоджену серію стандартів на системи управління якістю, що сприяє взаєморозумінню в національній та міжнародній торгівлі. Доповнюють серію стандартів ISO 9000 документи серії ISO 10000, ISO 14000, ISO 19000 та інші. Серед них:

- ISO 10001:2007 «Quality management. customer satisfaction. Guidelines for codes of conduct for organizations» (ДСТУ ISO 10001:2013 «Задоволеність замовників. Настанови щодо кодексів поведінки для організацій»);

- ISO 10005:2005 «Quality management systems. Guidelines for quality plans» (ДСТУ ISO 10005:2007 «Системи управління якістю. Настанови щодо програм якості»). Для того

щоб успішно керувати організацією та забезпечувати її функціонування, потрібно спрямовувати й контролювати її діяльність систематично та відкрито. Успіху можна досягти завдяки запровадженню та підтримуванню системи управління, розробленої для постійного поліпшування показників діяльності з урахуванням потреб усіх зацікавлених сторін. Управління організацією охоплює управління якістю поряд з іншими аспектами управління. Установлено вісім принципів управління якістю, що найвище керівництво може застосовувати, щоб поліпшувати показники діяльності організації:

1) орієнтація на замовника організації залежить від своїх замовників і тому мають розуміти поточні й майбутні потреби замовників, виконувати їх вимоги та прагнути до перевищення їх очікувань;

2) лідерство керівники встановлюють єдність призначення і напрямів діяльності організації, їм треба створювати та підтримувати таке внутрішнє середовище, в якому працівники можуть бути цілком залучені до досягнення цілей, поставлених перед організацією;

3) залучення працівників на всіх рівнях становлять основу організації, та їх цілковите залучення дає змогу використовувати їх здібності на користь організації; 4) процесний підхід бажаного результату досягають ефективніше, якщо діяльністю і пов'язаними з нею ресурсами керують як процесом;

5) системний підхід до управління. Визначення і розуміння взаємопов'язаних процесів та управління ними як системою сприяє організації результативно і ефективно досягати цілей;

6) постійне поліпшування загальних показників діяльності організації треба вважати незмінною ціллю організації;

7) прийняття рішень на підставі фактів. Ефективні рішення приймають на підставі аналізування даних і всебічної інформації;

8) взаємовигідні стосунки з постачальниками організація та її постачальники є взаємозалежними, і взаємовигідні стосунки підвищують спроможність обох сторін створювати цінності. Ці вісім принципів управління якістю формують основу стандартів на системі управління якістю в межах стандартів ISO серії 9000.

Успішний розвиток соціальної та економічної сфери країни багато в чому залежить від її енергетичного балансу, зокрема від забезпечення безперервно зростаючої потреби економіки в моторних паливах, оливах, мастилах, технічних рідинах, додатках і інших експлуатаційних матеріалах. Визначальним, пріоритетним, при цьому, є категорія якості, рівень якості ПММ.



# HIGH-FREQUENCY FLOW CENTRIFUGATION OF OIL EMULSION DURING WATER REMOVAL

***Stefan Zaichenko, Natalia Zhukova, Bogdan Maksymenko***

*Department of Automation of Electrical and Mechatronic Complexes, National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute named after Igor Sikorsky", 03056, Kyiv, ave. Peremogi, 37, Ukraine, e-mail: zstefv@gmail.com*

Technological processes of oil refining are determined by the quality of raw materials that come for refining, which in turn directly depends on the effectiveness of the methods used for its preparation and purification. The current stage of development of chemistry and technology of hydrocarbons is characterized by progressive deterioration of properties and quality of oils due to increase in water content, corrosion aggressiveness, content of sulfur, salts, etc. Therefore, reducing the impact of these negative factors on the separation and transformation of hydrocarbons is one of the priorities of science and technology.

Existing condition

Reservoir waters from wells in different fields can differ significantly in the composition and concentration of dissolved mineral salts and gas content. When extracted with formation water, an emulsion is formed, which should be considered as a mechanical mixture of two insoluble liquids (oil and water), one of which is distributed in the volume of the other in the form of drops of different sizes. The presence of water in oil leads to more expensive transport due to increasing volumes of transported fluid and increase its viscosity. Based on experience, the water content in oil should not exceed 10-50 %. At the big maintenance of water in the oil arriving on processing, the technological mode of work is broken, pressure in devices increases, microexplosions begin, productivity of a distillation column and heat exchangers decreases,

The reasons given above indicate the need to prepare oil for transport.

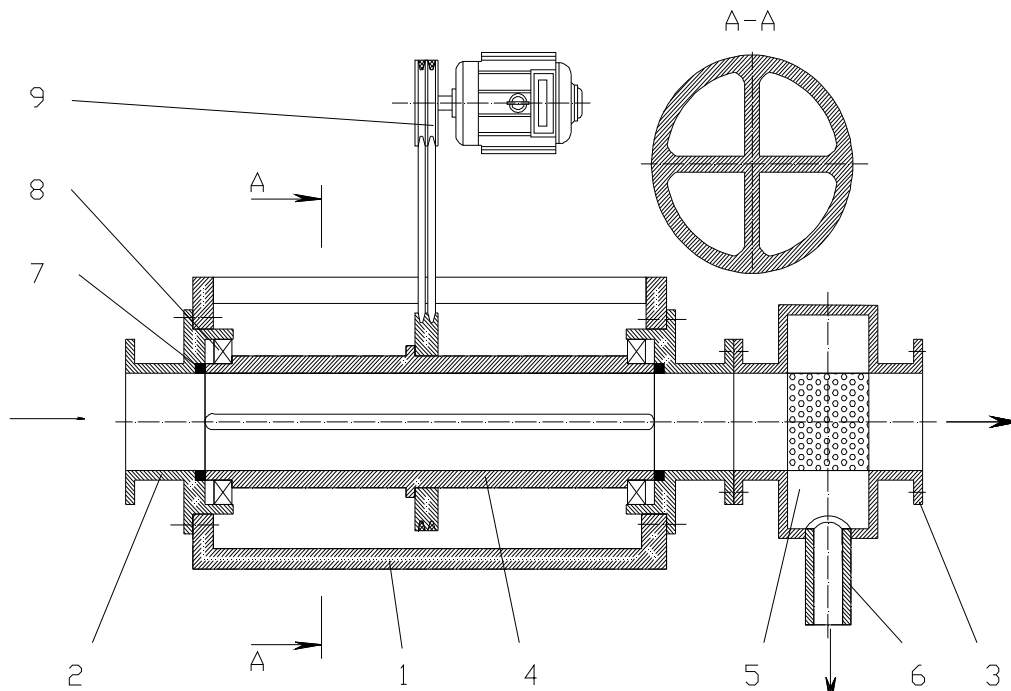
The main methods of separation of the emulsion are:

- advocacy;
- heat treatment;
- chemical treatment;
- electrodehydration;
- centrifugation.

A new design of the hydrocyclone is proposed (Fig. 1), which allows to intensify the dehydration process by providing a flow of rotational motion. The work of the cyclone is continuous. The oil enters the turbine 4 through the inlet flange 2, where it immediately enters the turbine 4. The turbine creates a centrifugal force that is hundreds of times greater than the force of gravity, which leads to heavier emulsion particles to the walls of the turbine and the inhomogeneous system separates, creating the center of the core of the light fraction of the emulsion. The created ring of heavy particles (water), moving with the flow, enters the receiver filter 5, and then taken to the water treatment system through the pipe 6. Dehydrated oil flow moves in the direction of the outlet flange 3.

To calculate the velocity of particles in the field of centrifugal forces use the same scientific principles as in the process of deposition under the action of gravity, replacing the force of gravity by centrifugal force or their ratio [4]. This assumption does not take into account the change in the value of the centrifugal force during the movement of the particle from the center to the periphery

of the flow, which in turn will strongly affect the trajectory of the heavy particle. Accurate determination of the trajectory of the particle will allow to clearly determine the parameters of the dehydrator, namely the dependence of the geometric parameters of the machine on the rotor speed, flow rate and rheological properties of the emulsion.



*Fig.1 The design of the hydrocyclone:*

*1 – housing; 2 – inlet flange; 3 – exhaust flange; 4 – turbine; 5 – receiver-filter;  
6 – branch pipe, 7 – end seals; 8 – bearings, 9 – drive*

Analysis of the technological process of dehydration of oil emulsions using hydrocyclones shows that the determining factor for calculating the parameters of the machine is the radial component of the velocity of the emulsion particles.

The above calculations are valid for the deposition of a single particle and for dispersed systems with a small concentration of suspended particles, ie in the case when the deposition of particles does not cause their interaction: collisions, movements of one particle after another. At high concentrations of deposited particles, it is necessary to take into account their interaction. The deposition of particles in a medium with a high concentration is characterized by phenomena that increase or decrease the deposition rate. For example, the collision of particles may be accompanied by their agglomeration, which increases the deposition rate; the movement of one particle after another also increases the deposition rate; the collision of sedimentary particles causes the action of additional friction forces that slow down the deposition. To take into account the described phenomena, it is necessary to take into account the change in the properties of the medium in the direction of particle motion.

#### References

- [1] Shevchuk SP, Zaichenko SV, Marchenko AM Coordination of hydrocyclone parameters with forced flow rotation // POWER ENGINEERING: economics, technique, ecology. – 2009. – №. 1. – P. 86-89.
- [2] 4. Skoblo AI, Molokanov Yu.K., Vladimirov AI, Shchelkunov VA Processes and devices of oil and gas refining and petrochemistry: A textbook for universities. – 3rd ed., Reworked. and ext. – M.: LLC "Nedra-Business Center", 2000.- 677 with:

# ADVANCE IN TECHNOLOGIES OF SCRAP TIRES UTILIZATION: FOCUS ON AIR TRANSPORT

***Anna Yakovlieva<sup>1</sup>, Sergii Boichenko<sup>2</sup>, Igor Kubersky<sup>2</sup>***

*<sup>1</sup> National Aviation University; Scientific-Technical Union of Chemmotologists, 03058, Kyiv, Ukraine, Liubomyr Huzar ave. 1, [anna.yakovlieva@nau.edu.ua](mailto:anna.yakovlieva@nau.edu.ua)*

*<sup>2</sup> National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”; Scientific-Technical Union of Chemmotologists, 03056, Kyiv, Ukraine, Borshchagivska str. 115, [chemmotology@ukr.net](mailto:chemmotology@ukr.net)*

*<sup>3</sup> National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”; 03056, Kyiv, Ukraine, Borshchagivska str. 115, [Kio2773230@ukr.net](mailto:Kio2773230@ukr.net)*

**Introduction.** Motor transport as well as its infrastructure rapidly grow. Its lead to the accumulation of waste tires, which volumes will also increase in near future. Consequently, this will lead to environmental pollution. Modern manufacturers produce virtually indestructible tyres, which cause a significant environmental problem with an estimated 1.5 billion waste tires around the world, many of which finish up being dumped in forests and streams, as well as landfill. More than 3 million tons of used tires annually produced only in United States, and up to 2.5 million tons in Europe. Today, most scrap tyres finish their life being crumbed and used in playgrounds and sporting fields or burnt as furnace fuel. However, there is a limit on how many STs can be recycled in this way.

Scrap tyres are considered to be a special type of waste with environmental, economic, and social issues. The problem of scrap tyres disposal is that tyres do not decay if buried, they resurface as they are of lower density than surrounding soil. If they are landfilled, they give an unstable surface to any landfill and the ground can't be used for building. If tyres are accumulated on the surface, they pose a fire danger. As well as creating an environmental problem, scrap tyres create a health hazards in tropical regions.

In addition, the tyres are a high-energy material that justifies the efforts in the advancement of technology, innovation, and research. Taking into account global situation with accumulation of scrap tyres there is a need to consider measures for its proper and efficient utilization and minimization of its impact on environment. The main aim of this paper is to review, analyse, and systematize the current state in production, use, and recycling of aircraft scrap tyres, focusing on existing and promising technologies for treatment.

**Main part.** Aircraft tyres are among the most complex and sophisticated engineered products onboard aircraft. With properties that withstand heavy loads at high velocities and extreme temperatures, the demand for aircraft tyres is primarily driven by the consistently growing aviation sector worldwide. The aircraft tyres market includes the tyres used in military, commercial, and general aviation aircraft. The commercial segment of the market has the highest market share. The overall aircraft tyres market is highly consolidated in nature, with very limited companies operating in the market.

Aircraft tyres on a commercial jet aircraft are an amazing example of advanced design and manufacture. The average number of landings for civil aircraft tyres is 250 to 300. Most commercial Boeing 737s reach this number in one to three weeks. For military fighter planes, tyres generally last 20 to 50 landings. Having such a short period of use, it is clear that today plenty of commercial aircraft waste tyres is available and require proper handling and utilization. Airlines and suppliers are constantly thinking about how they can be more sustainable and less

wasteful. This usually means retreading the tyres as many times as possible; airlines can retool and reuse a tyre seven times before it is no longer viable.

Tyres vary in size and design according to their purpose and manufacturer. Engineers are challenged with designing tyres with cool running, heat-resistant materials while simultaneously exceeding tyre service requirements. Two types of tyres are used in aircraft applications — bias-ply tyres, and radial tyres. Bias-ply tyres are popular choices for aircraft because of their durability and retreadability. A typical radial tyre with rigid belt provide increased landings and reduced rolling resistance. They have fewer components in their construction and are lighter than similarly sized bias-ply tyre.

The general composition of all tyres is very similar (Table 1). The rubber is the tyre main component; five types of rubber are used: natural rubber, StyreneButadiene Rubber, Polybutadiene Rubber, Isobutylene-isoprene Rubber, and Isobutylene-isoprene Halogenated Rubber. Textiles and metals are also part of the tyre. Currently, steel cords are used to reinforce the rubber compound and provide strength.

Table 1

**Principal composition and properties of transport tyres**

		<b>Function</b>
<b>Composition</b>	Rubber 45 – 47% Carbon black 21.5 – 22% Steel 16.5 – 25% Textile 5.5% (Passenger car) Zinc oxide 1 – 2% Sulphur 1% Additives 5 – 7.5%	Structural-strain Physical properties improved Structural skeleton Structural skeleton Catalyst Vulcanizing agent
<b>Heavy metals</b>	Copper, cadmium, and lead trace content	
<b>High calorific value</b>	32 – 34 MJ/kg (1 ton is equivalent to 0,7 Ton of petroleum)	
<b>Auto-ignition temperature</b>	400 °C	
<b>Weight</b>	6.5 – 11 kg (automobile) 50 – 80 kg (trucks) ~ 4000 kg (mining dump truck)	

During the last years, increasing of the amount of generated waste tyres has been reduced, and the managed quantities have increased. In Europe 65% of the generated scrap tyres were going to landfills in 1992. The amount of scrap tyres was reduced to 6% in 2008 respectively. The recovery of materials is the most popular way of scrap tyres treatment. In most European countries, the storage on landfills has also reduced, increasing significantly other treatment routes mainly in the recovery of materials.

The scrap tyres recycling procedure starts with selection and inspection, which are carried out to decide what can be reused, completely recovered, and what can go to recovery to be transformed into a new product or energy. The general scheme of possible routes for STs disposal is presented in Fig. 1. After the selection, the tyres are transported to recovery facilities, where they are processed by the shredder and/or grinder.

The technologies for waste tires recycling or processing are classified as follows for *physical technologies* (mechanical recycling, low temperature processing, destruction and compression recycling), *chemical technologies* (ozone recycling, pyrolysis) and *energy extraction*.

Large amount of waste tires is used in crumb rubber applications. In term of paving the rubberized asphalt concrete is a viable end use for tires. In term of molded rubber products millions of waste tires are used for crumb rubber products production. Also, a crumb rubber can be used as an soil additive which increase its permeability as well as airstream.

Tire-derived fuel (TDF) can be used in cogeneration facilities or cement kilns, pulp and paper mills or industrial boilers; carbon black can be burned on site for alternative energy recovery or be sold for the needs in various applications.

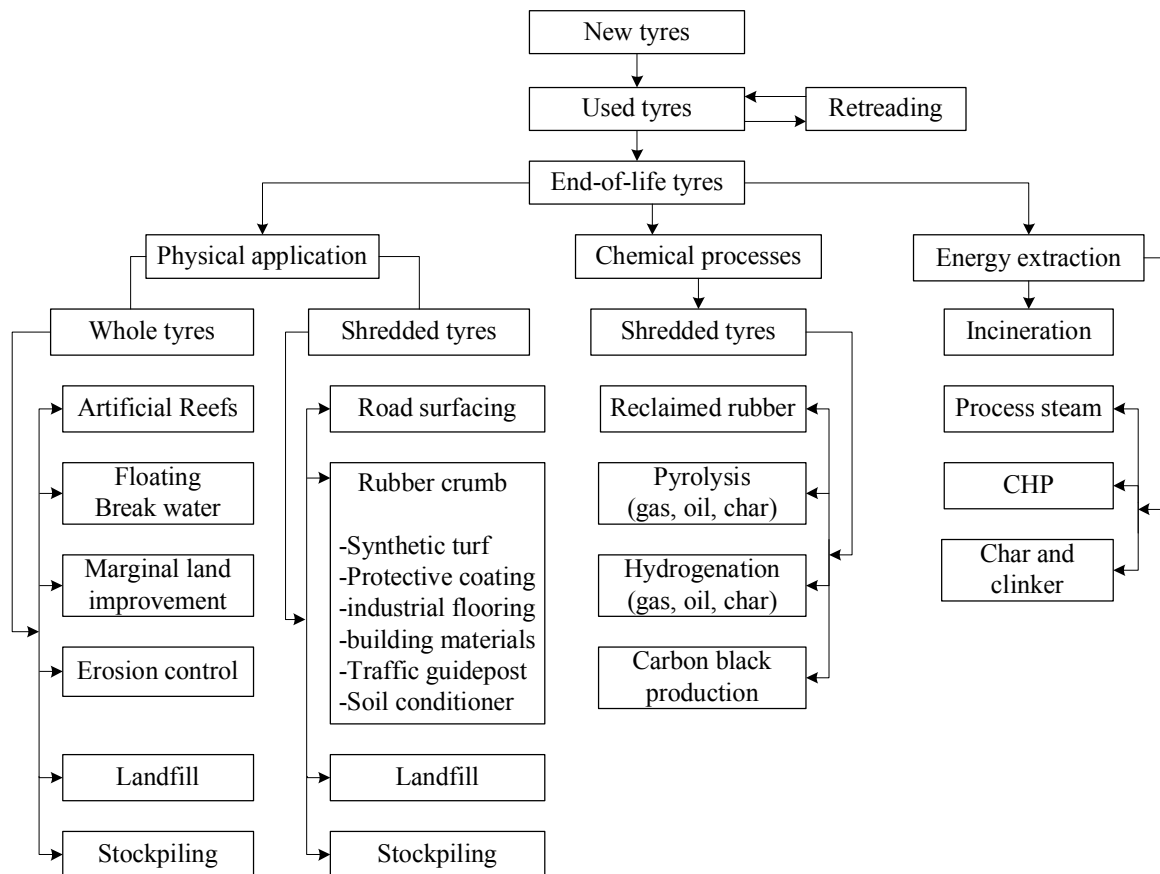


Fig. 1. Re-use, recycle, and disposal route for scrap tyres

**Retreading.** Retreading is one of the most popular technologies for tyres reuse, especially for aircraft tyres. Retreading is a safe, economical, and environmentally-friendly way to give old tyres a new life: the worn tread surface is replaced by a new one. The end result is a tyre that can be reused. Retreading plays a particularly important role in aircraft tyres, which are subjected to extreme stresses. Retreading can take place up to twelve times.

**Mechanical recycling.** Mechanical recycling is based on tires shredding, cord separation, and next rubber crumb gridding to powder. Disadvantages of this technology are high-energy consumption, rapid wearing of equipment and low quality of final product due to number of contaminating impurity in crumbs.

**Low-temperature processing.** Low-temperature (cryogenic) processing of used tires performs at temperatures from -60 °C to -90 °C, when the rubber is in crack-sensitive state. The benefits presented by this technology are metal and textile separation improvement and the yield of rubber product. Disadvantages of this technology are high cost of coolant (liquid nitrogen), power consumption, and delivery complexity.

*Destruction and compression recycling.* The waste tires are fed through the holes to the chamber, where under the high pressure are separated on steel cord, textile and crumb rubber. Among the disadvantages of this technology are rapid wearing of the equipment, high energy consumption and multistage crumb rubber system.

*Ozone recycling technology.* The technology is based on waste tire oxidation to crumb rubber. During the ozone processing steel and textile cords are completely separated. The high speed facilitates the gridding. Minimal energy involvement. Disadvantages of this technology are expensive equipment, high explosive risk, the highest hazard class of ozone.

*Pyrolysis technology.* As a thermal decomposition process, the pyrolysis can be used to convert scrap tires as well as other hydrocarbon materials into useable products such as oil, syngas and carbon black. The technology is based on cracking under the high temperatures and without addition of air or oxygen. As lower the temperature as more pyrolysis oil is produced. As higher the temperature as more syngas is produced.

The oil derived from pyrolysis process can be used as low grade fuel in boilers or separated on fractions, such as diesel, gasoline and heavy oil. Pyrolysis gas usually satisfies systems energy needs by heating up the process. Pyrolysis technology is one of the most environmentally friendly, energy and cost efficient solution for treating a wide variety of rubber products in the international waste management stream, implemented in the most developed countries such as the USA, Japan, Germany, Switzerland and others.

*Scrap tyres gasification.* The thermal degradation of organic matter is carried out in the reactor under a low-oxygen atmosphere and a temperature of about 600 °C. The result is a syngas with an approximate yield of 63 % by weight, and a solid phase representing about 37 % of total weight. The yield of the gasification process varies depending on the technology, fuel and gasifying agent used. The syngas is composed mainly of hydrogen and carbon monoxide, which energy value can be used to produce electricity under a specially adapted internal combustion engine. The solid fraction is composed of carbon black and steel.

*Construction of roads.* The use of STs dust in the construction of roads is one of the most important applications. The production of bituminous mixtures with tyre dust is relatively old technology. Rubber asphalt is expanded in the U.S., and Europe is expected to grow in the future. The application of recycled tyres rubber in road construction has great advantages mainly because it saves nonrenewable raw materials, large volumes are needed in each project. In addition, rubber dust improves the properties of conventional bitumen.

*Devulcanization,* It is a process of decomposition that allows the recycling of rubber from scrap tyres based on chemical bond breaking. Devulcanization can be achieved by utilizing several means such as chemical, ultrasonic, microwave, biological, and other methods [26].

**Conclusion.** The current state of aviation tyres production and utilization industry is shown. Due to the rapid global growth of aviation sector, we may observe increasing demand in tyres production. Consequently, there is a tendency to increase in volumes of STs. This substantiates the necessity to develop environmentally friendly and energy efficient methods for STs disposal. Analysing the existing and promising disposal methods, it may be concluded that applying retreading may significantly prolong the lifespan of used aircraft tyres. Except that STs may be efficiently use as a raw material in such industries as cement production, road construction and fuel production and other application. Fuel production in a result of STs processing is relevant direction in technologies of STs. It may have significant potential as well as energy and financial

benefit. Thus, development and implementation of system of STs disposal may provide its long-term use as well as efficient processing and secondary use with minimal negative impact on environment.

#### References

- [1] Boichenko, S., Ivanchenko, O., Lejda K. et al., 2019, *Ecologistyka, recyckling I utylizatsiia transport*, NAU, Kyiv, 266 p. (in Ukrainian)
- [2] Ramos, G., Alguacil, F. J., López, F. A., 2011. “The recycling of end-of-life tyres. technological review”, *Revista de Metalurgia*, 47 (3), pp. 273-284
- [3] Kwon, E., Castaldi, M.J., 2009, Fundamental Understanding of the Thermal Degradation Mechanisms of Waste Tires and Their Air Pollutant Generation in a N<sub>2</sub> Atmosphere, *Environmental science & technology* 43 (15), pp. 5996-6002
- [4] New life for tyres. KRAIBURG Austria GmbH & Co. KG, Available at: <https://www.kraiburg-austria.com/en/tyres-retreading/retreading-techniques/>
- [5] Basel Convention, Revised technical guidelines on environmentally sound management of used tyres, 2010, UNEP (Ed.), Genova, Italy, pp. 1-56.
- [6] Dierkes, W., De, S. K., Isayev, A. I., Khait, K. 2005, “Untreated and Treated Rubber Powder”, *Rubber Recycling*, CRC Press, Taylor& Francis Group, p. 3
- [7] Rouse, M. W. De, S. K., Isayev, A. I., Khait, K. 2005, “Manufacturing Practices for the Development of Crumb Rubber Materials from Whole Tires”, *Rubber Recycling*, CRC Press, Taylor& Francis Group, p. 1.

# СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ ВПРОВАДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ «GAS-TO-LIQUID» ДЛЯ ОТРИМАННЯ ЕКОЛОГІЧНО ЧИСТИХ МОТОРНИХ ПАЛИВ

*Вікторія Рібун, Сергій Бойченко*

*ПАТ «Укрнафта», пр. Несторівський 3-5, ribun.vika@gmail.com  
НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», Україна, chemmotology@ukr.net*

## Вступ

Зважаючи на те, що поклади нафти у світі невпинно зменшуються, застосування технологій отримання моторних палив з альтернативних джерел стає все більш актуальним. Сировиною для цих технологій може бути не тільки природний та нафтовий газ, а й біогаз отриманий при переробці біомаси, що дозволяє використовувати тверді побутові відходи більш ефективно. На сьогодні у світі працює кілька заводів на основі GTL технології. Основні потужності знаходяться в Катарі, США, Японії, Малайзії, Нігерії та Узбекистані. Підприємства належать компаніям Shell, Shevron та Sasol. Технологія виготовлення синтетичних рідких палив (СРП) має ряд недоліків, зокрема значну складність та відповідно затратність. Ще однією проблемою піл час виготовлення СРП з використанням GTL технології є достатньо високе споживання води та в деяких випадках необхідність присутності заводу чи лінії з виготовлення кисню. Проте, не зважаючи на вказані недоліки, моторні палива отримані на основі GTL технології мають набагато кращі екологічні показники. Отримана суміш вуглеводнів ряду  $C_5 - C_{19}$  (так звана «синтетична нафта») має досить високий ступінь чистоти і може бути застосована як хімічна та нафтохімічна сировина, оскільки не містить сполук сірки та азоту, що зазвичай є у нафті мінерального походження. Усі фракції «синтетичної нафти» є цінними продуктами. Наприклад, дизельне паливо, отримане в результаті реформінгу вуглеводневої суміші має досить високе цетанове число (70-80 одиниць) і не містить сірки та ароматичних сполук, що без сумніву є перевагою даного палива, оскільки, країни Європейського Союзу висувають все більш і більш жорсткіші вимоги до вмісту загальної сірки в дизельних паливах. Гасова фракція використовується для отримання реактивних палив та поверхнево-активних речовин. Важчі фракції слугують базовою сировиною для виготовлення олів та мастил [1].

## Основні технологічні етапи GTL

Перетворення газу в рідкі вуглеводневі продукти відбувається в чотири етапи (рис. 1):

- очищення сировини (природного, супутнього нафтового газу чи біогазу);
- отримання синтез-газу (сингазу);
- синтез рідких продуктів (вуглеводнів, так званої «синтетичної нафти» методом Фішера-Тропша, та метанолу або диметилового етеру);
- реформінг рідких вуглеводнів (гідрокрекінг, ізомеризація, алкілування, каталітичний реформінг) для отримання моторних палив необхідного складу [2].



Рис. 1. Основні етапи синтезу рідких вуглеводнів з газу [2].



До компонентного складу вихідного газу висувають певні вимоги. Найбільш небажаними домішками, які повинні бути видалені з газу є сірководень ( $H_2S$ ), меркаптани (RHS) та карбоніл сульфід (COS), оскільки ці сполуки є корозійно активними та отруюють каталізатори. Інші домішки, такі як тверді частинки та волога також повинні бути видалені. Типовою є двостадійна технологія десульфурування, яка базується на гідрогенізації сульфурвмісних органічних сполук RHS та адсорбції чи абсорбції  $H_2S$ . Після реактора гідрогенізації (ГС) суміш проходить крізь два абсорбери сульфуру (рис. 2), де відбувається хеміабсорбція отриманого в результаті гідрогенізації  $H_2S$  (1).

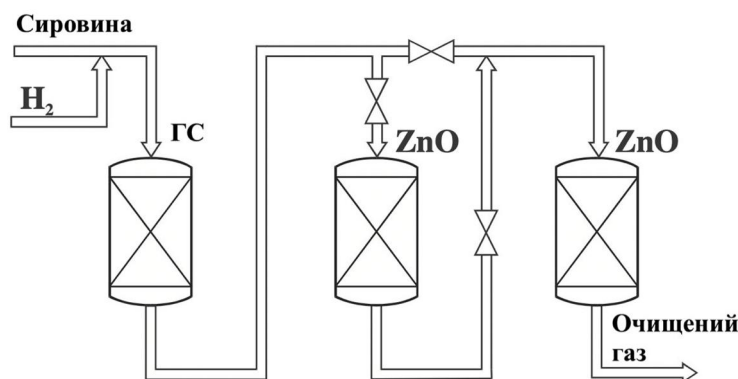


Рис. 2. Схема процесу десульфурування сировини [3]

### 3. Технології отримання синтез-газу

Синтез-газ – це суміш монооксиду вуглецю і водню в різних мольних співвідношеннях. Отримання синтез-газу є першою стадією отримання рідких вуглеводнів з біогазу, природного та попутного нафтового газів. В основі відомих способів лежить конверсія метану та вищих вуглеводнів, які є складниками попутного нафтового газу. Паровий реформінг – це конверсія метану за допомогою водяної пари або вуглекислого газу у суміш карбон (II) оксиду та водню. Реакції, що відбуваються під час парового реформінгу наведені нижче.



Реформінг метану за допомогою водяної пари та діоксиду вуглецю протікає за реакціями (2) і (3) відповідно. Реакція (4) є побічною. Реформінг вищих вуглеводнів  $C_nH_m$ , наприклад етану, пропану, бутану та пентану, які є компонентами попутного газу, відбувається за реакцією (5). Паровий реформінг є каталітичним процесом. Кращим вибором для промислового реформінгу є нікель нанесений на оксидні носії, зокрема на  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $CaO(Al_2O_3)_n$ ,  $MgO$  або їх суміші з метою досягнення вищої дисперсності. Крім того, каталізатори на основі нікелю найбільш стійкі до отруєння сульфурвмісними сполуками. Утворення  $CO_2$  є досить вагомим недоліком парового реформінгу. Уникнути реакції утворення  $CO_2$  (10) можливо за допомогою підбору відповідних каталізаторів або специфіки технологічного процесу. На відміну від парового реформінгу, в якому необхідно застосовувати додаткове нагрівання, в реакціях адіабатичного окиснення використовують тепло, яке утворюється під час згоряння частини самих реагентів. Оскільки під час адіабатичних процесів відсутній теплообмін з навколишнім середовищем, за винятком невеликих втрат

тепла, склад синтез-газу можна регулювати зміною температури та масового співвідношення продуктів та реагентів у реакторі. Слід зауважити, що реакції згоряння є незворотними, отже для отримання синтез-газу слід використовувати стехіометричні кількості кисню, що є лімітуючим реагентом. Виділяють три основні типи адиабатичного окиснення:

– газове або часткове некаталітичне окиснення (POX) – після десульфурування сировина зразу надходить в реактор, а окиснення відбувається без участі каталізаторів;

– каталітичне часткове окиснення (CPO) – в основі процесу лежить гетерогенна реакція з використанням одного чи кількох каталізаторів;

– автотермальний риформінг (ATR) – окиснення починається як гомогенна реакція, наприклад, часткове спалювання, а завершується з використанням гетерогенних каталізаторів. В реакторі для ATR поєднується згоряння та каталіз. Зазвичай такий реактор складається з пальника, камери згоряння та шару каталізатора (рис. 3). В камері згоряння суміш газу і пари частково спалюється, що досягається використанням стехіометричної недостачі кисню або надлишку метану. Температура в камері згоряння може досягати 2500° С в зоні спалювання та 1300° С в зоні розміщення шару каталізатора. Через високу температуру під час ATR паралельно відбуваються велика кількість побічних реакцій [4].

Останнім часом багато досліджень присвячено розробці процесів газифікації біомаси методом окислювального піролізу для отримання синтез-газу або адаптації технології газифікації вугілля, де замість вугілля сировиною є біомаса. Найпоширенішим способом є аллотермальна/автотермальна газифікація біомаси, в результаті якої отримують гетерогенну суміш, що крім синтез-газу містить діоксид вуглецю, невеликі кількості метану, азот та тверді карбонвмісні залишки [5].

#### 4. Конверсія синтез газу методом Фішера–Тропша

Оскільки даний огляд присвячений синтезу моторних палив, доцільно розглянути процеси, які базуються на методі отримання рідких вуглеводнів методом Фішера-Тропша (ФТ). Синтез ФТ полягає в конверсії суміші монооксиду карбону та водню до рідких алканів та алкенів за наведеними нижче рівняннями:



де  $n$  — ціле число [22]. Таким чином, для  $n=1$  реакція являє собою утворення метану, який у технології GTL вважається небажаним побічним продуктом. Умови процесу Фішера-Тропша зазвичай вибирають так, щоб максимізувати утворення рідкого вуглеводневого палива з більш високою молекулярною масою, що є продуктом більш високої цінності. У процесі відбуваються й інші побічні реакції, серед яких переважає реакція (8).



Залежно від каталізатора, температури та типу використовуваного процесу можна отримувати ряд вуглеводнів від метану до високомолекулярних парафінів та олефінів. Також утворюється невелика кількість низькомолекулярних оксигенатів (наприклад, спиртів та органічних кислот). Реакція синтезу Фішера-Тропша, теоретично, є реакцією конденсаційної полімеризації молекул CO. Каталізатори, які використовують для ФТ-синтезу – це в основному сполуки перехідних металів, наприклад, заліза, кобальту, нікелю та рутенію. Розробка каталізаторів для ФТ в основному зосереджена на утворенні високомолекулярних лінійних алканів та виробництві дизельного палива. Комерційно доступними є каталізатори створені на основі кобальту або заліза [6].

Розподіл продуктів синтезу ФТ можна регулювати не лише вибором каталізатора, а й вибором робочої температури. Висока температура призводить до співвідношення бен-

зин/дизельне паливо 2:1, низька температура призводить до отримання співвідношення бензину/дизельного палива 1:2. Вищі температури зсувають селективність у бік більш гідрогенізованих продуктів із меншим числом атомів карбону, збільшуючи розгалуженість вуглеводневих молекул та кількість вторинних продуктів, таких як кетони та ароматичні вуглеводні. Низькі температури сприяють утворенню лінійних парафінів з високою молекулярною масою, в той час як високі температури утворюють бензин і низькомолекулярні олефіни. Для отримання більшої кількості фракції продукту бензину найкраще використовувати залізний каталізатор при високій температурі в реакторі з фіксованим псевдозрідженим шаром. Для максимального збільшення фракції дизельного продукту найкращим вибором є суспензійний реактор з кобальтовим каталізатором [7].

### **Експлуатаційні та екологічні характеристики GTL палив**

Палива, отримані за допомогою технології GTL, є екологічно чистими, їх згоряння є менш шкідливим для навколишнього середовища, ніж згоряння нафтового дизельного палива. Це призводить до зменшення викидів оксидів азоту, сірки, вуглеводнів та твердих частинок, а також до зменшення сажі та стирання деталей двигуна. Відсутність деяких ароматичних речовин вирішує проблему руйнування гумових деталей. GTL паливо має високе цетанове число (75-80), що дозволяє йому горіти при низьких температурах шум від роботи двигуна, а також його можна використовувати в дизельних двигунах без необхідності їх модифікації, створення нової інфраструктури або інвестицій у транспортні засоби. GTL паливо входить до сімейства палив під назвою «парафінове паливо». Європейський орган стандартизації CEN опублікував остаточну специфікацію для парафінового палива EN-15940 у середині 2016 року [8].

### **Перспективи розвитку GTL технологій**

Незважаючи на очевидні переваги GTL технології, є кілька суттєвих недоліків, які потребують додаткових досліджень. В першу чергу це технічна складність виконання, адже процеси ведуться при високих температурах, а подекуди і тисках. Дуже часто біля таких заводів необхідно облаштовувати додаткові потужності з отримання кисню. Всі процеси є каталітичними, починаючи з реакцій десульфування та отримання синтез-газу до синтезу Фішера-Тропша. Реакції проходять в гетерогеному середовищі з утворенням великої кількості побічних продуктів. Розробка каталізаторів для підвищення селективності вищих вуглеводнів і уникнення утворення метану, якщо сировиною є біомаса, та вуглекислого газу є важливим напрямком для удосконалення GTL технології. Наступною проблемою є висока вартість обладнання та потужностей для заводів GTL, що в свою чергу має вплив на собівартість кінцевого продукту [9].

Подолати ці проблеми можна двома шляхами: оптимізацією та спрощенням технологічних процесів або впровадженням інновацій на основі додаткових фундаментальних досліджень каталітичних процесів, які лежать в основі технології.

### **Висновки**

1. Технологія GTL може бути реалізована на основі кількох типів сировини: біомаси, природного та супутного нафтового газів. Ключовими етапами технології є десульфування сировини, отримання синтез-газу та синтез Фішера-Тропша. Всі процеси є каталітичними.

2. Синтетичні палива, отримані в процесі синтезу Фішера-Тропша мають кращі екологічні та експлуатаційні характеристики. Зокрема нижчі викиди оксидів азоту та практична відсутність у викидах оксидів сірки, ароматичних сполук та сажі.

3. Оптимізація технологічних процесів та розробка каталізаторів, які сприятимуть протіканню реакцій з утворенням вищих вуглеводнів є перспективними науково-технологічними напрямками.

4. Особливої уваги заслуговує розробка GTL технології з біомаси, яка може вирішити проблему вичерпності таких невідновлювальних джерел енергії як природний газ та нафта.

#### **Література**

- [1] Mehdi Panahi, Elham Yasari, Ahmad Rafiee: Energy Conversion and Management 2018, 163, 239-249.
- [2] William W. Tso, Alexander M. Niziolek, Onur Onel, C. Doga Demirhan, Christodoulos A. Floudas, Efstratios N. Pistikopoulos: Computers & Chemical Engineering 2018, 113, 222-239.
- [3] Vaziri, R.S.; Babler, M.U: Appl. Sci. 2019, 9.
- [4] Abdul Mujeebu, M.: Appl. Energy, 2016, 173, 210–224.
- [5] Frilund, C.; Simell, P.; Kaisalo, N.; Kurkela, E.; Koskinen-Soivi, M.-L.: Energy Fuels 2020, 34, 3316–3325.
- [6] Díaz JA, Akhavan H, Romero A, Garcia-Minguillan AM, Romero R, Giroir-Fendler A: 2014, 128, 417-424.
- [7] Mandal S, Maity S, Gupta PK, Mahato A, Bhanja P, Sahu G: Appl. Catalysis A: General. 2018, 557, 55-63.
- [8] Yu X, Zhang J, Wang X, Ma Q, Gao X, Xia H: Appl. Catalysis B: Environmental. 2018, 232, 420-428.
- [9] Esmaili E, Mostafavi E, Mahinpey N: Appl. Energy. 2016, 169, 341-352.

# МОДЕЛЮВАННЯ ЗМІНИ В'ЯЗКОСТІ НАФТОВОЇ СИРОВИНИ ПРИ ЗМІШУВАННІ

*Костянтин Замікула, Олена Тертишина*

*Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет»; 49005, Україна, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8; udhtu@udhtu.edu.ua*

Проаналізовано причини відхилення значень кінематичної в'язкості нафтових сумішей від розрахованих за правилом адитивності. Розроблено математичну модель визначення в'язкості з урахуванням групового складу вихідних компонентів нафтових сумішей. Встановлено, що при підвищеному вмісті алканів та зниженій концентрації аренів в компонентах сумішей проявляються екстремальне відхилення кінематичної в'язкості в бік мінімуму. Створену модель перевірено на адекватність та проведено порівняння із існуючими методами визначення кінематичної в'язкості нафти. Запропоновано методикау визначення оптимальних рецептур при формуванні нафтових сумішей.

**Ключові слова:** кінематична в'язкість, нафтова суміш, математична модель, груповий склад.

Якісно підготовлена нафтова сировина впливає на ефективність, довготривалість та надійність роботи технологічного обладнання, а також на властивості отриманих із неї продуктів. У зв'язку з цим визначення та прогнозування фізико-хімічних показників підготовленої нафти для підвищення ефективності процесу її переробки є важливим та актуальним завданням.

Для математичного моделювання зміни фізико-хімічних властивостей нафтових фракцій запропоновано та випробувано підхід з попереднім розділенням сукупності індивідуальних вуглеводнів однотипної будови на окремі вуглеводневі групи: алкани, циклоалкани і ацени [1].

В якості компонентів для дослідження використані три типи нафти, фізико-хімічні показники яких наведені в табл. 1. Груповий склад кожного з компонентів визначали за методом n-d-M [2]. Густина і показник заломлення компонентів визначали згідно ДСТУ ГОСТ 31072:2006, ГОСТ 18995.2-73. Середню молекулярну масу компонентів визначали криоскопічним методом.

Таблиця 1

**Фізико-хімічні показники нафти**

Показник	Компонент №1	Компонент №2	Компонент №3
Густина при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	828,3	861,3	911,6
Кінематична в'язкість за 20°C, мм <sup>2</sup> /с	5,273	13,287	121,364
Вміст алканів, % об.	23	25,6	40,1
Вміст циклоалканів, % об.	71,5	69,8	57,9
Вміст аренів, % об.	5,5	4,6	2,0

Для визначення в'язкості багатокомпонентних сумішей, використали модель, «квазі-адитивності» [3].

У відповідності до запропонованої моделі властивості суміші представили у вигляді:

$$v_{\Sigma} = \sum_1^n \psi_j^* \cdot v_j, \quad (1)$$

де  $v_{\Sigma}$  – кінематична в'язкість суміші, мм<sup>2</sup>/с;  $v_j$  – кінематична в'язкість j-го компонента, мм<sup>2</sup>/с;  $\psi_j^*$  – «неадитивна» частка j-го компонента:

$$\psi_j^* = \psi_j \cdot \frac{\beta_j}{\sum_1^n \psi_j \cdot \beta_j}, \quad (2)$$

де  $\psi_j$  – частка компонента в суміші;  $\beta_j$  – коефіцієнт «квазіадитивності», розрахований за формулою:

$$\beta_j = \beta_j^a \cdot \psi_j^a + \beta_j^n \cdot \psi_j^n + \beta_j^{ar} \cdot \psi_j^{ar}, \quad (3)$$

де  $\beta_j^a$ ,  $\beta_j^n$  та  $\beta_j^{ar}$  – коефіцієнти «квазіадитивності» алканів, циклоалканів та аренів j-го компонента відповідно;  $\psi_j^a$ ,  $\psi_j^n$  та  $\psi_j^{ar}$  – частки алканів, циклоалканів та аренів у j-ому компоненті відповідно;

Коефіцієнти «квазіадитивності» розраховані за рівняннями:

$$\beta_j^a = 12,592 \cdot M_j^{-0,578} \quad (4); \quad \beta_j^n = -0,375 \cdot \ln(M_j) + 1,8961 \quad (5); \quad \beta_j^{ar} = -0,62 \cdot \ln(M_j) + 3,1855 \quad (6)$$

Рівняння (4) – (6) є апроксимаціями результатів експериментів, наведених в [3].

Кінематичну в'язкість кожного компонента суміші за температури суміші  $t_\Sigma$  визначали за формулою [4]:

$$v_j^{t_\Sigma} = \frac{1000}{Z \cdot \rho_j^{t_\Sigma}} \cdot \left( \frac{Z \cdot v_j^n \cdot \rho_j^n}{1000} \right)^\chi, \quad (7)$$

де  $v_j^{t_\Sigma}$  – кінематична в'язкість j-го компонента за температури  $t_\Sigma$ , мм<sup>2</sup>/с;  $\rho_j^{t_\Sigma}$  – густина j-го компонента за температури  $t_\Sigma$ , кг/м<sup>3</sup>;  $v_j^n$  – кінематична в'язкість j-го компонента за початкової температури, мм<sup>2</sup>/с;  $\rho_j^n$  – густина j-го компонента за початкової температури, кг/м<sup>3</sup>.

Параметр  $\chi$  розраховували за формулою:

$$\chi = \frac{1}{1 + \alpha(t_\Sigma - t_0) \cdot \lg(Z \cdot v_j^n \cdot \rho_j^n)}, \quad (8)$$

де  $\alpha$ ,  $Z$  – коефіцієнти, значення яких приймали наступними:

$Z=10$ ,  $\alpha=0,00252$  при  $v_j^n \cdot \rho_j^n \geq 1000$ ;  $Z=100$ ,  $\alpha=0,00144$  при  $10 \leq v_j^n \cdot \rho_j^n < 1000$ ;  $Z=1000$ ,  $\alpha=0,00076$  при  $v_j^n \cdot \rho_j^n < 10$ .

Алгоритм розрахунку кінематичної в'язкості за температури  $t_\Sigma$  наступний:

а. Розраховується значення в'язкості за формулою (7) з коефіцієнтами, які відповідають значенню відомої в'язкості нафти при початковій температурі. Якщо розраховане значення відносної в'язкості за температури  $t_\Sigma$  не вийшло з діапазону зміни в'язкості, відповідного обраним коефіцієнтам  $\alpha$  і  $Z$ , розрахунок закінчується.

б. Якщо значення  $v_j^n \cdot \rho_j^n \geq 1000$ , а  $10 \leq v_j^{t_\Sigma} \cdot \rho_j^{t_\Sigma} < 1000$ , в'язкість компонента розраховується за формулою:

$$v_j^{t_\Sigma} = \frac{\exp\left(\frac{5}{1 + 7,2 \cdot \frac{t - t_{1000}}{1000}} - 2\right)}{\rho_j^{t_\Sigma}}, \quad (9)$$

де  $t_{1000}$  – гранична температура, за якої  $v_j \cdot \rho_j = 1000$

$$t_{1000} = t_j^0 + 99,2 \cdot \left( 1 - \frac{4}{1 + \lg(v_j^{t_0} \cdot \rho_j^{t_0})} \right). \quad (10)$$

с. Якщо значення  $v_j^n \cdot \rho_j^n \geq 1000$ , а  $v_j^{t_x} \cdot \rho_j^{t_x} < 10$ , в'язкість компоненту розраховується за формулою:

$$v_j^{t_x} = \frac{\exp\left(\frac{5}{1 + 3,04 \cdot \frac{t - t_x}{1000}} - 3\right)}{\rho_j^{t_x}}, \quad (11)$$

де  $t_x$  – допоміжний параметр:

$$t_x = 92,4 + t_{1000} \quad (12)$$

д. Якщо значення  $10 \leq v_j^n \cdot \rho_j^n$ , а  $v_j^{t_x} \cdot \rho_j^{t_x} < 10$ , в'язкість компоненту розраховується за формулою:

$$v_j^{t_x} = \frac{\exp\left(\frac{5}{1 + 3,04 \cdot \frac{t - t_{10}}{1000}} - 3\right)}{\rho_j^{t_x}}, \quad (13)$$

де  $t_{10}$  – гранична температура, за якої  $v_j \cdot \rho_j = 10$

$$t_{10} = t_j^0 + 231 \cdot \left( 1 - \frac{3}{2 + \lg(v_j^n \cdot \rho_j^n)} \right) \quad (14)$$

Після розрахунку в'язкості кожного компоненту за температури суміші проводили розрахунок в'язкості суміші за формулою (1).

Для перевірки розробленої математичної моделі [5] визначили в'язкість сумішей компонентів №1, 2 та 3 в різних співвідношеннях та порівняли результати розрахунків з експериментальними значеннями (інтерфейс для програмного розрахунку наведений на рис. 1).

Масова частка	Густина, кг/куб.м.	Кінематична в'язкість, кв.мм/с	Температура, С	Вміст аренів, %	Вміст нафтенів, %
Потік №1: 10	828.3	5.273	20	5.5	71.5
Потік №2: 10	881.3	13.287	20	4.8	89.4
Потік №3: 80	911.8	121.384	20	2.0	57.9

t=20°C  
 ro=891.8кг/куб.м  
 ro(аdd)=898.2кг/куб.м  
 delta\_ro=0.72%  
 nu=83.49кв.мм/с  
 nu\_аdd=98.95кв.мм/с  
 delta\_nu=35.83%

Рис. 1. Інтерфейс програмного розрахунку в'язкості сумішей із врахуванням неадитивності

Для порівняння адекватності розроблених моделей із традиційними проведено регресійний аналіз отриманих результатів в пакеті STATISTICA 10.0.

Значення критерію Стьюдента для розповсюдженої в інженерних розрахунках моделі Вальтера (4,639) виявилось більшим за критичне значення (2,093 для кількості вимірювань

N=19) та навіть більшим, ніж при використанні адитивного розрахунку (3,028), що пояснюється наявністю в моделі Вальтера емпіричної складової, яка робить неможливою використання даної моделі для опису властивостей високов'язких нафтових сумішей.

Запропонована модель розрахунку в'язкості з урахуванням групового складу компонентів апроксимує результати експерименту із критерієм Стьюдента ( $t=1,715$ ) який суттєво менший за критичне значення і дана модель є адекватною для будь-якого діапазону в'язкості.

Для полегшення прогнозування з використанням результатів моделювання фізико-хімічних властивостей нафтових сумішей будь-якого складу, на практиці проведено апроксимацію серії дослідів з використанням властивостей симплексного простору [6].

Для побудови моделі склад-властивість були використані поліноми Шеффе різного порядку з подальшою перевіркою адекватності у кожній експериментальній точці [7]. Для представлених даних щодо в'язкості нафтових сумішей адекватним є рівняння на основі полінома Шеффе третього порядку наступного виду:

$$\begin{aligned} v = & 8,2029 \cdot x + 15,1592 \cdot y + 113,2284 \cdot z + 3,4869 \cdot x \cdot y - 172,3395 \cdot x \cdot z - \\ & - 128,7617 \cdot y \cdot z + 130,3224 \cdot x \cdot y \cdot z \end{aligned} \quad (15)$$

де  $x$ ,  $y$  та  $z$  – концентрації компонентів №1, 2 та 3, частка одиниці, відповідно.

Результати моделювання використані для створення рецептур нафтових сумішей оптимального складу, тобто такого, який містить максимальну кількість важкого компоненту №3, але має мінімальні значення кінематичної в'язкості. Так, додавання 20% суміші легких компонентів №1 та №2 в якості розріджувача дозволяє знизити в'язкість суміші майже вдвічі – з 121,36 до 63,49 мм<sup>2</sup>/с, що суттєво полегшує умови роботи технологічного обладнання та знижує його енергоємність.

Відхилення в'язкості сумішей від адитивно розрахованої в бік більш низьких значень говорить про те, що вплив «неадитивної частки» найбільш в'язкого компоненту №3 менший, ніж його реальне значення у суміші, що, обумовлено максимальним вмістом у даному компоненті вуглеводнів алканового ряду (40,1%) та мінімальним вмістом аренів (2,0%).

#### Література

- [1] Сваровская И. Марасанова И.: ТФ СО АН СССР, 1991, 6, 44.
- [2] Богомолова А., Гайле А., Громова А. под ред. Проскурякова В., Дробкина А.: Химия нефти и газа: Химия, СПб 1995.
- [3] Букреева И., Сваровская Н.: Известия Томского политехнического университета, 2002, 305, 8, 121.
- [4] Дунюшкин И., Мищенко И., Елисеева Е.: Расчеты физико-химических свойств пластовой и промысловой нефти и воды. Нефть и газ. М., 2004.
- [5] Тертишна О., Замікула К., Тертишний О.: свідоцтво 111554, заявл. 14.01.2022, реєстр. 02.02.2022.
- [6] Ахназарова, С., Кафаров В.: Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. Высшая школа, М. 1985.
- [7] Scheffe, H.: J. Roy. Stat. Soc., B., 1958, 20, 344.



# ПРОБЛЕМИ ВИКОРИСТАННЯ РАКЕТНИХ ПАЛИВ В УКРАЇНІ

<sup>1</sup>*Ігор Трофімов, <sup>2</sup>Сергій Бойченко*

<sup>1</sup>*Національний авіаційний університет, м. Київ, проспект Любомира Гузара 1, Україна, 03058, troffi@ukr.net*

<sup>2</sup>*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ, проспект Перемоги, Україна, 03056, chemtology@ukr.net*

Розглянуто питання сучасного стану та перспектив використання ракетних палив в Україні. Наведено класифікацію рідких ракетних палив, засновану на їх компонентному складі і хімічній будові. Наведено вимоги до енергетичних, кінетичних, експлуатаційних характеристик, екологічних та економічних властивостей рідких ракетних палив (РРП). Встановлено, що з огляду на далеко незадовільний екологічний стан в Україні, використання гасу в якості ракетного палива на сьогодні є актуальним для нашої країни у порівнянні з гептиловим ракетним паливом. Матеріали доповіді можуть бути застосовані експертами хімотологами, фахівцями в галузі експлуатації засобів управління та зберігання РРП.

**Ключові слова:** ракетні палива, ракетноносії, властивості, об'єкти заправки, чистота, нормативні документи, аналіз.

**Вступ.** Усім відомо, що на сьогодні дуже гостро постає питання ощадливого й повного використання енергоносіїв, зокрема, нафти, газу, вугілля. Як відомо, нафта та нафтопродукти становлять собою багатокомпонентні середовища [1, 2], які містять у собі важкі й легкі фракції. Наявність у нафті смол, асфальтенів і парафіну обумовлюють в ній властивість змінювати свою в'язкість при дії на неї різних факторів, таких як нагрівання, введення спеціальних добавок – інгібіторів, обробка ультразвуком, або змінним електромагнітним полем, кавітаційна обробка [2].

**Постановка проблеми та завдання.** Приєднання України за часи своєї незалежності до міжнародних угод щодо скорочення та обмеження деяких видів озброєнь поставило перед державою необхідність проведення широкомасштабних робіт, пов'язаних із виконанням низки програм щодо поетапного скорочення і ліквідації стратегічної зброї наземного та повітряного базування, засобів доставки зброї та відповідної інфраструктури, а також реабілітації територій, забруднених унаслідок військової діяльності. Під час реалізації зазначених програм виникла необхідність нейтралізації об'єктів, що становлять екологічну небезпеку (ракетного озброєння, технологічного обладнання, споруд і т. п.), а також компонентів ракетного палива. Поруч з заборонаю використання сильнодіючих ядовитих ракетних палив на основі азотної кислоти в Україні виникла проблема, яка пов'язана ще й з відсутністю виробництва власних вуглеводневих ракетних палив на нафтовій основі та заборонаю їх завезення з РФ. Вцілому це призвело до того, що на сьогодні в Україні виникла гостра проблема з забезпечення ракетними паливами космічних літальних апаратів та ракетноносіїв українського виробництва. Мета цієї роботи полягала в аналізі проблем використання ракетних палив в Україні.

**Виклад основного матеріалу.** На сьогодні відомо багато марок ракетних двигунів як закордонного так й вітчизняного виробництва. Саме від їхніх характеристик залежить спроможність ракети-носія вивести той чи інший вантаж на орбіту. Саме розвиток ракетних двигунів і визначає загальний рівень космонавтики, і допоки людство не створить Next Big Thing для виводу корисного навантаження на орбіту, технологія рідинних ракетних двигунів буде визначальною для космічних польотів. Саме рідинні ракетні двигуни здійснюють доставку корисних вантажів до МКС, доставку супутників на орбіти Землі, є рушіями

ступенів ракет космічних апаратів для дослідження далекого космосу. Ракетні двигуни з твердим паливом, як правило, використовуються для доставки озброєнь в умовах атмосфери Землі. Тож далі у статті буде здійснено розгляд саме рідких ракетних палив (РРП). Рідкі ракетні палива за способом застосування в двигунах поділяють на однокомпонентні (їх називають іноді унітарними) і двокомпонентні.

Однокомпонентні ракетні палива за хімічним складом поділять на мономолекулярні і сумішеві. До мономолекулярних однокомпонентних палив відносять речовини, в мономолекулі яких містяться як горючі елементи, так і необхідний для горіння кисень. Такими сполуками є, наприклад, складні ефіри азотної кислоти і різних одно-, дво- і трьохатомних спиртів (метилнітрат  $\text{CH}_3\text{ONO}_2$ , етилнітрат  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ , ізопропілнітрат  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ONO}_2$ , етиленглікольдінітрат  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ONO}_2)_2$ , трінітрогліцерин  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$  та ін.), а також нітропарафіни (ніпрометан  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , ніпроетан  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ , нітропропан  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$  та ін.).

Двокомпонентні рідкі ракетні палива, в яких кожен з компонентів подається в камеру згоряння окремо, складаються з пального і окиснювача.

Ракетні окиснювачі за хімічною природою (назвою основного елемента) поділять на наступні [6]:

- кисневі – рідкі кисень  $\text{O}_2$  і озон  $\text{O}_3$ , пероксид водню  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;
- азотні – концентрована азотна кислота  $\text{HNO}_3$ , оксиди азоту  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , і  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , суміші азотної кислоти (азотний тетраоксид), тетранітрометан  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ ;
- фторової – рідкі фтор  $\text{F}_2$  та кисневі сполуки фтору, зокрема монооксид фтору  $\text{OF}_2$ , трифторид хлору  $\text{ClF}_3$  пентафторид хлору  $\text{ClF}_5$ , трифторид азоту  $\text{NF}_3$ , перхлорилфторид  $\text{ClO}_3\text{F}$ , фторнітрат  $\text{FNO}_3$ , тетрафторгідрозин  $\text{N}_2\text{F}_4$  та ін;
- хлорні – рідкий хлор  $\text{Cl}$ , хлорна кислота  $\text{HClO}_4$  та оксиди хлору, зокрема  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ .

Ракетні палива за хімічним складом поділяють на [6]:

- водневі – рідкий і шугоподібний водень  $\text{H}_2$ ;
- вуглеводневі – нафтового походження типу RP1, Jp-5, Jp-6, T-1 і синтетичні, як правило, у вигляді індивідуальних сполук, зокрема, циклічного будови, а також рідкі метан  $\text{CH}_4$  і пропан  $\text{C}_3\text{H}_8$ ; до вуглеводневих палив можуть бути віднесені і спирти – метанол  $\text{CH}_3\text{OH}$ , етанол  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , ізопропанол  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , фурфуриловий спирт  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$ ;
- гідрозин – гідрозин  $\text{N}_2\text{H}_4$  і його алкілпохідні, зокрема насим-диметилгідрозин  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$  (НДМГ), монометилгідрозин  $\text{CH}_3\text{N}-\text{NH}_2$  і фенілгідрозин  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{NH}_2$ , Аерозин-50, який є сумішшю гідрозину і НДМГ у співвідношенні 1: 1, гідрозиназиди та ін .;
- амініні – рідкий аміак  $\text{NH}_3$ , індивідуальні аміни, наприклад анілін  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , етиламін – моно- $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}-\text{NH}_2$ , диетилентриамін та інші, суміші аліфатичних і ароматичних амінів, зокрема, суміш триетиламіна та ізомерних ксилідинів  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  у співвідношенні 1: 1, та ін .;
- бороводневі – з'єднання типу боранів  $\text{B}_n\text{H}_{n+4}$ , наприклад декарборан  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  і диборан  $\text{B}_2\text{H}_6$ , дигідроборанів  $\text{B}_n\text{H}_{n+6}$ , наприклад пентаборан  $\text{B}_5\text{H}_{11}$ , та ін .;
- металовмістні – гомогенні з'єднання типу триетілалюмінію, гідридів  $(\text{MH}_2)$  і боргідридів  $\text{M}(\text{BH}_4)$  алюмінію, літію та берилію ( $n$  – валентність металу) і гетерогенні металізовані суспензії зазначених металів в гідрозині та вуглеводнях.

Аналіз досліджень і публікацій показує, що донедавна для заправки ракет на території України використовувалось рідинне і тверде ракетне паливо. Завдяки своїм фізико-хімічним властивостям більшу загрозу становлять рідинні палива, потрапляння яких до геосфер мало більш масовий характер, а розклад і міграція – більш інтенсивний. З них найбільш екологічно небезпечним є гідрозинове ракетне паливо – НДМГ та гептил. НДМГ

надзвичайно небезпечний через високу токсичність, тому віднесений ВООЗ до речовин першого класу небезпеки [3].

Реактивні палива на нафтовій основі Т-1, Т-6, Т-8В також вдало підходять і для космічної техніки вітчизняного виробництва, але проблема у тому, що в Україні вони не виробляються, а їх закупка у РФ на сьогодні не можлива за низки причин. Тож Україні потрібно або почати виробляти власні палива указаних марок, або закупувати аналоги у інших держав. Зокрема, на початок 2020 в КБ «Південне» велися перемовини з США та Канадою про закупку ракетного палива RP-1.

Тривалий досвід застосування реактивних палив показує, що вони мають задовольняти енергетичним вимогам, вимогам до кінетичних властивостей ракетних палив, експлуатаційним вимогам, екологічним та економічним вимогам [6, 7].

*Вимоги до енергетичних характеристик РРП:*

1. Високе значення ідеального питомого імпульсу тяги або масової теплоти згорання палива. Чим вище нижча масова теплота згорання палива  $H_i$ , тим вища швидкість витікання продуктів згорання з сопла, а отже і питомий імпульс тяги.

2. Велика густина палива. Густина палива, поряд з питомим імпульсом, надає основний вплив на найважливішу характеристику літального апарата – його кінцеву швидкість, тобто швидкість в кінці активної ділянки траєкторії польоту в момент закінчення роботи двигунів.

3. Високе значення газової постійної продуктів згорання палива  $R_{зг}$ . Це забезпечує більш питоме газоутворення палив.

4. Низьке значення показника адіабати продуктів згорання.

5. Прийнятний рівень температури продуктів згорання в камері згорання  $T_{зг}$ .

*Вимоги до кінетичних властивостей палива:*

1. Можливість самозаймання палива у камері згорання у разі контакту його компонентів в рідкому вигляді. Виконання цієї вимоги істотно підвищує надійність двигуна і спрощує його конструкцію, тому що відпадає необхідність в спеціальній системі запалювання палива.

2. Низька температура займання компонентів палива. Це сприяє підвищенню надійності запуску РРД.

3. Мала затримка займання.

4. Висока швидкість згорання палива, тобто висока швидкість протікання хімічних реакцій.

*Вимоги до експлуатаційних характеристик.* Вимоги до експлуатаційних характеристик палива можна поділити на дві групи: вимоги до палива як охолоджувача камери згорання; вимоги, обумовлені обслуговуванням і роботою двигуна. Вимоги першої групи покликані забезпечити надійне охолодження камери двигуна:

1. Висока питома теплоємність. За високої питомої теплоємності одиницею маси охолоджувача буде поглинатися більша кількість тепла.

2. Задовільна теплопровідність. Рідина, що володіє високою теплопровідністю, здатна пропускати і розподіляти за обсягом великі теплові потоки.

3. Висока температура кипіння

4. Значна хімічна стійкість у разі контакту з вогневою стінкою камери, нагрітої до температури 570...970 К. На стінках проточної частини зовнішньої регенеративної системи охолодження камери не повинно утворюватися нагару або коксу, які погіршують відведення тепла від стінки до більш холодного тіла.

5. Низька в'язкість. За високої в'язкості охолоджуючого компонента збільшується гідравлічний опір тракту охолодження камери. Це вимагає підвищення потужності паливних насосів.

Вимоги другої групи, пов'язані з обслуговуванням і роботою двигуна:

6. Стійкість при тривалому зберіганні. Компоненти палива під час зберігання не повинні випаровуватися, розшаровуватися, змінювати свою структуру і хімічний склад, виділяти осад.

7. Мінімальна корозійна активність по відношенню до матеріалів системи подачі палива рухової установки.

8. Низька температура замерзання. Бажано, щоб температура замерзання була не вище  $-40^{\circ}\text{C}$ .

9. Висока температура кипіння. Температура кипіння повинна бути не нижче  $+50^{\circ}\text{C}$ . Виконання двох останніх вимог спрощує обслуговування і використання РРД в усьому експлуатаційному діапазоні температур навколишнього середовища.

10. Високі вибухобезпечність і пожежобезпечність.

*Вимоги до екологічних та економічних властивостей.* Ці вимоги забезпечують безпеку експлуатації двигунів і їх конкурентоспроможність на світовому ринку:

1. Низька вартість.

2. Недефіцитність.

3. Забезпеченість сировинною базою. Компоненти палива слід виготовляти за можливістю з використанням вітчизняної сировини і на вітчизняних заводах.

4. Простота виготовлення.

5. Можливість використання палива, його компонентів і їх похідних в народному господарстві.

6. Компоненти палива і продукти їх згоряння не повинні бути токсичними.

7. Виробництво і експлуатація двигунів та палива повинні бути екологічно безпечними.

Також слід зауважити, що не існує палива, яке задовольняло б усім переліченим вимогам. Тому під час підбору компонентів палива доводиться шукати компроміси і знаходити оптимальні рішення. У разі формування цільової функції перш за все слід звертати увагу на виконання основних вимог.

**Висновки.** 1. Враховуючи далеко незадовільний екологічний стан в Україні, використання гасів у якості ракетних палив на сьогодні є актуальним для нашої країни порівняно з гептиловими РРП.

2. Реактивні палива Т-1, Т-6, Т-8В вдало підходять для космічної техніки вітчизняного виробництва, але в Україні вони не виробляються, а їх закупка у РФ на сьогодні не можлива за низьки причин. Тож Україні потрібно або почати виробляти власні палива указаних марок, або закуповувати аналоги у інших держав.

3. На сьогодні в Україні не вирішена і не вирішується проблема щодо розробки нормативних документів з контролю якості РРП під час їх зберігання та експлуатації. Зокрема, відсутня чітка нормативна документація щодо процесу заправки ракет РРП за низьких температур.

4. На відміну до авіаційних палив, відсутні регламенти чи інші нормативні документи щодо вмісту вільної та розчиненої води і механічних домішок в РРП. Відсутній перелік

дозволені технології і засобів очищення ракетних палив від води та механічних домішок, послідовних операції підготовки РРП до заправки на космодромах.

#### Література

- [1] *Поконова Ю.В.* Химия высокомолекулярных соединений нефти. -Л.: Изд-во ЛГУ, 1980, -172 с.
- [2] *Коваль А.Д., Петроченко В.Г.* Исследование реологических свойств нефти до и после кавитационной обработки. Промислова гідраліка і пневматика, 2 (8), 2005. с. 29-32.
- [3] *Мовчан Я.І.* Екологічна небезпека геохімічної поведінки ракетних палив / Я.І. Мовчан, В.В. Шаравара // Наукові праці. Техногенна безпека. – Випуска 221, Том 223. – С. 53-57.
- [4] *Топлива химических ракетных двигателей: учеб. пособие / В.С. Егорычев, В.С. Кондрусев- Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм, ун-та, 2007,- 72 с. : ил.*
- [5] *Родин И. А.* Превращения несимметричного диметилгидразина в почвах / И. А. Родин, Д. Н. Москвин, А. Д. Смоленков, О. А. Шпигун // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82. № 6. – С. 1039–1044.
- [6] *Химмотология ракетных и реактивных топлив / [А.А. Братков, Е.П. Серегин, А.Ф. Горенков и др.]; под ред. А.А. Браткова. – М.: Химия, 1987. – 304 с.*
- [7] *Жидкостные ракетные двигатели. Основы проектирования : учебник для высших учебных заведений / М. В. Добровольский ; под ред. Д. А. Ягод-никова — 3-е изд., доп. — Москва : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2016. — 461, [3] с. : ил.*

# ОПТИМАЛЬНІ УМОВИ ВІДГОНКИ НЕПРОРЕАГОВАНОЇ СИРОВИНИ ПРИ ОДЕРЖАННІ КУМАРОН-ІНДЕН-КАРБАЗОЛЬНОЇ СМОЛИ

*Гурі Ісайя Борбейонг, Юрій Присяжний, Сергій Пиш'єв*

*Національний Університет "Львівська політехніка" м. Львів 79013,*

*вул. С. Бандери 12, isaiahguri@gmail.com*

Найбільш перспективною тенденцією підвищення якості в'язучих для отримання дорожнього покриття з покращеними експлуатаційними характеристиками є модифікація бітумів полімерними матеріалами [1, 2]. Єдиним суттєвим недоліком існуючих промислових модифікаторів є їх відносно висока вартість. Тому на даний час в науковій сфері, з подальшим впровадженням в промисловість, ведуться постійні дослідження, метою яких є пошук альтернативних дешевих сировинних ресурсів і способів створення модифікаторів дорожніх нафтових бітумів [3, 4]. Зокрема, на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» здійснюються дослідження щодо створення і застосування різноманітних добавок та модифікаторів дорожніх нафтових бітумів, що отримуються з рідких продуктів коксування і знесірчення вугілля [2, 5-8]. Одним з таких модифікаторів є кумарон-інден-карбазольна смола (КІКС). Сировиною для її синтезу є кумарон-інден вмісні фракції і карбазол, виділені з рідких продуктів коксування вугілля.

Вихід смоли та температура розм'якшення (основний показник її якості) значно залежать від умов відділення непрореагованої сировини (розчинника) від полімеризату, зокрема, від температури і тиску. В усіх попередніх роботах, наприклад [8-11], присвячених одержанню інден-кумаронових полімерних продуктів саме як модифікаторів дорожніх нафтових бітумів ця стадія процесу синтезу практично не вивчалась. Тому метою описаних нижче досліджень було вивчення і вибір оптимальних умов відгонки розчинника від КІКС.

Слід зауважити, що під «непрореагованою сировиною» розуміємо не тільки залишки сировини, що не вступили в реакційні процеси полімеризації, а й продукти хімічних перетворень, які не можна класифікувати як полі-, чи олігомери, наприклад, сполуки з трьома-чотирма ароматичними кільцями. З огляду на це, отриманий в результаті перегонки дистилят є цікавим продуктом з точки зору подальшого застосування. Наприклад, для підвищення економічної доцільності і ефекту від можливого промислового впровадження розроблюваної технології цей дистилят можна було б використовувати як пластифікатор дорожніх нафтових бітумів.

Для дослідження того як впливає температура відгонки непрореагованої сировини від полімеризату на вихід і якість КІКС синтезували кілька зразків смоли від яких при різних температурах відганяли розчинник. Вибраними температурами були: 120, 150, 180 і 200 °С.

Щодо надлишкового тиску перегонки, то його значення для всіх експериментальних досліджень було однаковим і становило 25 мм.рт.ст.. Його вибір обумовлений верхньою температурною межею википання сировини синтезу (є кумарон-інден вмісної фракції), а саме 200 °С. Так, вибрані 25 мм.рт.ст., незалежно від вибраної температури відгонки непрореагованої сировини, в повній мірі забезпечували відділення навіть найважчих компонентів сировини, що не вступили в полімеризаційні процеси і характеризуються  $t_{\text{кипіння}}$  близько 200 °С (табл. 1).

## Обґрунтування вибору надлишкового тиску відгонки непрореагованої сировини

Вибраний надлишковий тиск відгонки непрореагованої сировини ( $P_{\text{надл.}}$ ), мм.рт.ст.	Температура середовища за вибраного $P_{\text{надл.}}$ , °С	Температура середовища в перерахунку [12] на атмосферний тиск, °С
25	120	225
25	150	262
25	180	299
25	200	321

Синтез кумарон-інден-карбазольної смоли здійснювали в тригорлому реакторі з перемішуванням методом йонної коолігомеризації за наступним алгоритмом дій: а) осушення сировини (кумарон-інден вмісної фракції) і видалення з неї піридинових основ внаслідок змішування з 72 %-ою сульфатною кислотою; б) завантаження кумарон-інден вмісної фракції в реактор; в) вмикання перемішування та фіксація сталої кількості обертів мішалки; г) нагрівання реакційного середовища до заданої температури (з врахуванням екзоэффекту процесу); д) додавання визначеної кількості каталізатора ( $TiCl_4$ ), фіксація початку процесу; е) після закінчення синтезу промивання отриманого полімеризату водою до нейтральної реакції; є) відділення непрореагованої сировини від смоли методом вакуумної дистиляції; ж) за результатами зважування сировини і смоли визначення виходу останньої.

В табл. 2 наведено вихід і базову характеристику (температуру розм'якшення) отриманих зразків КІКС.

Таблиця 2

## Вплив температури відгонки непрореагованої сировини на вихід і температуру розм'якшення смоли

Показник	Значення
КІКС1 ( $t_{\text{відгонки}} = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ )	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	47,93
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	27
КІКС2 ( $t_{\text{відгонки}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ )	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	36,70
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	68
КІКС3 ( $t_{\text{відгонки}} = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ )	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	32,53
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	104
КІКС4 ( $t_{\text{відгонки}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ )	
Вихід смоли, % мас. на сировину <sup>1</sup>	32,11
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	108

<sup>1</sup> вихід смоли визначався на попередньо оброблену сировину (осушення і видалення піридинових основ за допомогою 72 %-ої сульфатної кислоти) + карбазол.

Як видно з табл. 2 зі збільшенням температури відгонки вихід смоли зменшується, а температура розм'якшення зростає, що є логічним з точки зору впливу розчинника на кількість та консистенцію твердої речовини. При цьому описані характеристики смоли виходять на сталі значення при  $t_{\text{відгонки}} > 180 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Можна вважати, що при температурі відгонки близько 150 °С непрореагована сировина відділяється від смоли в повній мірі, оскільки вихід КІКС2 (36,70 % мас.) є співрозмірним з вмістом стиrolу, індену, кумарону і карбазолу у сировині (38,00 % мас.). При зменшенні  $t_{\text{відгонки}}$  у смолі залишається частина вихідної сировини, а при її збільшенні, очевидно, починаються процеси крекінгу утворених полімерів, що призводить до утворення певної кількості газоподібних продуктів і, відповідно, зменшення виходу КІКС (КІКС3 і КІКС4). Тому оптимальною температурою відгонки розчинника, з точки зору виходу смоли, можна вважати значення близько 150 °С (КІКС2).

З іншого боку для досягнення максимальної температури розм'якшення КІКС відгонку доцільно здійснювати при температурах  $> 150$  °С. Чим більша  $t_{\text{розм. смоли}}$ , тим більша  $t_{\text{розм. модифікованого нею бітуму}}$ . При цьому, незрозуміло як це вплине на його адгезійні властивості. Тому оптимальна температура відгонки непрореагованої сировини, першочергово, повинна визначатись максимально позитивним впливом смоли на якісні характеристики бітуму, чому і будуть присвячені наступні етапи експериментальних досліджень в напрямку створення модифікаторів дорожніх нафтових бітумів з рідких продуктів коксування вугілля.

#### Література

- [1] J. Zhu, B. Birgisson, & N. Kringos, *Eur. Polym. J.* 54 (2014). 18-38. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.02.005>
- [2] S. Pyshyev, V. Gunka, Y. Grytsenko, M. Bratychak, *Chem. Chem. Technol.* 10, № 4 (s) (2016) 631-636. <https://doi.org/10.23939/chcht10.04si.631>
- [3] Costa, L. M., Silva, H. M., Peralta, J., & Oliveira, J. R. (2019). Using waste polymers as a reliable alternative for asphalt binder modification—Performance and morphological assessment. *Construction and Building Materials*, 198, 237-244. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.279>
- [4] Yao, H., Wang, Y., Liu, J., Xu, M., Ma, P., Ji, J., & You, Z. (2022). Review on Applications of Lignin in Pavement Engineering: A Recent Survey. *Front. Mater.* 8: 803524. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.803524>
- [5] M. Bratychak, O. Astakhova, Y. Prysiaznyi, M. Shved, O. Shyshchak, J. Namiesnik, M. Plonska-Brzezinska, *Chem. Chem. Technol.* 12(3) (2018) 379-385. <https://doi.org/10.23939/chcht12.03.379>
- [6] O. Astakhova, M. Shved, O. Zubal, O. Shyshchak, Y. Prysiaznyi, P. Bruździak, M. Bratychak, *Chem. Chem. Technol.* 13 (2019) 112-120. <https://doi.org/10.23939/chcht13.01.112>
- [7] Prysiaznyi, Y., Shved, M., Kułazyński, M., & Pyshyev, S. (2019). Nowa metoda pozyskiwania surowca do wytwarzania paliwa pyłowego. *Przemysł Chemiczny*, 98. <https://doi.org/10.15199/62.2019.1.5>
- [8] Pyshyev, S., Prysiaznyi, Y., Borbeyiyong, G. I., Chervinsky, T., Kułazyński, M., & Grytsenko, Y. (2021). Wpływ składu surowców na właściwości modyfikatora asfaltu drogowego uzyskanego z płynnych produktów koksowania węgla. *Przemysł Chemiczny*, 100. <https://doi.org/10.15199/62.2021.7.9>
- [9] Пиш'ев С.В. Влияние природы полимера на свойства модифицированных битумов / С.В. Пиш'ев, Ю.Б. Гриценко, Ю.Я. Хлибишин [та ін.] // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2014. – № 2 (64). – С. 4 – 8.
- [10] Пиш'ев С.В. Одержання інден-кумаронових смол для модифікації нафтових дорожніх бітумів / С.В. Пиш'ев, Ю.Б. Гриценко, І.Є. Никулишин, З.Я. Гнатів // УглеХимический журнал. – 2014. – № 5. – С. 41 – 48.
- [11] Serhiy Pyshyev. Production of Indene-coumarone Resins as Bitumen Modifiers / Serhiy Pyshyev, Yuriy Grytsenko, Bilushchak Halyna, Pyshyeva Roksolana, Nazar Danyliv // *Petroleum and Coal*. – 2015. – Vol 57, Issue 4. – P. 303 – 314.
- [12] Топільницький Петро. Технологія первинної переробки нафти та газу / Топільницький Петро, Гринишин Олег, Мачинський Остап. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2020. – 468 с.



# ЗАСТОСУВАННЯ РІДКИХ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ ВЖИВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ АДГЕЗІЙНИХ ДОБАВОК ДО ДОРОЖНІХ НАФТОВИХ БІТУМІВ

*Юрій Липко, Сергій Пиш'єв*

*НУ «Львівська політехніка», вул. Степана Бандери, 12, lipko.yu.v@ukr.net*

Тверді відходи виробництв та споживання різноманітних полімерних матеріалів є глобальною проблемою, що призводить до екологічних та економічних проблем [1,2]. Одним з аспектів цих проблем є утилізація вживаних автомобільних шин.

З розширенням світової автомобільної промисловості і через відсутність глобальної переробки відпрацьованих шин, виникає забруднення, яке щороку збільшується [3]. Складування вживаних шин на сміттєзвалищах та сховищах створює загрозу для глобального довкілля і, як наслідок, виникають екологічні забруднення [4, 5].

В даний час загальний обсяг виробництва шин становить ~1,5 мільярда одиниць на один рік у всьому світі, і приблизно 1/4 цього виробництва пов'язано до Європейського Союзу [6]. В середньому, утворюється 800 мільйонів вживаних шин щорічно, а темп зростання цієї цифри становить 4% [7].

В нинішній час існує декілька напрямків використання вживаних шин, а саме: використання їх як палива або інші варіанти рекуперації енергії [8], подрібнення їх у гумову крихту, яку використовують у технології виробництва бітумів [9], створення на їх основі прогумованих підлог для спортивних майданчиків, тротуарних плит, шумових бар'єрів, покрівельних матеріалів, тощо [10].

Найкращою альтернативою спалюванню шин можуть бути процеси їх термічної деструкції, а саме піроліз.

При піролізі вживаних шин отримують газ, рідку фракцію та технічний вуглець. На склад рідких продуктів піролізу вживаних автомобільних шин (РППВАШ) суттєво впливають умови процесу, зокрема температура та швидкість її зміни, тривалість, розмір подрібнених частинок сировини тощо.

Виробництво палива з РППВАШ є досить проблематичним, особливо це стосується бензинових фракцій, через високий вміст ароматичних, ненасичених та сірчистих сполук.

Альтернативою застосування РППВАШ може бути виробництво адгезійних добавок до дорожніх нафтових бітумів. Оскільки сучасні бітуми мають недостатньо високі адгезійні властивості, а промислові модифікатори характеризуються досить високою ціною, виробництво адгезійних добавок з рідких продуктів піролізу вживаних автомобільних шин є досить актуальним методом вирішення екологічних і економічних проблем.

Об'єктом дослідження були фракції з температурою кипіння в межах п.к.-140 °С і 140-200 °С які відігнали від РППВАШ.

Методом поліконденсації з формальдегідом з фр. п.к.-140 і 140-200 °С в присутності каталізатора (концентрованої хлоридної кислоти) було одержано так звану смолу піролізу автомобільних шин (СПАШ). Умови синтезу смол вибирали згідно [11] та подані у табл. 1.

*Таблиця 1*

**Умови синтезу СПАШ**

Параметр	Значення
Масовий вміст формаліну (вміст формальдегіду в формаліні 37 % мас.), % на сировину	7,5
Масовий вміст каталізатора (конц. HCl), % на сировину	3
Температура, °С	100
Тривалість процесу, хв.	120

Матеріальні баланси одержання СПАШ наведені у табл. 2 і 3

Таблиця 2

**Матеріальні баланси одержання СПАШ-1**

Поступило	Маса, г	% мас. на завантаження	% мас. на сировину
Сировина (п.к.-140 °С)	99,9	90,293	100
Формаліну (вміст формальдегіду в формаліні 37 % мас.)	7,62	6,887	7,628
Хлоридна кислота (конц.)	3,12	2,820	3,123
Всього	110,64	100	110,751
Отримано			
Смола (СПАШ-1)	1,11	1,003	1,111
Непрореаговані компоненти і вода	100,23	90,591	100,330
Втрати	9,3	8,406	9,309
Всього	110,64	100	110,751

Таблиця 3

**Матеріальні баланси одержання СПАШ-2**

Поступило	Маса, г	% мас. на завантаження	% мас. на сировину
Сировина (140-200 °С)	100,5	90,378	100
Формаліну (вміст формальдегіду в формаліні 37 % мас.)	7,6	6,835	7,562
Хлоридна кислота (конц.)	3,1	2,788	3,085
Всього	111,2	100	110,647
Отримано			
Смола (СПАШ-2)	1,71	1,538	1,701
Непрореаговані компоненти і вода	104,12	93,633	103,602
Втрати	5,37	4,829	5,343
Всього	111,2	100	110,647

Надалі, одержані смоли модифікували окиснений нафтовий бітум БНД 60/90 у кількості 1,0 % мас. за температури 170 °С, тривалість перемішування становила 60 хв. Характеристики вихідного бітуму та бітумів, модифікованих СПАШ, наведені в табл. 4.

Таблиця 4

**Адгезійні властивості вихідного окисненого та модифікованого бітумів**

Бітумне в'язуче	Адгезія з поверхнею скла, %
БНД 60/90	54,1
БНД 60/90 + СПАШ-1	75,8
БНД 60/90 + СПАШ-2	60,7
Вимоги до БНДА 60/90 відповідно [12]	≥ 75

Варто відзначити, що введення в склад бітуму 1% СПАШ-1 сприяє кращій адгезії модифікованого бітуму з поверхнею скла у порівнянні з додаванням СПАШ-2 (75,8 % проти 60,7 %). Резюмуючи вищенаведене можна зробити висновок, що модифікатор СПАШ-1 можна використовувати як адгезійну добавку до дорожніх нафтових бітумів, які відповідають вимогам марки БНДА 60/90 згідно [12]. Модифікатор СПАШ-2 не можна використовувати як адгезійну добавку, оскільки модифіковані ним бітуми не відповідають вимогам до марки БНДА 60/90 [12].

Подальшим завданням досліджень буде встановлення оптимальних умов для збільшення виходу даних модифікаторів і покращення їх технічних характеристик.

#### Література

- [1] N.M. Mokhtar, R. Omar, A. Idris, Microwave pyrolysis for conversion of materials to Energy : a brief review, energy sources, Part A: recovery, utilization, and Environmental Effects 34 (2012) 2104e2122, <https://doi.org/10.1080/15567036.2010.493923>.
- [2] D. Damodharan, B. Rajesh Kumar, K. Gopal, M.V. De Pours, B. Sethuramasamyraja, Utilization of waste plastic oil in diesel engines: a review, Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 18 (2019) 681e697, <https://doi.org/10.1007/s11157-019-09516-x>.
- [3] J.D. Martínez, N. Puy, R. Murillo, T. García, M.V. Navarro, A.M. Mastral, Waste tyre pyrolysis – a review, Renew. Sustain. Energy Rev. 23 (2013) 179e213, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.038>
- [4] P. Verma, A. Zare, M. Jafari, T.A. Bodisco, T. Rainey, Z.D. Ristovski, R.J. Brown, Diesel engine performance and emissions with fuels derived from waste tyres, Sci. Rep. (2018) 1e13, <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19330-0>.
- [5] Yaqoob, H., Teoh, Y. H., Jamil, M. A., & Gulzar, M. (2021). Potential of tire pyrolysis oil as an alternate fuel for diesel engines: A review. Journal of the Energy Institute, 96, 205–221.
- [6] V. Torretta, E.C. Rada, M. Ragazzi, E. Trulli, I.A. Istrate, L.I. Cioca, Treatment and disposal of tyres: two EU approaches, A review, Waste Management 45 (2015) 152e160, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.04.018>.
- [7] Li, D., Lei, S., Lin, F., Zhong, L., Ma, W., & Chen, G. (2020). Study of scrap tires pyrolysis – products distribution and mechanism. Energy, 119038.
- [8] Fernández, A. et al. (2012). Journal of Hazardous Materials, 203-204, 236–243.
- [9] Berruero, C. et al. (2005). Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 74(1-2), 245–253.
- [10] Oledzka, E. et al. (2006). Polimery, 51(06), 407–414
- [11] Одабашян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии органического и нефтехимического синтеза / Г.В. Одабашян, В.Ф. Швец. – М. :Химия, 1992. – 240 с.
- [12] Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними. Технічні умови : СОУ 45.2-00018112-067:2011. – [Чинний від 2011-07-19]. – К. :Держстандарт України, 2011. – 17 с. – (Національний стандарт України).

## ДОСЛІДЖЕННЯ МОДИФІКАТОРІВ РІЗНИХ КЛАСІВ ЯК ІНГІБІТОРІВ СТАРІННЯ НАФТОВИХ БІТУМІВ

*Мирослава Донченко, Олег Гринишин, Ольга Поляк, Юрій Хлібишин*

*Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, вул. Ст. Бандери, 12.  
m.i.donchenko@lpnu.ua*

При розробленні оптимального за своїми властивостями складу асфальтобетону неабияке значення відводиться якості бітуму, що є основним зв'язуючим компонентом суміші та забезпечує утворення з окремих мінеральних зерен монолітного композиційного дорожньо – будівельного матеріалу. Водночас саме бітум є найбільш чутливим до впливу чинників навколишнього середовища, що зумовлюють зміни його структури та визначають термін служби дорожнього покриття. З цієї причини, характеристики в'язучого є тим фактором, який необхідно якомога довший період часу зберегти на високому рівні, паралельно сповільнюючи процеси старіння, що активно протікають при експлуатації автомобільних доріг.

Таким чином, було обрано кілька різних за походженням типів модифікаторів задля встановлення їх здатності інгібувати процеси, що протікають в тонких бітумних плівках при змінній дії високих температур, атмосферного кисню, води, сонячного випромінювання та механічних навантажень від коліс автомобілів. Серед широкого спектру було виділено наступні види добавок: продукти піролізу вуглеводневої сировини, зокрема нафтополімерні смоли з карбоксильними НПС(К) та гідроксильними НПС(Г) функційними групами та важку смолу піролізу ВСП; гумову крихту ГК з діаметром фракції 0-1 мм., а також одержаний з леонардиту гумат Калію з вмістом гумінових кислот 80% мас. У якості в'язучого використовували окиснений бітум марки БНД 60/90 виробництва ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук).

Умови модифікування бітумів підбирались до кожного типу добавок окремо із врахуванням їх характеристик та оптимального режиму роботи [1-2]. Так, модифікація із використанням важкої смоли піролізу проводилась за температури 190°C та тривала 2 год., оптимальна кількість даної добавки була визначена експериментальним шляхом та складала 5% мас. Модифікування із використанням нафтополімерних смол з функційними групами здійснювалось за тих самих умов. Введення гумової крихти у кількості 5% мас. відбувалось за температури 170°C з подальшим перемішуванням протягом 2-ох год. Аналогічна тривалість перемішування була і при додаванні гумату Калію в кількості 3 та 5% мас., температура модифікування для якого складала 130°C. Такий вибір температури здійснювався із врахуванням того, що додавання гумату Калію за вищих температур призводило до активного спінювання в'язучого та унеможлиблювало подальше перемішування компонентів суміші. Аналіз показників якості досліджуваних зразків бітуму проводився згідно стандартизованих методик. Визначення опору до твердіння під впливом теплоти та повітря проводили за методом RTFOT. Одержані результати досліджень представлені в табл. 1.

Як видно із наведених даних, не всі зразки отриманих модифікованих бітумів відповідають вимогам стандартів ще до їх прогріття у тонкій плівці, зокрема за глибиною проникності голки найгірші результати спостерігаються для нафтополімерних смол із функційними групами, що також стрімко погіршуються після визначення опору до твердіння. Незадовільними є і результати пенетрації, які демонструють гумова крихта та важка смола піролізу.

## Фізико-механічні властивості окисненого бітуму з додаванням модифікаторів

Назва показника	Значення показників						
	БНД 60/90	+5% ГК	+ 5% НПС(Г)	+ 5% НПС(К)	+ 5% ВСП	+ 3% гумату К	+ 5% гумату К
Глибина проникності голки за темп. 25°C, 10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)	63	49	44	40	52	61	63
Температура розм'якшеності за «кільцем» і «кулею», °C	48,0	52,6	51,4	53,2	50,2	50,0	47,8
Розтяжність, м <sup>-2</sup> (см), за темп. 25°C	62,4	6,4	34,6	15,2	79,4	59,2	74,0
Зміна властивостей після прогріття:							
- зміна маси, %,	0,06	0,08	0,26	0,49	0,23	0,11	0,21
- залишкова пенетрація за темп. 25°C, %,	60,3	73,5	36,0	27,0	82,7	70,5	86,9
- зміна темп. розм'якшеності, °C	6,2	10,9	4,2	8,2	4,4	3,2	2,4

Водночас виходячи зі значень температури розм'якшеності, які характеризують теплостійкість бітуму, найкращі результати демонструють зразки із додаванням гумової крихти та нафтополімерних смол із карбоксильними групами, значення для інших модифікаторів потребують подальшої оптимізації складу суміші. Розтяжність майже усіх зразків відповідає вимогам стандарту окрім зразка із додаванням гумової крихти. Попри це, найбільш важливим показником, що визначався у ході досліджень є зміна властивостей модифікованих зразків бітуму після прогріття. Так, показник зміни маси є арбітражним та визначався для встановлення кількості летких компонентів, що втрачаються під час прогріття внаслідок впливу тепла та повітря. Аналізуючи одержані дані можна стверджувати, що всі наведені зразки відповідають вимогам стандарту за цим параметром. Водночас значні розбіжності спостерігаються у зміні температури розм'якшеності та глибини проникності голки, визначених після прогріття. Незадовільними є значення залишкової пенетрації для бітуму із додаванням гумової крихти, нафтополімерних смол та 3-ох % гумату Калію. Тоді як для важкої смоли піролізу та 5-ти% вмісту гумату Калію вони знаходяться на дуже високому рівні. За зміною температури розм'якшеності найкращі результати спостерігаються при додаванні гумату Калію в різних співвідношеннях, важкої смоли піролізу та нафтополімерних смол із гідроксильними групами.

Таким чином, оцінюючи всі модифікатори за їх здатністю сповільнювати процеси технологічного старіння можна стверджувати, що найкращим інгібітором серед проаналізованих є гумат Калію. При додаванні його в кількості 5-ти % мас. певного покращення потребує лише вихідна температура розм'якшеності модифікованого зразка, в той час, як всі інші характеристики знаходяться на досить високому рівні.

## Література

- [1] Pyshyev S., Gunka V., Grytsenko Yu., Bratyshak M.: Ch. & Ch. T., 2016, 10(4s), 631-636.  
 [2] Fryder I., Grynshyn O., Khlibyshyn Yu.: Proc. of the Nat. Aviation Univ., 2013, 4 (57), 135-138.

# МІКРОБІОЛОГІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ ТРАДИЦІЙНИХ І АЛЬТЕРНАТИВНИХ ПАЛИВ В ЕНЕРГООЩАДНОМУ АСПЕКТІ

*Ірина Шкільнюк, Сергій Шаманський*

*ГО «Науково-технічна спілка хіммотологів», м. Київ, вул. Кустанайська, 2,27*

Визначено комплексний вплив мікробіологічного забруднення палив традиційного та альтернативного походження на їх кондиційність в контексті забезпечення безпеки польотів та енергоощадності. Доведено результатами досліджень про незворотну зміну низки фізико-хімічних та експлуатаційних показників якості палива під впливом життєдіяльності мікроорганізмів та невиробничі витрати моторних палив. Контролювання мікробіологічної стабільності палив на кожному етапі їх життєвого циклу забезпечить кондиційність палив та енергоощадність в сфері авіапаливозабезпечення.

Авіація – це транспортна галузь, яка вимагає відповідності встановленим вимогам усіх її складових компонентів та процесів. Робота цієї сфери характеризується високим рівнем енергоємності та безпеки за умови дотримання усіх норм і правил, а також постійним контролем їх виконання.

Авіапаливозабезпечення – це багатокомпонентна система в авіаційній галузі, в якій задіяні машини, механізми, пристрої, люди та багаточисельні процеси. Однак, забезпечення якості та робота з авіаційним паливом пов'язані з великою кількістю ризиків. Витрата авіаційних палив становить менше 6% від загального річного обсягу нафти, що видобувається у світі, проте на виробництво авіапалива йдуть найбільш якісні її сорти. Скорочення світових запасів нафтового палива на фоні сталої тенденції зростання обсягу повітряних перевезень змушує авіакомпанії наново переглядати концепції економіки повітряного транспорту. В результаті підвищення ціни бареля нафти паливна ефективність (поруч із показниками безпеки польотів) стає найважливішим чинником щодо оцінки якості літаків.

Удосконалення льотної експлуатації літаків з метою енергозбереження може проводитися за декількома напрямками, серед яких важливе місце займають паливна ефективність (кондиційність палива), яка забезпечується контролем якості палива на всіх етапах його життєвого циклу. Кондиційність палива залежить від багатьох факторів, які можуть призвести до зміни його якісних показників. Таким чином, можна зробити висновок, що в сфері авіапаливозабезпечення енергоощадність (енергозбереження), безпека польотів та кондиційність взаємопов'язані поняття (рис. 1.).



*Рис. 1. Взаємопов'язаність понять енергоощадності, безпека польотів та кондиційності палива в сфері авіапаливозабезпечення*

Чистота – одна з важливих характеристик авіаційного палива – це допустимий рівень присутності сторонніх домішок різного походження у складі палив, за якого робота паливорегулюючих та паливостачальних пристроїв здійснюється безперебійно. Забруднення палива можуть з'явитися у паливі під час транспортування та зберігання, заправки баків літака. Багато відмов паливних систем, двигунів літаків пов'язані з рівнем чистоти

авіаційного палива. Чистоту палива характеризує наявність домішок неорганічної, органічної чи біологічної природи.

Забруднення біологічної природи – це специфічний вид забруднення, представлений мікроорганізмами. Це гриби, бактерії та дріжджі. Мікроорганізми, на відміну від твердих частинок або води, мають здатність до розмноження, створення стійких колоній та біоплівки, до поширення паливних ємностей або систем.

Бактерії – прокаріотичні клітини, які у своїй будові мають цитоплазму, оточену цитоплазматичною мембраною, клітинну стінку, капсулу, джгутики, ворсинки тощо та характеризуються високою швидкістю розмноження. Лінійні розміри бактерій складають у середньому 0,15-3 мкм [1].

Відомо, що гриби – різнорідна група еукаріотичних мікроорганізмів, які мають ядро з ядровою оболонкою, цитоплазму з органелами, цитоплазматичну мембрану та міцну клітинну стінку. Гриби складаються з довгих тонких нитеподібних волокон (гиф) товщиною 5 мкм, що сплітаються в міцелій [2]. Гриби – це специфічні рослинні організми, які не мають хлорофілу і не синтезують органічні речовини, Грибам потрібні для здійснення життєдіяльності готові органічні речовини [3]. Тому гриби найбільш розповсюджені серед мікробіологічного забруднення авіаційних палив.

Встановлено, що дріжджі – це мікроскопічні одноклітинні гриби, що розмножуються поділом або брунькуванням. Розмір дріжджів такий: діаметр у найдрібніших клітин у межах 1,5–2 мкм, діаметр у великих клітин у межах 8–10 мкм, довжина деяких видів може сягати 20–25 мкм [1,3].

Здійснення нормального метаболізму, росту та розмноження мікроорганізмів можливе тільки у водному середовищі, що є характерною особливістю усіх мікроорганізмів [1].

Мікроорганізми, які здатні до забруднення палива, поєднує поживне середовище. Це нафтові вуглеводні. Мікроорганізми, як правило, краще споживають низькомолекулярні (до C18) аліфатичні вуглеводні з прямими ланцюгами. Здатність нафтопродуктів до біодеструкції має тенденцію збільшуватися обернено пропорційно вмісту ароматичних сполук та температурі дистиляції. Тобто, середньодистилятні палива та бензини особливо схильні до мікробіологічного ураження і мають низький рівень мікробіологічної стійкості відповідно [4].

Встановлено, що природно-кліматичні умови визначають чисельний та якісний склад мікроорганізмів та їх діяльність в середовищі існування. Мікроорганізмам для розвитку потрібна вільна вода, органічне джерело харчування, неорганічні поживні речовини, відповідна температура та відповідний рН для розвитку. Деяким потрібен кисень для здійснення метаболізму. Усі ці чинники можуть створюватися у засобах використання та зберігання авіаційних палив [5].

Варто зазначити, що вода – це критичний чинник розвитку та метаболічної активності мікроорганізмів в авіаційних паливах, так як життєдіяльність мікроорганізмів залежить від води, оскільки вода складає 75-90% маси вегетативної клітини [3].

Більшість мікроорганізмів, здатних до ураження вуглеводнів палив, належить до групи мезофілів. Ці мікроорганізми активно розвиваються за температури 20–50°C. Метаболічний потенціал мікроорганізмів зростає зі збільшенням температури у межах оптимального діапазону. Низька температура уповільнює розвиток мікроорганізмів. Клітини мікроорганізмів можуть гинути або сповільнювати свій розвиток протягом певного часу, якщо температура перевищує оптимальний діапазон. Деякі мікроорганізми активно розвиваються за помірних температур, проте можуть витримати температуру кипіння.

Результати випробувань, виконані в акредитованій Випробувальній інтерактивній лабораторії «АвіаТест», свідчать про негативний вплив мікробіологічного забруднення на якість сучасних моторних палив (табл. 1-3). Точність експериментальних даних підтверджена збіжністю результатів випробувань, що знаходиться в межах нормативних значень згідно зі стандартами на методи випробувань.

Таблиця 1

**Зміна показників якості під впливом мікробіологічного забруднення  
в паливах для ПРД**

№	Найменування показника	ТС-1		PT		Jet A-1	
		До ураж.	Після випр.	До ураж.	Після випр.	До ураж.	Після випр.
1	Кислотність, мг КОН на 100 см <sup>3</sup>	0,2	6,8	0,2	6,5	0,1	6,6
2	Концентрація фактичних смол, мг/100 см <sup>3</sup>	2,5	8,7	1,8	7,6	3,8	9,8
3	Випробування на мідній пластинці, бали	1	2а	1	2а	1	3а
4	Температура початку кристалізації, °С	мінус 61	мінус 58	мінус 59	мінус 50	мінус 51	мінус 44
5	Густина за температури 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	793	791	781	781	779	777
6	Кінематична в'язкість за температури 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	1,35	1,4	1,38	1,41	1,36	1,42
7	Нижча теплота згорання, кДж/кг	43313	43004	43254	42822	42911	42411
8	Температура сплаву у відкритому тиглі, °С	34	30	39	33	41	35
9	Термоокиснювальна стабільність у статичних умовах, кількість осаду, мг на 100 см <sup>3</sup>	9	15	4	12	3	10

Таблиця 2

**Зміна показників якості під впливом мікробіологічного забруднення  
у реформульованого палива для ПРД марки ТС-1  
(з додаванням етиловиз естерів жирних кислот)**

№	Найменування показника	ТС-1		ТС-1 + 10% ББЖК		ТС-1 + 20% ББЖК		ТС-1 + 30% ББЖК	
		До ураж.	Після випр.	До ураж.	Після випр.	До ураж.	Після випр.	До ураж.	Після випр.
1	Кислотність, мг КОН на 100 см <sup>3</sup>	0,2	6,8	0,2	8,1	0,18	10,6	0,15	15,3
2	Концентрація фактичних смол, мг/100 см <sup>3</sup>	2,5	8,7	2,5	9,2	2,8	11,8	3,4	14,5
3	Випробування на мідній пластинці, бали	1	2а	1	2с	1	3б	1	4а
4	Температура початку кристалізації, °С	мінус 61	мінус 58	мінус 59	мінус 55	мінус 57	мінус 54	мінус 55	мінус 51
5	Густина за температури 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	793	791	801	798	816	814	816	811
6	Кінематична в'язкість за температури 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	1,3	1,35	1,58	1,64	1,82	2,1	2,25	2,32
7	Нижча теплота згорання, кДж/кг	43313	43004	43082	42657	42048	41292	41463	39354

Таблиця 3

**Зміна показників якості під впливом мікробіологічного забруднення  
в автомобільному бензині марки А-92 Євро та авіаційному бензині Avgas 100 LL**

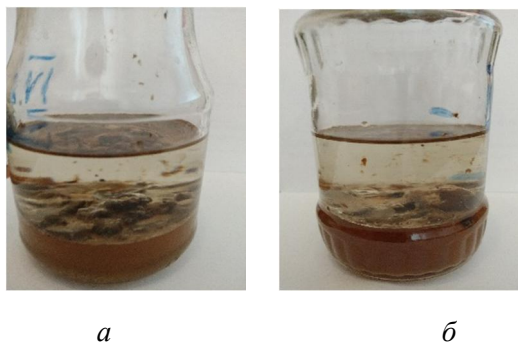
№	Найменування показника	А-92		А-92 +10%біоетанолу		А-92 +15%біоетанолу		Avgas 100 LL	
		До ураж.	Після випр.	До ураж.	Після випр.	До ураж.	Після випр.	До ураж.	Після випр.
1	Кислотність, мг КОН на 100 см <sup>3</sup>	0,09	2,32	0,1	1,9	0,1	2,1	0,05	0,07
2	Концентрація фактичних смол, мг/100 см <sup>3</sup>	5	11,8	1,6	3,8	1,8	5,5	1,2	1,4
3	Випробування на мідній пластинці, бали	1	2а	1	2а	1	2а	1	1
4	Октанове число: - дослідний метод	92,5	90,8	92,7	92,0	93,0	92,0	99,6	99,6
5	Густина за температури 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	735	737	735	737	736	738	738	738



Результати випробувань свідчать про незворотну зміну показників якості авіаційних палив унаслідок їх мікробіологічного ураження. Зміна кислотності (збільшення у 1,5–70,0 разів), корозійної активності, вмісту фактичних смол (збільшення у 2,6–4,2 рази), термо-окиснювальної стабільності (зменшення у 1,3–3,5 разів), теплоти згорання (зменшення на 1–5 %), температури початку кристалізації (збільшення на 2–15 %), кінематичної в'язкості (підвищення на 2–4 %) сучасних палив.

Мікроорганізми-нафтодеструктори активно розвиваються на межі поділу паливо-вода за рахунок засвоєння вуглеводнів палива та можливості здійснення біохімічних реакцій перетворення цих вуглеводнів в середовищі води (рис. 2.). Наявність мікробіологічного забруднення характеризується утворенням студнеподібної слизистої аморфної маси від світло-сірого до темно-коричневого кольору.

Рис. 2. Зразки АП з мікробіологічним забрудненням (ВІЛ «АвіаТЕСТ»):  
а – паливо РТ з бака літака,  
б – паливо ТС-1 з днища резервуару



Збиток від біоураження виявляється у погіршенні якості палив, а також у корозії резервуарів, паливних систем, порушенні роботи насосів, забиванні паливних фільтрів, паливорегулювальної апаратури тощо.

Біологічні ризики для авіаційного палива виникають з появою мікроорганізмів у його складі. Взаємопов'язаність мікроорганізмів-деструкторів та наслідків, які викликає їх поява для палива та засобів експлуатації, транспортування та зберігання свідчить про комплексний вплив мікробіологічного забруднення та обґрунтовує важливість забезпечення мікробіологічної стабільності палив на кожному етапі їх життєвого циклу.

#### Література

- [1] Козлова І.П., Радченко О.С., Степура Л.Г., Кондратюк Т.О.: Геохімічна діяльність мікроорганізмів та її прикладні аспекти: навч. посібник. К.: Наук. Думка. 2008.
- [2] Пирог Т. П.: Загальна мікробіологія: підручник.– К.: НУХТ, 2004.
- [3] Бойченко С. В., Шкільнюк І. О., Новак А. О. Систематизація видового складу мікробіологічної фази у складі авіаційних палив / Наукоємні технології. –Том 21. № 1. – 2014. – С.: 5–9.
- [4] Shkilniuk I., Boichenko S. (2020) Biological Risk of Aviation Fuel Supply. In: Babak V., Isaienko V., Zaporozhets A. (eds) Systems, Decision and Control in Energy I. Studies in Systems, Decision and Control, vol 298. Springer, Cham. P. 179–199.
- [5] Shkilniuk Iryna. Investigation of the microbiological stability of traditional and alternative aviation fuels / Int. J. Sustainable Aviation, Vol. 2. – № 2, 2016. – P.: 111–118.

# TRANSFORMATION OF HEXOSES ON NATURAL AND SYNTHETIC ZEOLITES

*Lyubov Patrylak, Serhii Konovalov, Stepan Zubenko, Anzhela Yakovenko*

*V.P.Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences, 02094 Kyiv, vul. Murmanska, 1, lkpg@ukr.net*

The decrease of fossil resources and the deterioration of the environment contribute to the intensive development of "green" chemical processes and the active use of renewable resources. The purpose of this work was to compare the effectiveness of natural and synthetic zeolites in the conversion of hexoses into 5-HMF in a DMSO environment. A number of zeolite samples based on synthetic and Ukrainian natural clinoptilolite and mordenite-clinoptilolite zeolite rocks were synthesized and studied in glucose and fructose dehydration. It is stated that clinoptilolite zeolite is inferior to mordenite-clinoptilolite rocks. But the best performance demonstrates the CaLaNH<sub>4</sub> form of zeolite X. It is established that glucose can be converted in DMSO environment without a catalyst, but only into humin byproducts.

**Key words:** natural zeolite, synthetic zeolite, glucose dehydration, fructose dehydration, 5-hydroxymethylfurfural.

The decrease of fossil resources and the continuous deterioration of the environment contribute to the intensive development of "green" chemical processes and the active use of renewable resources. Therefore, recently, more and more attention is being paid by investigators around the world to the study and implementation of so-called biorefining processes [1, 2], designed to provide the industry with chemicals that are products of biomass conversion.

Biomass carbohydrates are really an inexhaustible source of carbon. However, most of them are composed of insoluble and low-reactive cellulose. These can be hydrolyzed to simple carbohydrates, from which hydroxymethylfurfural (HMF) or other platform substances (furfural, furan derivatives, lactic acid, etc.) can be obtained by dehydration [1-4].

Heterogeneous catalysis utilization in the transformation of hexoses is a progressive and promising direction that will contribute to the development of technologically convenient processes for obtaining platform substances from sugars. Up to date, a significant number of solid catalysts have been tested in the conversion of glucose and fructose in aqueous or alcoholic media. However, zeolites in this area have not been properly used yet [1, 2]. While the structure of zeolites, which contain numerous pores and channels ranging from nano- to micrometers, as well as the strong crystalline order of the pores, makes them nanostructured materials with unique properties.

Therefore, the aim of this work was to compare the effectiveness of natural and synthetic zeolites in the conversion of hexoses into 5-HMF in a DMSO environment.

Calcium and calcium-lanthanum-ammonium forms of clinoptilolite zeolite based on natural Transcarpathian rock (Sokyrnytsia village) have been synthesized. To start with, ion exchange (fraction 0.25-0.5 mm) of native cations for calcium (1.5 mol/l) was carried out. The sodium for lanthanum (1.4 mol/l) and then ammonium (1 mol/l) cations were exchanged using aqueous nitrate solutions. The solid-to-liquid phase ratio was 1:2. The reaction temperatures were 90 or 150 °C.

For comparison, a range of samples was used. Ammonium and hydrogen forms of zeolite Y (faujasite) and M (mordenite) (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios of 4.7 and 9, respectively) were synthesized from sodium forms of powder zeolites produced by JS "Sor bent" (Russia). Firstly, sodium cations were exchanged at 80 °C for 3 h for ammonium ones using a 3 mol/l ammonium nitrate solution. Thus, the obtained ammonium forms of zeolites were filtrated and washed with distilled water. The exchange procedures were repeated three times. NH<sub>4</sub>-forms of zeolites were calcined in a muffle furnace at 550 °C in the presence of air for 2 h afterward. The hydrogen forms of zeolites HUSY and

HM were obtained. The last one was impregnated with the aqueous solution of tin chloride (1 mol/l). A catalyst with 10 wt % of tin was heated at 50 °C for 5 h and then calcined at 400 °C for 2 h before further investigations. Thus, samples NH<sub>4</sub>Y, HUSY, and HM-Sn were obtained.

Preparation of samples based on mordenite-clinoptilolite rock (Lipcha village, Transcarpathian region) was described in detail in [5]. HMLP-1Ni and HMLP-2Ni catalysts contain 1 and 2 wt % of Ni. CaLaNH<sub>4</sub>X catalyst was synthesized and tested in glucose conversion in [6].

The adsorption properties of the samples are shown in Table 1.

Table 1

Adsorption properties of samples based on natural and synthetic zeolites

Sample	$S^{\text{BET}}$ , m <sup>2</sup> /g	$S^t$ , m <sup>2</sup> /g	$S^{t \text{ micro}}$ , m <sup>2</sup> /g	$V_{\Sigma}$ , cm <sup>3</sup> /g	$V_{\text{micro}}^t$ , cm <sup>3</sup> /g	$R^{\text{DFT}}$ , nm	$R$ , nm	$R^{\text{BJH}}$ , nm
HUSY	645	87	558	-	0.248	-	3.8	-
NH <sub>4</sub> Y	650	40	610	-	0.280	-	3.5	-
CaLaNH <sub>4</sub> X	572	7.2	565	0.257	0.240	2.64	0.9	3.1
Clin	9.0	3.9	5.1	0.002	0.018	2.6	1.9	3.8
CaLaNH <sub>4</sub> Clin	9.2	2.3	6.9	0.003	0.013	2.64	1.9	2.7
HMLP-1Ni	160	30.0	130	0.125	0.062	0.92	1.6	-
HMLP-2Ni	287	30.0	257	0.182	0.116	1.17	1.3	-

Synthesis of 5-HMF from glucose was performed in the presence of the original clinoptilolite rock modified with calcium (CaClin) and on the polycationic sample (CaLaNH<sub>4</sub>Clin). The reaction was carried out in a round bottom-flask (50 ml) under reflux and stirred with a magnetic stirrer at 160 °C. The glucose solution concentration was 20 wt. %. Liquid samples for analysis were taken every hour. Reaction products were analyzed by using gas chromatography (Agilent 7890A gas chromatograph with FID detector, the capillary column J&W HP-5, 30 m, 0.32 mm, 0.25 μm). To determine the concentration of glucose in liquid products of catalytic transformation, the gas chromatography analysis was carried out with preliminary derivatization of hydroxyl groups by means of silanization with *N*-methyl-*N*-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide (MSTFA).

Fig. 1 depicts the yields of 5-HMF and glucose conversion on the above-mentioned samples. Fig. 1 shows also the yield of 5-HMF without catalyst, when the process is non-selective for HMF. In the last case, glucose is spent almost totally on the formation of humins. Their structure appears to be comparable to that proposed in the paper [5] on Ni-containing synthetic zeolites, but with lower content of furan rings.

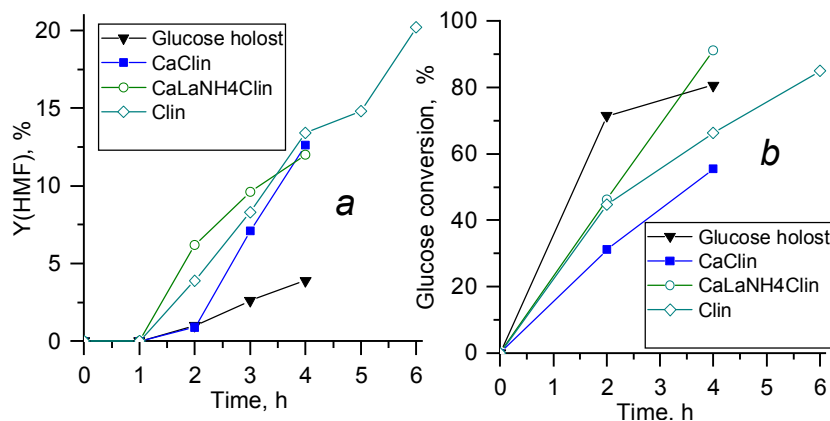


Fig. 1. The 5-HMF yields (a) and glucose conversion (b) vs. reaction time

The HMF yields show that the source rock of clinoptilolite, calcium form, and polycation form are all very similar. However, calcium rock develops more slowly, and polycation faster. At the 4th hour of operation, the samples are almost equal to the yields of HMF, which is 12-14%. However, the difference in conversion is significant: 50, 60, and 90%. According to the conversion curves, the calcium form would also reach 20% of HMF yields after about 6 hrs of operation, which is not the case with the polycation form because 90% of glucose was converted at the 4th hour.

Fig. 2 shows typical chromatograms of glucose and fructose conversion products on synthesized catalysts before and after derivatization. There are two peaks in the original chromatogram and in the chromatogram of derivatized glucose conversion products, which obviously correspond to the intermediates of this conversion. In the first case, it is quite wide asymmetric peaks, which after processing become narrow. At about the same time of retention (> 15 min), heavier humin precursor products are observed, probably with two or three cycles. If before derivatization they can be seen only in the form of zero-line drift, then after derivatization they are quite clearly separated.

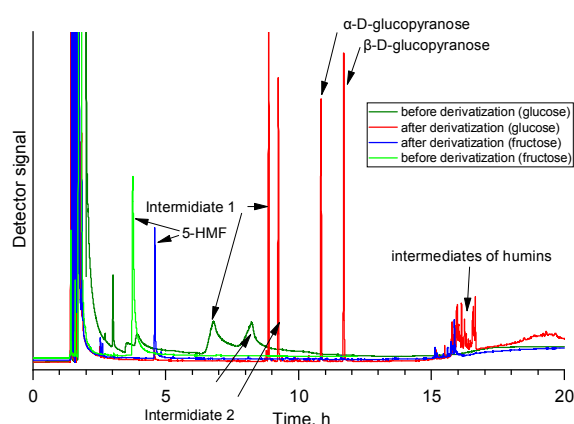


Fig. 2. Chromatograms for glucose/fructose conversion products before and after derivatization

### Fructose transformation

The transformation of fructose DMSO solutions was carried out in autoclaves (20 cm<sup>3</sup>). Weighted zeolite catalyst samples (0.25 g) were poured with 5 g of 10% fructose solution. The autoclaves were placed in a special holder in a furnace with electric heating. The reaction was carried out for 4 hours at 160 °C. Then the autoclaves were cooled to ambient temperature and the liquid products were separated under vacuum through a Büchner funnel with a paper filter. In order to collect the residues of the catalyst and reaction mixture, the reactors and catalyst samples were additionally washed with DMSO.

Table 2 shows the results of the dehydration of fructose at 160 °C for 4 hours.

Table 2

#### Results of fructose dehydration on synthesized zeolite catalysts

Sample	5-HMF yield % mol.	Fructose conversion, %	Selectivity for 5-HMF, %
Clin	13.7	99.8	13.72
CaClin	11.2	99.5	11.1
CaLaNH <sub>4</sub> Clin	9.1	99.7	9.12
HMLP-1Ni	23.3	99.6	23.39
HMLP-2Ni	6.1	99.5	6.13
CaLaNH <sub>4</sub> X	62.5	99.9	62.56
HUSY	43.7	99.9	43.74
HM-Sn	26.0	99.8	26.05
NH <sub>4</sub> Y	26.3	99.6	26.41

As can be seen from Table 2, samples of clinoptilolite base are inferior to synthetic zeolites in the conversion of fructose. Nickel-containing mordenite-clinoptilolite rock demonstrates slightly better performance, which is comparable to the results on tin-containing mordenite and the ammonium form of zeolite Y. Ultrastabilized Y and the polycationic form of zeolite X show significantly higher yields of 44 and 62%, respectively.

Thus, natural Ukrainian zeolites are clearly less efficient than synthetic zeolite catalysts in the transformation of hexoses.

### Conclusions

1. The efficiency of hexoses solutions transformation on Ukrainian natural zeolites, samples on their base, and commercial synthetic zeolites was compared.

2. Narrow-porous clinoptilolite is clearly inferior to mordenite-clinoptilolite rock in performance. On the latter, 5-HMF yields are up to 23%, which is only slightly worse than the results on synthetic mordenite and zeolite Y in glucose conversion.

3. The calcium-lanthanum-ammonium form of synthetic X-type zeolite produced the highest yield of 5-HMF (62%) in fructose dehydration.

4. It was found that at high temperatures, glucose in DMSO without a catalyst undergoes significant conversion. But it occurs primarily to humin compounds with two or three cycles.

### Acknowledgments

The authors acknowledge the assistance of Pertko O.P. and Povazhnyi V.A. in conducting the adsorption properties of samples. The publication contains the results of studies conducted under the grant of the National Research Foundation of Ukraine project 2020.01/0042 «Conversion of biofeedstock materials on zeolite-containing catalysts – a way to obtain heterocyclic compounds as perspective components of a new generation of fuels».

### References

- [1] Kukhar V.P.: *Catalysis and Petrochemistry*, 2007, № 15, 1 (in Ukrainian).
- [2] Esteban J., Yustos P., Ladero M.: *Catalysts*, 2018, 8, 637. <https://doi.org/10.3390/catal8120637>
- [3] Patrylak L.K., Pertko O.P., Yakovenko A.V., Voloshyna Yu.G., Povazhnyi V.A., Kurmach M.M.: *Appl. Nanosci.*, 2022, 12, 411. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01682-1>
- [4] Kläusli T.: *Green Process Synth.*, 2014, 3, 235.
- [5] Van Putten R.-J., Van der Waal J.C., De Jong E., Rasrendra C.B., Heeres H.J., de Vries J.G.: *Chem. Rev.*, 2013, 113, 1499. <https://doi.org/10.1021/cr300182k>
- [6] Patrylak L., Konovalov S., Pertko O., Yakovenko A., Povazhnyi V., Melnychuk O.: *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2021, 2, N 6 (110), 38. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.226575>
- [7] Patrylak L.K., Pertko O.P., Povazhnyi V.A., Yakovenko A.V., Konovalov S.V.: *Appl. Nanosci.*, 2022, 12, 869. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01771-1>

# МЕХАНІЗМИ ОКИСНОЇ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ ЗВ'ЯЗКІВ С–Н *n*-АЛКАНІВ У СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНАХ ПАЛАДІЮ(II)

<sup>1</sup>Лариса Волкова, <sup>2</sup>Любов Опейда, <sup>3</sup>Олена Пастернак

<sup>1</sup>Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,  
Харківське шосе, 50, м. Київ, 02160, Україна, volkovalk@gmail.com

<sup>2</sup>Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії  
ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Львів, Україна, li.oreida@gmail.com

<sup>3</sup>Маріупольський державний університет, Маріуполь, Україна, o.pasternak@mdu.in.ua

Функціоналізація інертних алканів, основних компонентів природного газу та нафти, зокрема, пряме перетворення найбільш інертного з них – метану «в цінні хімічні речовини при температурі суттєво нижче 800°C і без отримання синтез-газу є однією з “Grand Challenges” в хімії» [1]. Пошук каталітичних систем і окисдантів для прямого отримання продуктів з алканів, вивчення механізмів функціоналізації є шляхом до вирішення цієї проблеми [1-5]. Для дослідження механізмів реакцій насичених вуглеводнів (AlkH) у сірчанокислих розчинах сильних окисників і електрофілів використано результати кінетичних досліджень, які в кореляційному аналізі зіставлені з електронними (потенціалами іонізації  $I$ ) та термохімічними (енергією  $D_{C-H}$  зв'язків С–Н) характеристиками алканів (AlkH), а також проведено квантово-хімічні розрахунки термодинаміки можливих швидкостей визначальних етапів реакції [6]. Гомогенна функціоналізація AlkH у системі концентрована сірчана кислота–паладій(II) є однією з найбільш вивчених [3-5, 7-11], як експериментально, так і квантово-хімічними методами.

У роботі для встановлення механізмів реакцій нормальних алканів (*n*-AlkH) у розчинах Pd<sup>2+</sup>–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> вивчено залежності між характеристиками дослідними кінетичними і довідковими структурними або енергетичними для *n*-AlkH; проведено квантово-хімічні розрахунки зміни ентальпії можливих повільних реакцій *n*-гексану.

**Кореляційний аналіз.** Серед 3-х груп AlkH, *n*-алкани (*n*-AlkH), *ізо*-алкани (*i*-AlkH), *цикло*- і *метилцикло*-алкани (*c*-AlkH), найбільш вивчені *n*-алкани, як за їх кількістю, так і за можливістю використання, окрім характеристики  $I$  [12], також  $n_{sec}$  – кількості *втор*-С–Н;  $n_{sec}/n_{all}$  – відношення  $n_{sec}$  до загального числа С–Н ( $n_{all}$ ) у молекулі. Нижче наведені величини  $n_{sec}$  і  $n_{sec}/n_{all}$  для ряду етан (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) – декан (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>):

<i>n</i> -AlkH	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
$n_{all}; n_{sec}/n_{all}$	0; 0	2; 0,25	4; 0,4	6; 0,5	8; 0,57	10; 0,62	12; 0,67	14; 0,7	16; 0,73

На рис.1 показано залежності потенціалу іонізації від характеристик  $n_{sec}$  і  $n_{sec}/n_{all}$ .

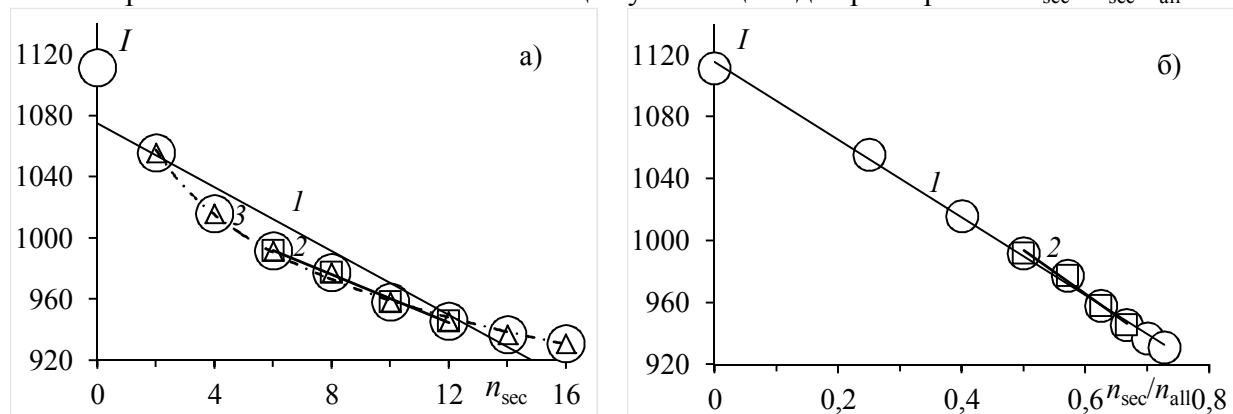


Рис. 1. Кореляції величин  $I$  (в кДж/моль) для *n*-алканів від: (а)  $n_{sec}$ ; (б)  $(n_{sec}/n_{all})$ . Позначення: 1) точки, у ряду C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub> – кола, C<sub>3</sub>–C<sub>10</sub> – трикутники, C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> – квадрати; 2) кореляцій, лінійних – суцільними прямими 1 і 2 для C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub> і C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> відповідно, логарифмічної для C<sub>3</sub>–C<sub>10</sub> – пунктирною лінією 3.

Лінійні кореляції в координатах  $(I-n_{\text{sec}})$  виконуються з низькими коефіцієнтами детермінації  $R^2$ :

$I = -10,44 \cdot n_{\text{sec}} + 1075$ ,  $R^2 = 0,896$  (а) та  $I = -13,06 \cdot n_{\text{sec}} + 1086$ ,  $R^2 = 0,926$  (б), (1) (а) для  $C_2H_6-C_{10}H_{22}$ , рис. (1а), лінія 1 і (б) для коротшого ряду  $n$ -алканів  $C_2H_6-C_8H_{18}$ ; тоді як логарифмічна,  $I = -61,12 \cdot \ln(n_{\text{sec}}) + 1100,0$ , з високим  $R^2 = 0,997$ , рис. (1а), лінія 3.

Залежності  $(I-n_{\text{sec}}/n_{\text{all}})$  в лінійних координатах, навпаки, виконуються добре:

$$I = -250,9 \cdot (n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}) + 1115 \text{ (а) та } I = -247,0 \cdot (n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}) + 1114 \text{ (б),} \quad (2)$$

з однаково високим значенням  $R^2 = 0,997$  для (а)  $C_2-C_{10}$ , рис. (1б), лінія 1 і (б)  $C_2-C_8$ .

Для  $C_5-C_8$  найбільш точно виконуються лінійні кореляції  $(I-n_{\text{sec}})$ ,  $R^2 = 0,994$ , найменш точно –  $(I-n_{\text{sec}}/n_{\text{all}})$ ,  $R^2 = 0,985$ , лінії 2 на рис. (1а) і (1б) відповідно. Аналіз залежності  $I$  від  $n_{\text{sec}}$  свідчить про те, що використання характеристик  $I$  та  $n_{\text{sec}}$  для визначення природи повільної стадії, як відрив електрона, або як гомоліз зв'язку C–H, найбільш достовірно в усьому ряду  $C_2-C_{10}$ .

У кореляційному аналізі використано субстратні селективності реакцій  $n$ -алканів, які обчислюються як відношення констант швидкості ( $k_{\text{відн}}$ ):

$$k_{\text{відн}} = k_{\text{AlkH}} / k_{n-C_5H_{12}}, \text{ для } n-C_5H_{12} \text{ } k_{\text{відн}} = 1, \quad (3)$$

де  $k_{\text{AlkH}}$  і  $k_{n-C_5H_{12}}$  – константи швидкості для  $n$ -AlkH і  $n$ -пентану ( $n-C_5H_{12}$ ) відповідно.

Нижче наведено використані дослідні величини  $k_{\text{відн}}$  для реакцій  $C_2H_6-C_{10}H_{22}$  при  $90^\circ\text{C}$  у розчинах  $Pd^{2+} - 94,9\% H_2SO_4$  [11]:

$n$ -AlkH	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$C_4H_{10}$	$C_5H_{12}$	$C_6H_{14}$	$C_7H_{16}$	$C_8H_{18}$	$C_9H_{20}$	$C_{10}H_{22}$
$k_{\text{відн}}$	0,04	0,44	0,68	1,0	1,04	1,36	1,28	1,40	1,56

Величина  $k_{\text{відн}}$  для  $C_2H_6$  від 10 до 40 разів менша за  $k_{\text{відн}}$  для алканів  $C_3H_8-C_{10}H_{22}$  і сильно випадає, як із залежності  $\lg k_{\text{відн}} - I$ , так і  $\lg k_{\text{відн}} - n_{\text{sec}}$ , рис. 2.

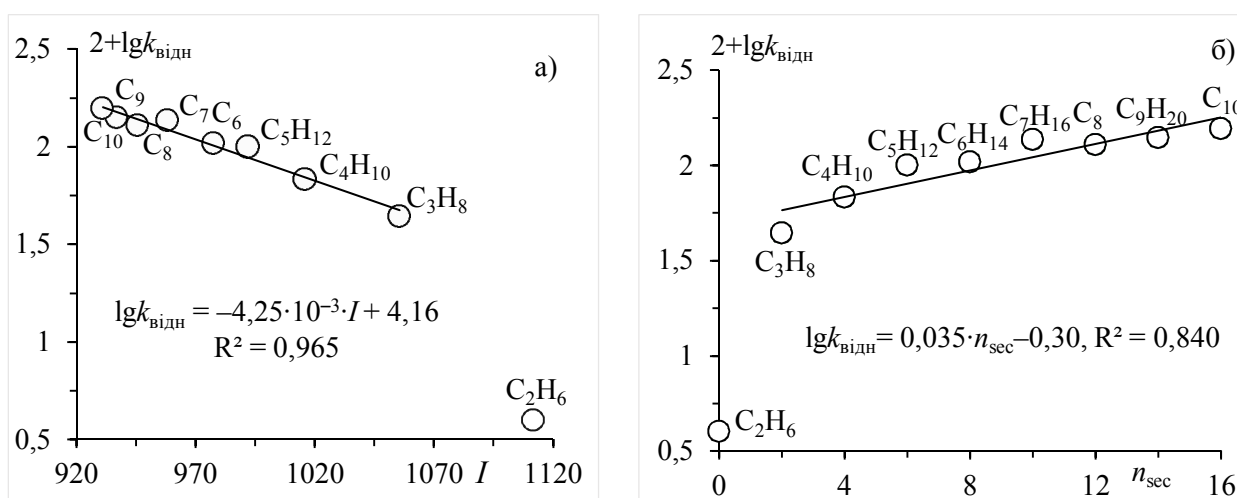


Рис. 2. Залежність субстратної селективності ( $2 + \lg k_{\text{відн}}$ ) для реакцій  $n$ -алканів у розчинах  $Pd(II) - H_2SO_4$  від: (а) величини потенціала іонізації ( $I$  в кДж/моль) і (б)  $n_{\text{sec}}$  для  $n$ -AlkH.

Для ряду  $C_3-C_{10}$ , без  $C_2H_6$ , найточніше виконуються кореляції:

$\lg k_{\text{відн}} = -4,25 \cdot 10^{-3} \cdot I + 4,16$ ,  $R^2 = 0,965$  (а) і  $\lg k_{\text{відн}} = 1,119 \cdot (n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}) - 0,612$ ,  $R^2 = 0,971$  (б), (4) (а)  $\lg k_{\text{відн}}$  від  $I$ , рис. (2а); (б)  $\lg k_{\text{відн}}$  від  $(n_{\text{sec}}/n_{\text{all}})$ ; тоді як  $\lg k_{\text{відн}}$  від  $n_{\text{sec}}$  значно гірше, рис. (2б). Ці залежності можуть свідчити не про одну повільну стадію, яка визначає загальну швидкість реакції, що відбувається за складним механізмом.

Критерієм вибору механізму є порівняння ентальпій можливих взаємодій реагентів у важливий початковий період процесу.

**Квантово-хімічні розрахунки.** В табл.1 наведено, отримані методом PM7 [13], результати квантово-хімічних розрахунків стандартних ентальпій утворення ( $\Delta H_0^{298}$ ) для



реагентів; ентальпії ( $\Delta H$ ) реакцій іона  $\text{Pd}^{2+}$  з *n*-гексаном ( $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ) шляхом відриву Н-атома, або електрона, або гідрид іона  $\text{H}^-$ , а також з бісульфатним аніоном  $\text{HSO}_4^-$  шляхом його оксидації до радикала  $\text{HSO}_4^\bullet$ , спроможного до гомоліза С–Н; і подальшої реакції продукту  $\text{C}_6\text{H}_{14}^+$  у системі  $\text{Pd}^{2+}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

Таблиця 1

- (А) Стандартні ентальпії утворення ( $\Delta H_0^{298}$ , ккал/моль)\* можливих реактантів і продуктів у реакціях *n*-гексану в системі  $\text{Pd}^{2+}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .  
 (Б) Ентальпії ( $\Delta H$ , ккал/моль) реакцій гомо- (реакція I), гетеролітичного (VI) розривів зв'язків *втор*-С–Н, відриву електрона (II) при взаємодії *n*- $\text{C}_6\text{H}_{14}$  з  $\text{Pd}^{2+}$ ; а також реакцій  $\text{HSO}_4^-$  з  $\text{C}_6\text{H}_{14}^+$  (III) і з  $\text{Pd}^{2+}$  (IV) і радикалів  $\text{HSO}_4^\bullet$  з *n*- $\text{C}_6\text{H}_{14}$  (V)

А				Б		
Частинка	$\Delta H_0^{298}$	Частинка	$\Delta H_0^{298}$	№	Реакція	$\Delta H$
$\text{Pd}^{2+}$	886	<i>n</i> - $\text{C}_6\text{H}_{14}$	-38,35	(I)	$\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd-H}^{2+} + \text{C}_6\text{H}_{13}^\bullet$	-159
$\text{Pd(II)H}$	699	<i>n</i> - $\text{C}_6\text{H}_{13}^\bullet$	-10,4	(II)	$\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^{1+} + \text{C}_6\text{H}_{14}^+$	-259
$\text{Pd}^{1+}$	405	<i>n</i> - $\text{C}_6\text{H}_{13}^+$	168,11	(III)	$\text{C}_6\text{H}_{14}^+ + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_6\text{H}_{13}^\bullet$	-148
$\text{Pd-H}^{1+}$	294,5	<i>n</i> - $\text{C}_6\text{H}_{14}^+$	183	(IV)	$\text{Pd}^{2+} + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{HSO}_4^\bullet + \text{Pd}^{1+}$	-368
$\text{H}_2\text{SO}_4$	-177	$\text{HSO}_4^\bullet$	-111	(V)	$\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{HSO}_4^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_6\text{H}_{13}^\bullet$	-38
$\text{HSO}_4^-$	-222,5	*Розраховано РМ7		(VI)	$\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd-H}^{1+} + \text{C}_6\text{H}_{13}^+$	-384

Для розглянутих реакцій  $\text{Pd}^{2+} + n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  (I, II, VI), розділ (Б) табл. 1, величини  $\Delta H$  від'ємні, абсолютне значення їх велике, що свідчить про їх термодинамічну вигідність, яка зростає в ряду відрив Н-атома (I) < відрив електрона (II) < гетероліз С–Н (VI). Припустили, що активація *n*-AlkH під дією сильного електрофіла  $\text{Pd}^{2+}$  у розчинах концентрованої сірчаної кислоти відбувається за участю ліганда  $\text{HSO}_4^-$ , як містка для переносу протона  $\text{H}^+$ , реакція (III), і як частинки, що окислюється до радикала  $\text{HSO}_4^\bullet$  (IV). В табл. 2 порівняно величини  $\Delta H$  для механізмів, що ведуть до гомолізу або гетеролізу С–Н.

Таблиця 2

- (А) Величини  $\Delta H$  (ккал/моль) реакцій *n*- $\text{C}_6\text{H}_{14}$  з активними частинками  $\text{Pd}^{2+}$  і  $\text{HSO}_4^\bullet$ , що йдуть за механізмами гомолізу чи гетеролізу С–Н зв'язків.  
 (Б) Величини потенціалу іонізації  $I_{\text{Alk}^\bullet}$  (в кДж/моль) для радикалів ряду  $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$  і  $\text{C}_3\text{H}_7^\bullet$ – $\text{C}_7\text{H}_{15}^\bullet$

Реакції з табл. 1	Механізми, що призводять до гомолізу або гетеролізу С–Н зв'язків	Б		
		А	радикал	$I_{\text{Alk}^\bullet}$ [12]
(I)	$\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd-H}^{2+} + \text{C}_6\text{H}_{13}^\bullet$	-159	$\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$	801
(II + III)	$\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{Pd}^{2+} + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{Pd}^{1+} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_6\text{H}_{13}^\bullet$	-407	$2\text{-C}_3\text{H}_7^\bullet$	724
(IV + V)	$\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{Pd}^{2+} + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{Pd}^{1+} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_6\text{H}_{13}^\bullet$	-406	$2\text{-C}_4\text{H}_9^\bullet$	714
(VI)	$\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd-H}^{1+} + \text{C}_6\text{H}_{13}^+$	-385	$2\text{-C}_5\text{H}_{11}^\bullet$	714
(VII)	$\text{C}_6\text{H}_{13}^\bullet + \text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^{1+} + \text{C}_6\text{H}_{13}^+$	-302	$2\text{-C}_6\text{H}_{13}^\bullet$	712
(I + VII)	$\text{C}_6\text{H}_{14} + 2 \text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd-H}^{2+} + \text{Pd}^{1+} + \text{C}_6\text{H}_{13}^+$	-460	$2\text{-C}_7\text{H}_{15}^\bullet$	690

Три перші механізми гомолізу *втор*-С–Н термодинамічно дозволені, а їх вигідність зростає в ряду від гомолізу С–Н під дією  $\text{Pd}^{2+}$  (I) до механізму (II+III), який складається з переносу електрона на  $\text{Pd}^{2+}$  і послідовного – протона  $\text{H}^+$  на  $\text{HSO}_4^-$  і який описується величиною ( $\Delta H$ ), що дорівнює ( $\Delta H$ ) для механізму (IV+V). Останній – включає оксидацію  $\text{HSO}_4^-$  іоном  $\text{Pd}^{2+}$  до  $\text{HSO}_4^\bullet$ , який відриває Н-атом від гексану.



Два механізми гетеролізу *втор*-C–H термодинамічно дозволені. Одностадійний відрив гідрид іона H<sup>-</sup> (VI) менш вигідний, ніж механізм (I+VII), який складається з гомолізу C–H (I) з утворенням *втор*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub><sup>•</sup>, і подальшій оксидації радикала іоном Pd<sup>2+</sup> до карбокатиону C<sub>6</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>. Із 5-и розглянутих механізмів найбільш термодинамічно вигідним є (I+VII).

Для перевірки відповідності механізму (I+VII) експериментальним результатам використали дані щодо потенціалів іонізації ( $I_{\text{Alk}}$ ) алкільних радикалів (Alk<sup>•</sup>), які від 100 до 300 кДж/моль менші, ніж  $I$  для *n*-AlkH. У табл. 2 розділ Б наведено дані  $I_{\text{Alk}}$ . [12] для ряду C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>•</sup> – C<sub>7</sub>H<sub>15</sub><sup>•</sup>, вільний електрон яких знаходиться на атомі C2 вуглецевого ланцюга, і які значно менші, ніж для C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>•</sup> і C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>•</sup> – C<sub>7</sub>H<sub>15</sub><sup>•</sup>, вільний електрон яких знаходиться на атомі C1 ланцюга: 801, 1-пропіл; 796, 1-бутил; 762, 1-пентил; 764 кДж/моль, 1-гексил радикали.

Виявилось, що лінійна залежність субстратної селективності  $\lg k_{\text{відн}}$  від усіх  $I_{\text{Alk}}$ , що знайдено для 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>•</sup> – 2-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub><sup>•</sup>, а також C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>•</sup> [12], рис. 3а, виконується досить добре:

$\lg k_{\text{відн}} = -14,5 \cdot 10^{-3} \cdot I_{\text{Alk}} + 10,2$ ,  $R^2 = 0,970$  (а),  $k_{\text{відн}} = 0,088 \cdot n_{\text{sec}} + 0,28$ ,  $R^2 = 0,915$  (б), (5)  
 (а) має коефіцієнт  $R^2$  близький до  $R^2$  лінійної кореляції  $\lg k_{\text{відн}} - I_{\text{AlkH}}$ , рівн. (4а) і рис. (2а). На відміну від (4а), кореляція (5а) описує етан і узгоджується з залежністю  $\lg k_{\text{відн}}$  від оксидації радикала Alk<sup>•</sup> до карбокатиона Alk<sup>+</sup>, тобто з можливістю реакції (VII), табл. 2.

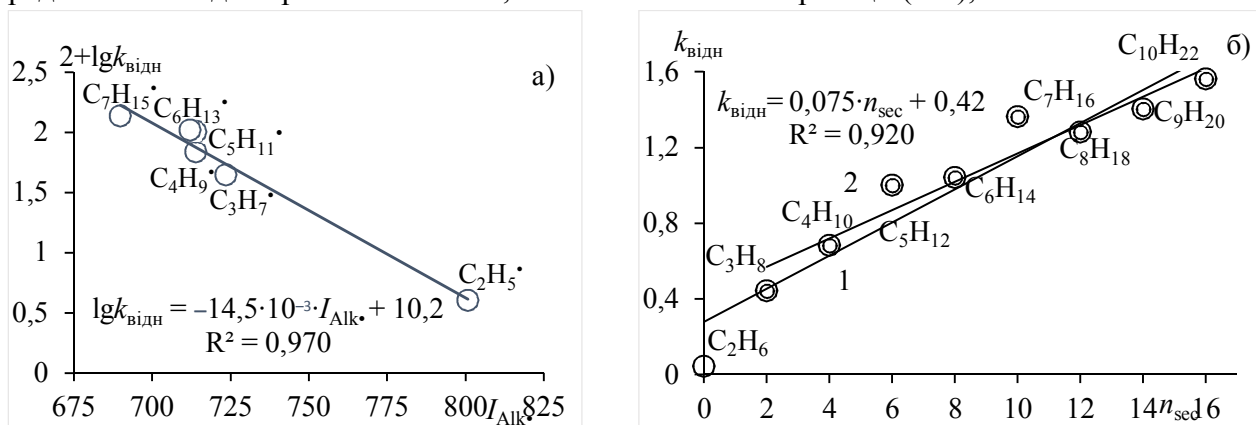


Рис. 3. Залежність субстратної селективності для реакцій *n*-AlkH у розчинах Pd(II)–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:  
 (а)  $\lg k_{\text{відн}}$  від  $I_{\text{Alk}}$  (в кДж/моль) і (б)  $k_{\text{відн}}$  від  $n_{\text{sec}}$ , лінія 1 для ряду C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub>, 2 – C<sub>3</sub>–C<sub>10</sub>.

Якщо у першій повільній реакції гомолізу розривається *втор*-C–H, для яких середня  $D_{\text{C–H}} = (412 \pm 2)$  і суттєво відрізняється від середньої  $D_{\text{C–H}} = (422 \pm 2)$  кДж/моль для *перв*-C–H [14], тоді величина  $k_{\text{відн}}$  визначається кількістю *втор*-C–H. Дійсно, на відміну від  $\lg k_{\text{відн}} - n_{\text{sec}}$ , рис. (2б), лінійна кореляція  $k_{\text{відн}} - n_{\text{sec}}$ , рис. (3б) лінія 1, описує ряд з етаном і виконується значно точніше, рівн. (5б), що узгоджується саме з відривом H-атома від зв'язку *втор*-C–H.

**Висновки.** Швидкість реакцій *n*-алканів у розчинах Pd<sup>2+</sup>–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> контролюється двома факторами – енергією гомолітичної дисоціації *втор*-C–H з утворенням Alk<sup>•</sup> та легкістю переносу електрона від Alk<sup>•</sup> на катіон Pd<sup>2+</sup> у перехідному стані.

Автори вдячні професору Опейді Й. О. за допомогу в отриманні та інтерпретації результатів.

#### Література

- [1] Коррака А., Gunsalus N. J., Periana R. A.: «Homogeneous Methane Functionalization» chapter 12, 46 p. in book Hu B., Shekhawat D. Direct Natural Gas Conversion to Value-Added Chemicals. Pub. Location Boca Raton, Imprint CRC Press., 2020. – eBook ISBN 9780429022852.
- [2] Shilov A.E., Shul'pin G.B.: Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes. Kluwer Academic Publishers: New York, NY, USA; MA, USA; Dordrecht, Holland; London, UK; Moscow, Russia, 2002.

- [3] Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А., Рудаков Е.С., Яцимирский В.К.: Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. Киев, Наук. думка, 2002.
- [4] Rudakov E.S., Shul'pin G.B.: J. Organometal. Chem., 2018, 867, 25.
- [5] Volkova L. K., Opeida I. A.: Kinetics and Catalysis, 2020, 61, 557.
- [6] Волкова Л.К., Опейда Й.О.: Зб. «Каталіз та Нафтохімія», 2021, 32, 5.
- [7] Periana R.A., Bhalla G., Tenn W.J., Young III, Kenneth J.H., Liu X.Y., Mironov O.A., Jones C.J., Ziatdinov V.R.: J. Mol. Catal. A: Chem. 2004, 220, 7.
- [8] Zerella M., Kahros A., Bell A.T.: J. Catal, 2006, 237, 111.
- [9] Волкова Л.К., Опейда Л.І., Пастернак О.М. : Modern Physical-Organic Chemistry and Pharmacy. Collective monograph. Nordic Sci Publisher. 2021, 83.
- [10] Волкова Л.К., Опейда Й.О. Повільні стадії реакцій *n*-алканів у сірчаноокислих розчинах комплексів металів. V Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», Житомирський державний університет, 2021, 154.
- [11] Рудаков Е.С., Луцык А.И.: Нефтехимия, 1980, 20, 2, 163.
- [12] NIST Chemistry WEbBook DOI: <https://doi.org/10.18434/T4D303>. 25.04.2022.
- [13] Stewart J.J.P., MOPAC2016, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA. 2016, <http://openmopac.net/MOPAC2016.html>.
- [14] Yu-Ran Luo. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. Taylor and Francis Group, LLC. – 2007.

# ВПЛИВ МОДИФІКУВАННЯ ПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ КЛИНОПТИЛОЛІТВМІСНИХ ПОРІД ЗАКАРПАТТЯ НА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ У ПЕРЕТВОРЕННІ C<sub>6</sub>-ВУГЛЕВОДНІВ

***Юлія Волошина, Олександра Пертко, Володимир Поважний,  
Любов Патрисяк, Анжела Яковенко***

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,  
вул. Мурманська, 1, м. Київ, Україна, e-mail: yule.v444@gmail.com*

Результати досліджень отримані завдяки гранту Національного фонду досліджень України (Проект 2020.01/0042 "Конверсія біосировини на цеолітовмісних каталізаторах – шлях до одержання гетероциклічних сполук як перспективних компонентів нового покоління палив"). Автори висловлюють подяку Університету Державної фіскальної служби України за допомогу у реєстрації дифрактограм зразків.

Природні цеоліти Закарпаття з переважно морденітовою складовою досліджувались з метою використання їх як каталізаторів ізомеризації лінійного гексану [1, 2]. Однак закарпатські поклади цеолітових порід часто у тісній генетичій суміші з морденітом або окремо містять клиноптилоліт, який має близьке до морденітового співвідношення Si/Al. Отже можна очікувати близьких кислотних характеристик цих природних цеолітів, проте клиноптилоліт значно менш досліджений як каталізатор.

Метою роботи є синтез цеолітних каталізаторів ієрархічної будови кислотним і лужним модифікуванням порід українських родовищ, що містять морденітову і/або клиноптилолітову складові, та оцінка їхньої ефективності у перетворенні *n*-гексану і 2-метилпентану (2-МП).

Каталізатори синтезували на основі двох цеолітових порід Закарпаття: клиноптилолітової породи #1 (с. Сокирниця, вміст клиноптилоліту близько 80 % мас., загальне співвідношення SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=9,2, молярний склад породи (ммоль/г): Na<sub>2</sub>O – 0,40, K<sub>2</sub>O – 0,32, CaO – 0,37, MgO – 0,21, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,28, SiO<sub>2</sub> – 11,9) і морденіт-клиноптилолітової породи #2 (с. Липча, вміст клиноптилоліту та морденіту відповідно 49 і 49 % мас., загальне співвідношення SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=9,0, молярний склад породи (ммоль/г): Na<sub>2</sub>O – 0,11, K<sub>2</sub>O – 0,25, CaO – 0,57, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,20, SiO<sub>2</sub> – 10,81, H<sub>2</sub>O – 6,8). Породи подрібнювали до фракції 0,5–1 мм. У таблиці 1 розкрито умови модифікування зразків.

*Таблиця 1*

## Одержання каталізаторів на основі природних цеолітів Закарпаття

Вихідна форма породи	Каталізатор	Специфіка синтезу	
		Модифікуючий розчин	Концентрація, моль/л
#1	H(#1-B)*	NaOH	0,2
	#1-A0.5	HCl	0,5
	#1-A1	-	1
	#1-A1.5	-	1,5
H#1	H#1-A0.5	-	0,5
	H#1-A1	-	1
	H#1-A1.5	-	1,5
#2	H(#2-B)**	NaOH	0,2
	#2-A1	HCl	1
	#2-A5	-	5
H#2	H#2-A5	-	5

\* Модифікуванню піддавали нативну форму породи з наступним переведенням її у водневу з використанням нітрату амонію.

\*\* Модифікуванню піддавали нативну форму породи з наступним переведенням її у водневу з використанням хлоридної кислоти.

Для синтезу водневої форми цеолітових порід Н#1 і Н#2 спочатку одержували їхню амонійну форму шляхом іонного обміну катіонів вихідної породи на іони амонію з 3 моль/л розчину  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Одержану  $\text{NH}_4$ -форму породи переводили у водневу форму прожарюванням у муфельній печі при 600 °С впродовж 3 год. В окремому випадку водневу форму одержували обробкою зразка розчином 1 моль/л  $\text{HCl}$ . Лужну обробку (85 °С, Т : Р = 1 : 5, 1 год) проводили із використанням 0,2 моль/л розчину гідроксиду натрію, а кислотну (85 °С, Т : Р = 1 : 5, 2 год) – із використанням розчинів хлоридної кислоти різної концентрації у межах 0,5–5 моль/л. Металічну компоненту вводили у зразки каталізаторів методом просочування водним розчином нітрату нікелю гексагідрату  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  за вологоємністю, яку визначали попередньо. Метал відновлювали в потоці водню (50  $\text{cm}^3/\text{хв}$ ) при 380 °С 6 год.

За допомогою рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії оцінювали цілісність кристалічної структури зразків після модифікування, методом низькотемпературної ад(де)сорбції азоту зразками порід визначали параметри пористої структури каталізаторів до введення в них металічної компоненти (табл. 2), розподіл пор за розмірами вираховували методом DFT (рис. 1).

Таблиця 2

**Параметри пористої структури каталізаторів на основі клиноптилолітвімісних порід #1 і #2**

Зразок породи	$S^{\text{BET}}$ , $\text{m}^2/\text{г}$	$S^{\text{t}}$ , $\text{m}^2/\text{г}$	$S_{\text{micro}}$ , $\text{m}^2/\text{г}$	$V$ , $\text{cm}^3/\text{г}$	$V_{\text{micro}}$ , $\text{cm}^3/\text{г}$	$V_{\text{micro}}/V$ , %	$V_{\text{meso}}$ , $\text{cm}^3/\text{г}$	$R^{\text{DFT}}$ , нм	$R$ , нм
#1	9,6	3,7	5,8	0,016	0,002	13	0,014	2,64	3,3
H(#1-B)	7,1	2,8	4,3	0,014	0,002	14	0,012	2,64	4,1
#1-A0.5	35	6,3	28	0,030	0,012	41	0,018	1,17	1,7
#1-A1	64	5,4	58	0,037	0,025	67	0,012	1,25	1,2
#1-A1.5	81	8,6	72	0,053	0,032	60	0,021	1,17	1,3
H#1-A0.5	118	8,2	110	0,062	0,044	71	0,018	1,13	1,1
H#1-A1	118	9,0	109	0,064	0,043	68	0,021	1,25	1,1
H#1-A1.5	131	9,9	121	0,075	0,049	66	0,026	1,25	1,1
#2	63	16,5	46,5	0,079	0,010	13	0,069	1,13	2,5
H(#2-B)	189	20,4	168	0,135	0,064	47	0,071	0,88	1,4
#2-A1	201	10,1	191	0,142	0,069	48	0,073	0,97	1,4
#2-A5	257	30,6	226	0,183	0,100	55	0,083	0,97	1,4
H#2	259	12,2	247	0,148	0,103	70	0,045	1,17	1,1
H#2-A5	258	10,3	247	0,160	0,097	61	0,063	1,17	1,2

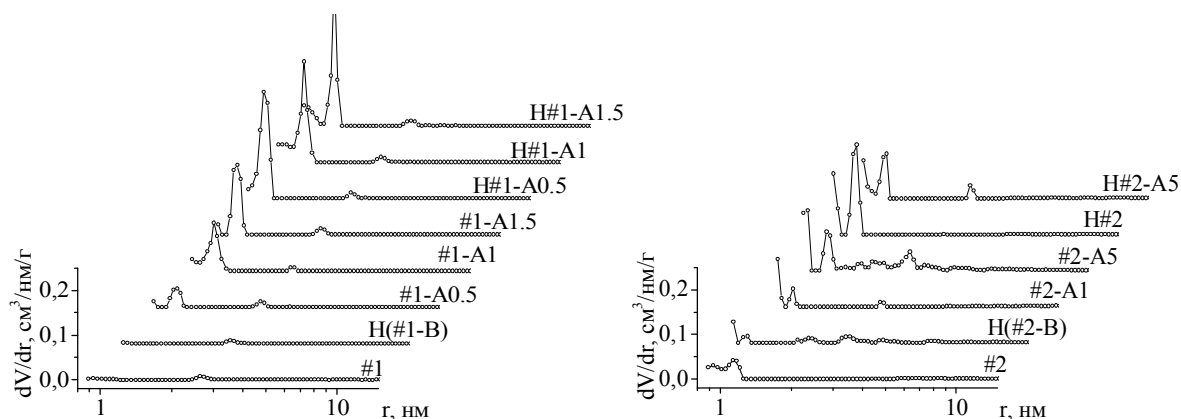


Рис. 1. Розподіл пор за розміром зразками модифікованих клиноптилолітвімісних порід #1 і #2 за даними низькотемпературної ад(де)сорбції  $\text{N}_2$

Розвинення пористості клиноптилолітової породи лужним розчином не досягається через помітне руйнування кристалічної структури клиноптилоліту. Водночас лужна обробка морденіт-клиноптилолітової породи спричиняє, переважно внаслідок руйнування клиноптилолітової фази, утворення в ній мезопор із широким розкидом розмірів від 3,5 до 15 нм; об'єм нативних пор діаметром  $\sim 2$  нм залишається при цьому майже сталим.

Модифікування порід низькоконцентрованими розчинами хлоридної кислоти (до 1 моль/л для катіонної і до 1,5 моль/л для протонної форми породи), як і їх декатіонування, веде до збільшення об'єму мікропор і вузьких нативних мезопор діаметром  $\sim 2,5$  нм, переважно за рахунок видалення домішок і часткового декатіонування цеоліту. Для більш концентрованих розчинів, які здатні деалюмініувати цеолітний каркас, окрім цього, полягає також і у розвиненні нерегулярної мезопористості у діапазоні розмірів від 3,5 до 15 нм за рахунок утворення дефектів структури при деалюмініванні. Ефект розвинення мезопористості значно зменшується у випадку водневої форми породи через більшу її кислотостійкість.

Каталізатори на основі природних цеолітів тестували у перетворенні лінійного гексану і 2-МП з метою оцінки їхньої активності та визначення впливу параметрів пористої структури на розподіл продуктів. Для нанесення на зразки металічної компоненти обрано її кількість 2 % мас. у розрахунку на метал з урахуванням даних [2], де показано, що нікель за вмісту починаючи з 2,5 % мас. формує частинки регулярного розміру близько 10 нм, які не можуть локалізуватись у вузьких порах морденіт-клиноптилолітових порід, що необхідно для тісної взаємодії кислотних і гідруюче-дегідруючих центрів.

Зразки декатіонованої та лужномодифікованої породи #1, єдиною цеолітовою складовою якої є клиноптилоліт, продемонстрували високу активність у перетворенні як *n*-гексану, так і 2-МП до продуктів крекінгу в температурному діапазоні 225–275 °С. Показано, що перетворення обох вуглеводнів відбувається на поверхні відкритих елементів пористої структури зразків, що може суттєво спростити процедуру модифікування цієї породи. Селективності в ізомеризації ні у декатіонованої, ані в модифікованої лугом або кислотою формі не виявлено – вихід ізомерів гексану становив лише до 2 % для *n*-гексану та у слідових кількостях – для 2-МП (рис. 2).

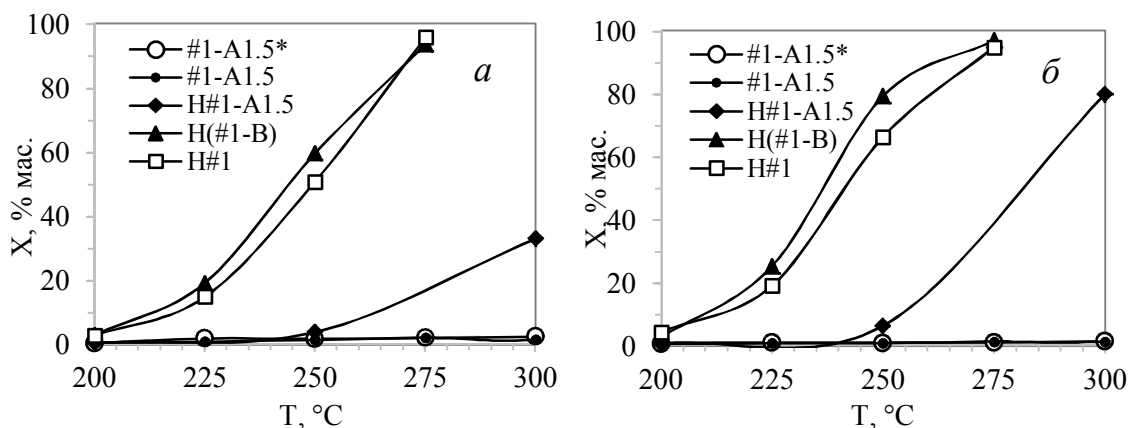


Рис. 2. Конверсія *n*-гексану *X* (а) і 2-МП (б) на зразках модифікованої породи #1

На відміну від клиноптилолітової породи, в морденіт-клиноптилолітовій породі перетворення відбуваються всередині мікропор. Тому зразок H#2, одержаний її декатіонуванням, за рахунок найбільш розвиненої мікропористості й однорідної системи мезопор діаметром  $\sim 2,5$  нм, а також утворення найбільшої кількості, зокрема й найсильніших,

кислотних центрів, є активнішим, ніж Н#1 каталізатором крекінгу. Розвинення ширших мезопор не впливає помітно на каталітичні властивості зразків на основі морденіт-клинотилітової породи. Кислотна активація як катіонної, так і водневої форми породи пригнічує крекінг, проте сприяє перебігу ізомеризації, більш ефективно у випадку перетворення 2-МП (рис. 3).

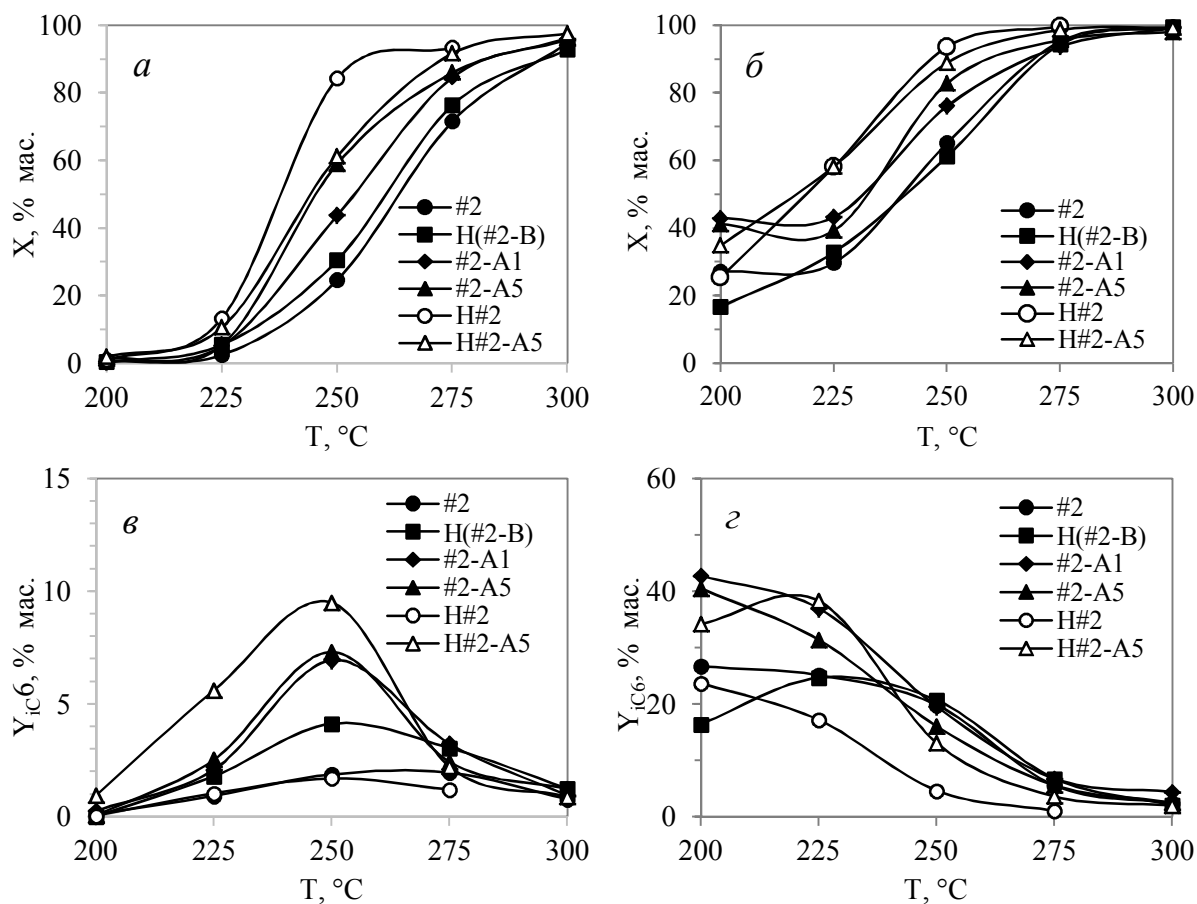


Рис. 3. Конверсія *n*-гексану *X* (а), 2-МП (б) і виходи  $Y_{iC6}$  у відповідних перетвореннях (в, г) на зразках на основі породи #2

Отже, декатіонування і/або модифікування лугом або хлоридною кислотою дає змогу одержати на основі клинотилітвмісних порід Закарпаття різного фазового складу активні каталізатори перетворення  $C_6$ -вуглеводнів з ієрархічною будовою.

#### Література

- [1] Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al.: Catal. Today, 2001, 65 (2–4), 129.
- [2] Voloshyna Yu.G., Pertko O.P., Povazhnyi V.A. et al.: Abstract Book of International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2021). Ed. by Dr. Olena Fesenko. Lviv, 2021, 96.

## СТІЙКІСТЬ ЕЛАСТОМЕРІВ РІЗНОГО СКЛАДУ В СУМІШЕВИХ ДИЗЕЛЬНИХ ПАЛИВАХ

*Дарина Попитайленко, Олена Шевченко*

*ДВНЗ Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпро пр. Гагаріна 8,  
darinaropu@gmail.com*

Розвиток техніки, енергетики та палив можна охарактеризувати виснаженням нафтових родовищ та збільшенням дефіциту нафтопродуктів.

Економія енергоносіїв нафтового походження та посилення норм викидів шкідливих речовин із відпрацьованими газами дизельних двигунів змушують більшість країн шукати шляхи зниження небезпеки впливу теплових двигунів на навколишнє середовище.

Метиллові естери жирних кислот (МЕЖК) в даний час є одними з найбільш перспективних альтернативних джерел енергії як в якості палива в чистому вигляді, так і як добавка в сумішевих дизельних паливах. Дослідження вчених у багатьох країнах показують, що додавання МЕЖК до мінерального дизельного палива дозволяє суттєво підвищити екологічність даного нафтопродукту.

Однією з переваг МЕЖК є можливість використання в якості сировини промислових жировмісних відходів та технічних олій та жирів, що дозволяє знизити собівартість продукції, а також частково вирішити проблему утилізації відходів харчової промисловості. Однак їх вплив на матеріали паливної системи викликають серйозне занепокоєння.

У процесі роботи двигуна паливо контактує з гумово-технічними виробами (прокладками, ущільнювачами). Основними матеріалами ущільнюючих елементів в паливній системі автомобілів є середньотверді, морозо- та оливостійкі гуми на основі бутадієн-нітрильних каучуків. Було проведено дослідження впливу палив з альтернативними компонентами на оливобензостійкі гуми різного складу, а також різні промислові рецептури. При тривалому контакті на неадаптованих автомобілях МЕЖК розчиняє гумові деталі двигуна (викликаючи їх набрякання та розтріскування).

МЕЖК складається з надзвичайно нестабільних вільних жирних кислот, моно-, ді-і тригліцеридів, складних ефірів і залишкового метанолу, які мають великий вплив на деградацію еластомерів. Через різний склад вихідної сировини для МЕЖК, відрізняється вплив на еластомери. На швидкість корозії впливає ряд факторів, таких як концентрація МЕЖК у сумішевих паливах, вміст води, карбонової кислоти, температура та тривалість занурення, склад еластомеру.

Ступінь руйнування еластомерів збільшується в ряді: нейлон, фторкаучук, силіконовий каучук і нітриловий каучук. Деградація та набухання еластомерів у МЕЖК відбувається через реакції між полімерними ланцюгами та поперечними зв'язками або з наповнювачем у матриці. Наприклад, нітриловий каучук демонструє слабку полярність, оскільки в його молекулі присутня група полярності  $-\text{CN}$ . Оскільки дизельне паливо неполярне, велика різниця в полярності призводять до меншого корозійного впливу та набухання. Навпаки, оскільки молекули МЕЖК слабополярні, маленька різниця у полярності між паливом та нітриловим каучуком призводить до більшого ступеня корозії, набухання та деформації [1].

Співвідношення акрилонітрилу та бутадієну є основним фактором, що визначає фізичні властивості бутадієн-нітрильного каучуку. Бутадієн сприяє гнучкості при низьких температурах, в той час як акрилонітрил забезпечує хімічну стійкість, особливо до традицій-

них палив. Ця стійкість обумовлена відмінністю високополярної молекули акрилонітрилу із неполярною природою нафтового палива. АСН має набагато більшу полярність, ніж бутадієн, тому їх співвідношення сильно впливає на загальну розчинність еластомеру [2]. Збільшення вмісту акрилонітрилу від 20 до 50 % значно зменшує руйнування (набухання) еластомеру в паливі [3].

У роботі [4] було доведено, що зміни маси, об'єму та механічних властивостей бутадієн-нітрильного каучуку зменшуються зі збільшенням довжини вуглецевого ланцюга та збільшуються зі збільшенням числа подвійних зв'язків у складних ефірах. Присутність води опосередковано впливає на руйнування еластомерів. Внаслідок гідролізу складних ефірів утворюється карбонова кислота, яка інтенсифікує процес корозії.

При підвищенні температури спостерігається прискорення корозії через більшу швидкість дифузії МЕЖК в еластомер. Оскільки робоча температура палива в дизельному двигуні становить 80-100°C, можна очікувати високу деградацію еластомерів при використанні МЕЖК. Деградація еластомеру постійно збільшується до виходу з ладу через розрив чи поломку.

Поширені еластомери, такі як нітриловий каучук, хлоропрен, нейлон, етилен-пропілен-дієновий мономер і неопрен несумісні з МЕЖК, оскільки зазнають значної корозії – набухання, розтріскування та затвердіння. На бензо-оливо стійкі поліуретанові деталі, фторопласт, тефлон, бутадієн – нітрильний каучук та фторкаучук МЕЖК такого руйнівного впливу не виявляє [5].

Було проведено дослідження впливу різних палив на оливобензостійкі гуми різного складу. В роботі використовувалися бутадієн-нітрильні каучуки з низьким та високим вмістом акрилової кислоти, а також дані гуми з пластифікаторами ПВХ та ПХ. Для проведення випробування було виготовлено зразки прямокутної форми. Стійкість до дії палив з альтернативними компонентами проводили на протязі 24 годин при температурі 22°C. Зразки періодично витягували і зважували на аналітичних вагах з точністю до 0,0002 г. Випробування закінчували при досягненні постійної маси. Паралельно в аналогічних умовах проводили контрольні випробування з використанням робочого середовища дизельного палива.

Для проведення досліджень використовувалися сумішеві дизельні палива з 30 % добавкою зразків МЕЖК із різної сировини. А саме: МЕЖК з риб'ячого жиру (РЖ), курячого жиру (КЖ), пальмової олії (ПО), соєвої олії (СО), соняшникової олії (СНО), дизельне паливо (ДП) та сумішеві палива з 30% добавкою даних МЕЖК.

Результати проведених випробувань представлені на рис. 1.

Результати досліджень показали, що найменш стійким до агресивного впливу сумішевих палив з добавкою МЕЖК виявився зразок гуми на основі бутадієн-нітрильного каучуку з високим вмістом акрилової кислоти та пластифікатором ПХ, а найбільш стійким – зразок бутадієн-нітрильного каучука з високим вмістом акрилової кислоти. Агресивність сумішевих палив по відношенню до гум підвищується зі збільшенням концентрації МЕЖК, а також залежить від вихідної сировини.

У лабораторних умовах дуже важко відтворити параметри експлуатації двигуна. Як наслідок, виявлені фактори, що сприяють руйнуванню еластомерів, такі як вміст води, вміст карбонових кислот та продукти окиснення, визначені за допомогою стандартних методів, можуть не бути присутніми в реальному двигуні. На сьогодні вплив МЕЖК на склади промислових еластомерів, які використовуються у двигунах, маловивчений. Тому звичайні підходи до оцінки конструкційних матеріалів можуть виявитися недостатніми, оскільки сумісність еластомерів з МЕЖК сильно залежить від їх елементного складу.



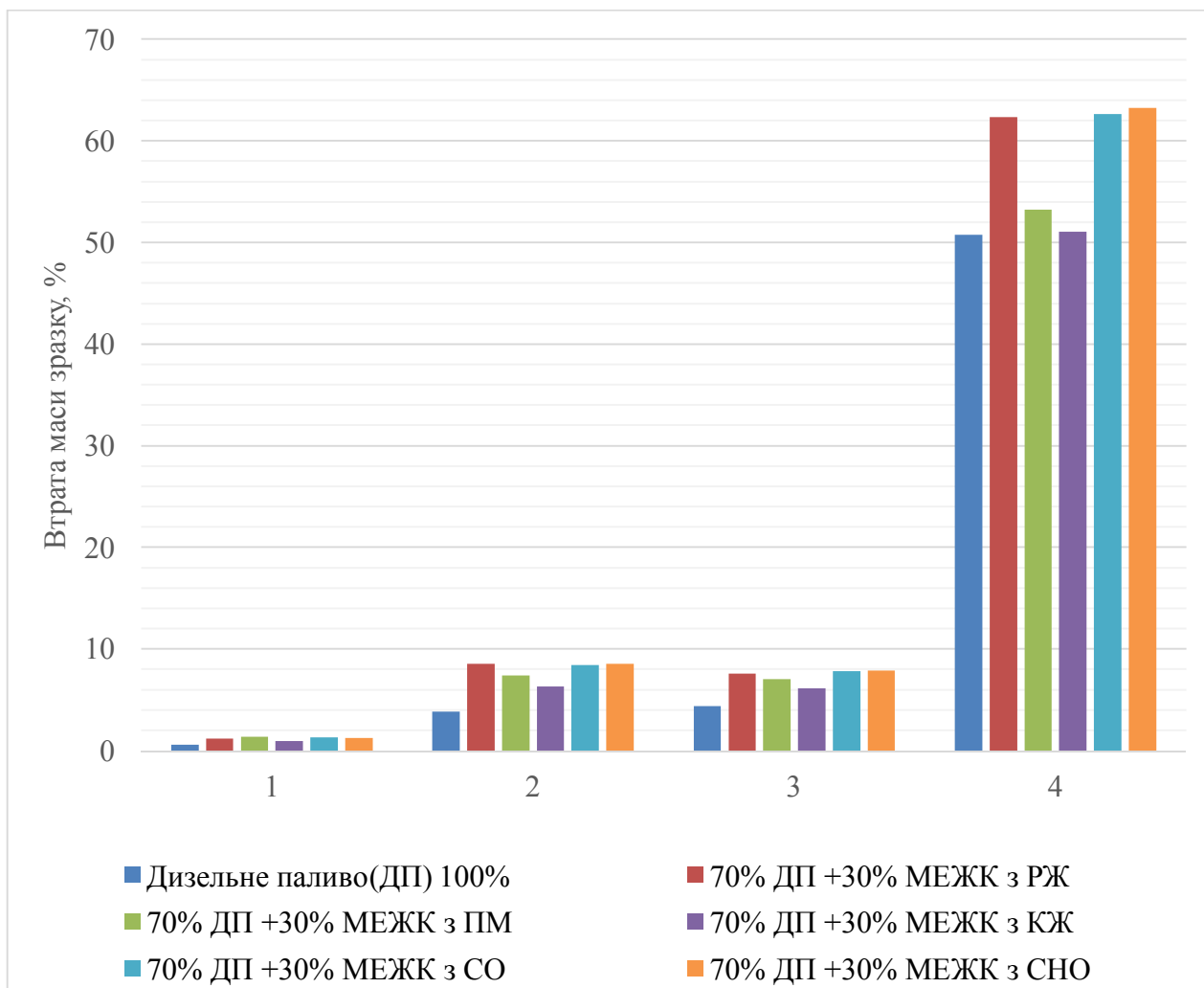


Рис. 1. Втрата маси зразків гум в різних видах палив:

1- бутандієн-нітрильний каучук з високим вмістом акрилової кислоти;  
 2- бутандієн-нітрильний каучук з низьким вмістом акрилової кислоти; 3- бутандієн-нітрильний каучук з високим вмістом акрилової кислоти та пластифікатором ПВХ; 4- бутандієн-нітрильний каучук з високим вмістом акрилової кислоти та пластифікатором ПХ

Таким чином, вплив МЕЖК на еластомери в реальних умовах роботи потребує подальшого вивчення.

#### Література:

- [1] Chandran, D. Critical relationship between biodiesel fuel properties and degradation of fuel delivery materials of a diesel engine, / D. Chandran, S. Gan, H.L.N. Lau, R. Raviadaran, M. Salim, M. Khalid // Thermal Science and Engineering Progress. – 2018. – 34 P.
- [2] Kass, M. Influence of biodiesel decomposition chemistry on elastomer compatibility / M. Kass, C. Janke, R. Connatser, B. West, J. Szybist, S. Sluder// Fuel. – 2018. – № 233. – P. 714–723.
- [3] Linhares, F. N.. Nitrile rubber and carboxylated nitrile rubber resistance to soybean biodiesel / F. N. Linhares, C. F. S. Gabriel, A. M. F. Sousa, M. C. A. M Leite // Polímeros, . – 2018. – № 28(1). – P. 23–29.
- [4] Zhu, L. Compatibility of different biodiesel composition with acrylonitrile butadiene rubber (NBR) / L. Zhu, C.S. Cheung, W.G. Zhang, Z. Huang// Fuel. – 2015. – № 158. – P. 288–292.
- [5] Kittur, M.I. Swelling of rubber in blends of diesel and cottonseed oil biodiesel/ M.I. Kittur, A. Andriyana, B.C. Ang, S.Y. Ch'ng, M.A. Mujtaba// Polymer Testing. – 2021. – № 96. – 11 P.

# СВІТОВІ ДОСЯГНЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ УПРОВАДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ГЕНЕРУВАННЯ ТА АКУМУЛЮВАННЯ ВОДНЮ ЯК МОТОРНОГО ПАЛИВА

***Оксана Тарасюк, Сергій Бойченко, Artur Jaworski***

*Institute for Circular and Hydrogen Economy, Ukraine, oksana.v.tarasiuk@gmail.com*

*НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», Україна, chemmotology@ukr.net*

*Rzeszów University of Technology, Rzeszów, Poland, ajaworsk@prz.edu.pl*

Одним з основних світових трендів "палива майбутнього" стала так звана декарбонізація транспортних систем. Декарбонізація – це поступова відмова від традиційних джерел енергії (викопних вуглецевих сполучень, нафти, вугілля, природного газу, торфу та інших) і все більш активний перехід на відновлювальні енергоносії, наприклад, водень.

Відмова світу від викопних джерел енергії, перехід на відновлювальні типи джерела енергії, запобігання шкідливим викидам в атмосферу, зменшення залежності від вуглеводнів визначають водень і паливні елементи на його базі як ключові фактори подальшого розвитку енергетики, транспорту та інших галузей промисловості.

Виходячи з привабливих умов для генерації відновлюваної енергетики в Україні, водень може бути каталізатором економічного зростання і підвищення енергетичної безпеки країни, забезпечуючи скорочення викидів вихлопних газів. Використання «зеленого» водню як моторного палива для транспортної галузі відповідає цілям безвуглецевого розвитку, заявленим у міжнародних зобов'язаннях багатьох держав, в тому числі й України, та відповідає цілям Організації об'єднаних Націй (ООН) щодо сталого розвитку. Головним завданням для їх реалізації є знання реального потенціалу країни щодо виробництва та застосування водню.

У 2018 році Україна прийняла «Національну транспортну стратегію України» до 2030 року. Відповідно до Національної транспортної стратегії очікується, що до 2030 року рівень використання альтернативних видів палива (біоетанолу, біодизеля) та електроенергії зросте до 50%. «Національна транспортна стратегія», «Стратегія розвитку енергетики» та «Дорожня карта широкого впровадження водневої енергетики в Україні» є міцною стратегічною основою політики, спрямованої на збільшення частки відновлюваних джерел енергії в транспорті на основі біопалива, електроенергії та водню.

Встановлено, що водень перетворюється в електроенергію в електрохімічних генераторах (паливних елементах – ПЕ). ПЕ більш ефективні, ніж звичайні двигуни внутрішнього згорання (ДВЗ), і не утворюють викиди вихідних газів, так як вони тільки виділяють водяний пар. Найбільш поширеним типом паливного елемента для застосування в транспортних засобах є паливний елемент з полімерним електролітом. Електроенергія надходить на електродвигуни, що приводять в рух автомобіль. Тут водневий автомобіль з ПЕ, як і електромобіль, використовують як кінцевий енергоносіє електроенергію. Однак, в електромобілі ця електроенергія виробляється за межами автомобіля і зберігається в електроаккумуляторі, а в автомобілі з ПЕ вона генерується безпосередньо на борту автомобіля з водню, що проводиться за його межами по одному з відомих методів і зберігається всередині автомобіля в спеціальних ємностях в стисненому або зрідженому агрегатному стані. Так як і електромобіль автомобіль з ПЕ в міських умовах є практично чистим паливом, що не мають викидів в атмосферу.

Використання ПЕ було винайдене більше 160 років тому (1837 г.). Ця технологія старша ДВЗ або електричної батареї. Однак активний розвиток технологій використання ПЕ почалося після Другої світової війни в зв'язку з розвитком космічної техніки.

Водень вважається ідеальним енергоносієм і довгий час вважався основним для майбутніх енергетичних систем. Хоча водень має найвищу гравіметричну щільність енергії серед всіх видів палива, однак він має дуже низьку об'ємну щільність енергії та високий коефіцієнт дифузії, що ускладнює його зберігання.

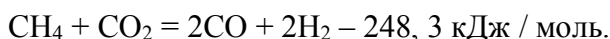
Водень практично не зустрічається в природі в чистій формі і повинен вилучатись з інших сполук за допомогою різних хімічних методів. Важливість технологій визначається високою теплотою згорання водню та можливостями зниження викиду парникових газів, оскільки продуктом згорання є звичайна вода. Стосовно технології одержання водню необхідно відзначити, що він є вторинним енергоносієм і в природі зустрічається тільки у виді різних сполук.

**Парова конверсія метану.** У процесі конверсії метану водяною парою, діоксидом вуглецю, киснем і оксиду вуглецю водяною парою протікають наступні каталітичні реакції.

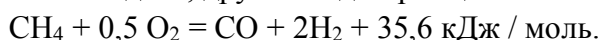
Отримання водню здійснюється в три стадії. Перша стадія – конверсія метану в трубчастій печі:



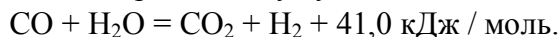
або



Друга стадія пов'язана з доконверсією залишкового метану першої стадії киснем повітря і введенням в газову суміш азоту, якщо водень використовується для синтезу аміаку. (Якщо виходить чистий водень, другої стадії принципово може і не бути).



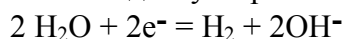
І, нарешті, третя стадія – конверсія оксиду вуглецю водяною парою:



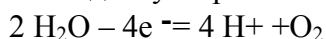
Для всіх зазначених стадій потрібно водяна пара, а для першої стадії – багато тепла, тому процес в енерго-технологічному плані проводиться таким чином, щоб трубчасті печі зовні обігрівалися спалюється в печах метаном, а залишкове тепло димових використовувалося для отримання водяної пари.

**Електроліз води.** Як відомо, при проходженні електричного струму через розчини електролітів на електродах відбувається розряд іонів і протікають пов'язані з цим хімічні реакції. Протікання процесу електролізу визначається переносом електричного струму в рідині та умовами розряду присутніх у розчині іонів електроліту.

На катоді відбувається відновлення води з утворенням іонів  $\text{OH}^-$  з молекул  $\text{H}_2$  :



На аноді здійснюється окиснення води з утворенням молекул  $\text{O}_2$  і іонів  $\text{H}^+$  :



Дія електричного струму призводить до окисно-відновної реакції:



Електроліз води один з найбільш відомих і добре досліджених методів отримання водню. Він забезпечує одержання чистого продукту (99,6-99,9%  $\text{H}_2$ ).

Економіка процесу в основному залежить від вартості електроенергії. У виробничих витратах на отримання водню вартість електричної енергії становить приблизно 85%.

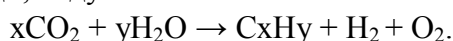
Електрохімічний метод отримання водню з води володіє такими позитивними якостями:

- 1) висока чистота одержуваного водню – до 99.9%;

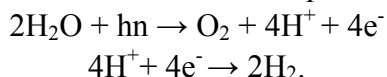
- 2) простота технологічного процесу, його безперервність, можливість найбільш повної автоматизації, відсутність рухомих частин в електролітичному середовищі;
- 3) можливість отримання найцінніших побічних продуктів – важкої води та кисню;
- 4) загально доступна сировина – вода;
- 5) гнучкість процесу і можливість отримання водню безпосередньо під тиском;
- 6) фізичний поділ водню і кисню в самому процесі електролізу.

**Біохімічне виробництво водню.** Багатообіцяючою і перспективною альтернативою промисловим процесам отримання водню є розкладання води з використанням сонячної енергії в процесах фотосинтезу і біоконверсії.

Протягом фотосинтезу зелені рослини і морські водорості (мікроскопічні одноклітинні рослини) перетворюють вуглекислий газ, воду і сонячне світло (зелене світло з довжиною хвилі 500 нм) у вуглеводи, воду і кисень.



Сонячне світло поглинається світлочутливим пігментом, наприклад білком хлорофілу. За допомогою активних центрів цього білка енергія передається електронам, джерелом яких служить деяка донорна речовина. Потім, як і при фотосинтезі, електрони через проміжний зв'язок ферродоксін доставляються до іонів водню, відновлення яких до молекулярного стану відбувається під дією каталізатора біологічної природи:



Фахівці, проводячи експерименти з синьо-зеленими водоростями, прийшли до висновку, що для забезпечення теплових потреб міста з населенням 1 млн людей і витратою 10 кВт на душу населення потрібна плантація площею 17,5 км<sup>2</sup>. Така оцінка надмірно оптимістична, хоча майбутнє біохімічного виробництва водню обіцяє бути блискучим.

Фотохімічні процеси, засновані на використанні енергії сонячного світла, дають найбільш довговічне рішення проблеми постачання нашої планети вторинною формою енергії в найбільш екологічно прийнятному вигляді і практично без обмежень за масштабом, і тому заслуговують найпильнішої уваги.

Водневий двигун може зіграти ключову роль у декарбонізації авіації. Прогнозується, що він буде в два-три рази ефективнішим ніж застосування синтетичних палив у питаннях пошуку шляхів зниження впливу авіації на клімат. Оцінка, такого впливу є складною та недостатньо дослідженою областю. Водень повинен надходити з низьковуглецевого джерела, що буде використовуватися для декарбонізації. Після виробництва водень необхідно або стискати, або зріджувати, а вже потім розподіляти по аеропортах спеціальними вантажівками з причепами для стиснутого або зрідженого водню для невеликих аеропортів або через трубопровід для великих аеропортів. Він також може бути конвертований, наприклад, в аміак, або рідкі органічні носії водню. Якщо водень не був зріджений на виробничому комплексі, то опинившись в аеропорту, він буде зріджений, та буде зберігатися в такому вигляді і в кінцевому підсумку передаватися літакам за допомогою заправних вантажівок або альтернативного методу заправки, такого як заправні платформи.

На сьогодні найбільшою перешкодою для водневої авіації є відсутність інфраструктури: безпечного та надійного зберігання, розподілу зрідженого водню та використання водню на борту літаків. Безпосереднім пріоритетом для компонентів водневого ланцюгу постачання є розробка та проектування легких танкерних систем, надійних компонентів розподілу палива, водневих двигунів з низькими викидами оксиду азоту та тривалим терміном служби, а також високопотужними системами паливних елементів. Ще одним ключем до

розкриття потенціалу водневої авіації є розвиток необхідної інфраструктури дозаправки. Більшість необхідних технологій сьогодні є комерційно доступними, тому проблема полягає в основному в масштабуванні та будівництві паралельних інфраструктур під час переходу на нові авіаційні системи. Тим не менш, деякі критичні проблеми інженерно-дослідницького характеру повинні бути вирішені. Результат вирішення цих проблем може «підтримати або зламати» конкурентоспроможність водневої авіації.

Переваги водню як універсального енергоносія прийнято визначати екологічною чистотою, гнучкістю і ефективністю процесів перетворення енергії з його участю. Технології різномасштабного виробництва водню досить добре освоєні і мають практично необмежену сировинну базу. Проаналізувавши усі можливі способи зберігання водню, можна твердо сказати, що його зберігання є цілком безпечним. Якщо зберігати водень у газоподібному стані, то даний спосіб зберігання є добре розвиненим і доступним у ціні. У випадку зберігання рідкого водню присутні високі енергозатрати на його зрідження, через це спосіб є дорогим у реалізації. Технологія зберігання в нанотрубках, вуглецевих наноструктурах та фулеренах є перспективним у майбутньому, проте зараз ще знаходиться на стадіях реалізації та вдосконалення. Гібридна система зберігання водню має значні переваги над іншими з точки зору техніки безпеки, через це висока вартість такого зберігання.

До переваг використання водню як моторного палива відносяться: високий ККД, низька токсичність, безшумність; різноманіття первинних видів палива, широкий інтервал потужності.

#### **Література**

- [1] Степанов А.В., Кухарь В.П. Достижения энергетики и защита окружающей среды. – Киев: Наук.думка, 2004. – 206 с.
- [2] Ковтун Г. Перспективи водневої енергетики / Г. Ковтун, Є. Полункін / Вісник Національної Академії Наук України. – 2007. – № 4. – С. 12–18.
- [3] Ковтун Г. Паливний елемент – основа водневої енергетики / Г. Ковтун // Вісник Національної Академії Наук України. – 2006. – № 3. – С. 78–83.

# OPPORTUNITIES OF ALCOHOL FEEDSTOCK USE FOR ALTERNATIVE JET FUELS PRODUCTION

***Anna Yakovlieva<sup>1</sup>, Sergii Boichenko<sup>2</sup>, Vasyl Boshkov***

*<sup>1</sup>National Aviation University; Scientific-Technical Union of Chemmotologists, 03058, Kyiv, Ukraine, Liubomyr Huzar ave. 1, anna.yakovlieva@nau.edu.ua*

*<sup>2</sup>National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”; Scientific-Technical Union of Chemmotologists, 03056,*

*Kyiv, Ukraine, Borshchagivska str. 115, chemmotology@ukr.net*

*<sup>1</sup>National Aviation University; 03058, Kyiv, Ukraine, Liubomyr Huzar ave. 1, Kio2773230@ukr.net*

Today energy management and energy saving became an important issue of the modern society and industry. According to the forecasts [1,2], the share of conventional energy sources in total volume of energy use till 2050 will be not less than 70 %. Transport sector is even more dependent on conventional energy sources (up to 95 %) [3]. The most wide-spread energy sources for transport are gasoline, jet fuel (JF), diesel fuel and gas, which are produced from crude oil and other fossil fuels. However, shortening of the world crude oil deposits and products of its processing, worsening of state of environment and the need to ensure air transport safety determine the need in development and use of alternative motor fuels and aviation fuels in particular. At the same time technological processes of alternative aviation fuel (AAF) production from renewable sources and its use have to be environmentally safe and shouldn't compete with other spheres of industry [2, 4]

Today we observe a significant advance in sphere of AAF development and use [1]. At the same time, there is an urgent need in solving number of questions in this field: development and extending available feedstock for AAFs production, improvement of technological processes for its processing, fulfilling complex of laboratory, bench and fly tests of the new kinds of fuels as well as its certification and approval for commercial use.

Among the comparatively new feedstock and technologies of sustainable aviation fuel (SAF) production is processing of alcohols into kerosene-type hydrocarbons. From one side this process is considered as highly complicated (numerous stages of transforming biomass to alcohol and then biomass to JF, expensive and not mature [2]. But from other side, the properties and quality of new JFs seems to be quite high and according to statements of producers, such alcohol-derived fuels may substitute conventional JF [3].

Thus, taking into account the above mentioned, the main *idea* of this study is to access possibility of producing SAFs from alcohol feedstock and using it as a drop-in jet fuel.

Today commercial aviation is a source of about 2 % of global CO<sub>2</sub> emissions. At the same time, it produces about 12 % of all CO<sub>2</sub> emissions from the transportation sector [4]. According to forecasts, emissions of CO<sub>2</sub> from civil aviation will increase in about three times by 2050 [5]. The reason for this is quick development of passenger and cargo air transportations. Moreover, road transport becomes more energy efficient and, thus, the share of aviation in transportation emissions rises. CO<sub>2</sub> emissions are not the only environmental hazard caused by a growing aviation sector. Nitrogen oxides, unburned hydrocarbons, sulfur oxides, particulates, noise, and other pollutants also negatively impact natural environment [6].

SAFs are essential for decarbonizing the world economy and transport sector. The use of these fuels can reduce particulates, nitrogen and sulfur oxides, and critical greenhouse gases.

Even more, alternative fuels can deliver real environmental and public health benefits that many persons care about. Today number of studies [2, 5] inform about possibilities of commercial aircraft electrification. However, developments in this direction are still far from the near- or middle-term perspective, so it can not be considered as a possible and real solution to aviation decarbonization. Still, SAFs are considered as the only accessible alternative to substitute conventional JFs and contribute to carbon-neutral development of air transport. In this regards, the ICAO forecasts that today aviation sector needs at least 170 new AAFs production facilities per year from 2020 to 2050 [7]. Other organizations predict even higher number of producing facilities [2].

The overall pathway to develop and introduce SAFs to market on an industrial scale is complicated and requires a long time. Using new SAFs on commercial flights requires passing long and complicated procedures of fuels' testing, certification, and approval [6]. All these procedures and requirements for new fuels quality are determined in the following specification [8]:

- ASTM D1655 Standard Specification for Aviation Turbine Fuels (American Society for Testing and Materials, 2011);
- ASTM D7566 Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons (American Society for Testing and Materials, 2009);
- ASTM D4054 Standard Practice for Qualification and Approval of New Aviation Turbine Fuels and Fuel Additives (American Society for Testing and Materials, 2011).

Alcohol To Jet Synthesized Paraffinic Kerosene (ATJ-SPK) and Synthesized Kerosene with Aromatics (ATJ-SKA) are two kinds of AAF, which are produced from various alcohols (ethanol, butanol, iso-butanol). Production technology is almost the same, except one stage of hydrocarbons aromatization and presence of some amount of aromatic compounds in fuel (Fig. 1).

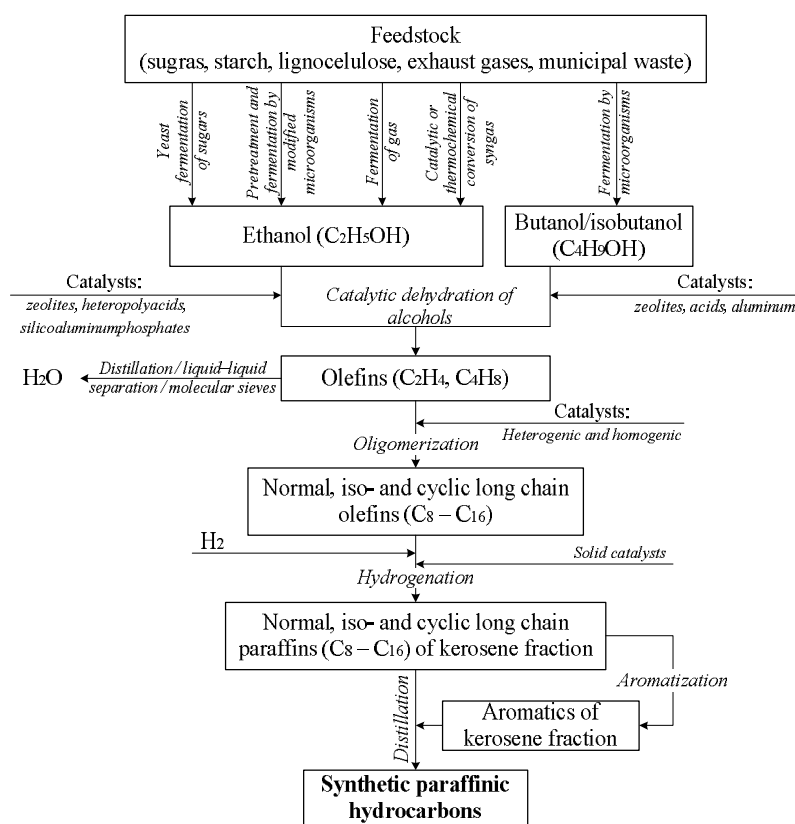


Fig. 1. The overall scheme of the AtJ fuel production process

According to studies [9, 10] these kinds of alcohol derived JFs are of very high quality and may be successfully used for blending with conventional aviation fuel. The technological process is seemed to be well developed and easy to be organized. Moreover, according to some estimates [7], there is a high level of feedstock availability for this fuel production. Thus, production of SAFs from alcohols seems to be very promising and requires more extensive theoretical and experimental studies.

One company-producer of AtJ fuel (Gevo) mostly rely on isobutanol fermentation process which utilizes an engineered yeast strain and an advanced integrated separations system. Other company (LanzaTech) specializes in the fermentation of gas feedstock, including steel mill fuel gas streams and gasified materials. Other companies including Butamax and Cobalt Technologies have also contributed to the development of biorenewable butanol production. Another approach to AtJ fuel commercialization is the addition of alcohol upgrading to conventional ethanol production. The company Byogy takes this approach primarily aimed to utilize the large sugarcane ethanol industry in Brazil.

The overall technological process of obtaining AtJ fuels includes three main stages (Fig. 2) [6, 9, 10]:

- dehydration of alcohol of biological origin to the corresponding olefin;
- oligomerization of olefins to a new oligomerized olefin;
- hydrogenation of oligomerized olefin to saturated hydrocarbon product.

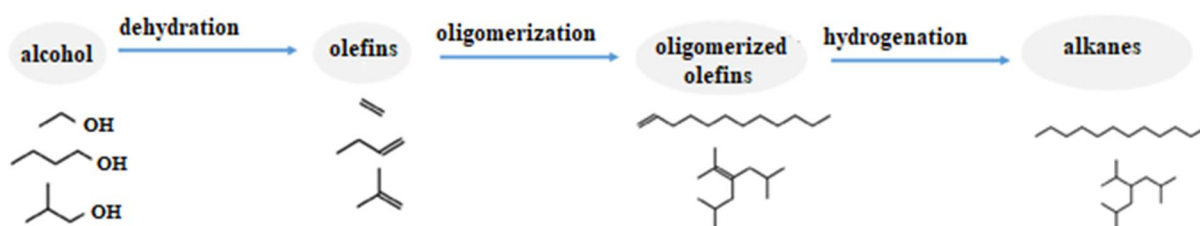


Fig. 2. The main stages of the AtJ technological process

These three processes are well known and widely used in the petrochemical industry, and the main obstacle to the development of this technology is their integration. Alcohols commonly used in AtJ technology include small compounds with carbon atoms C2 – C4, such as ethanol and butanol (n-butanol and iso-butanol). These alcohols can be obtained from sugar-containing biomass using microbial fermentation technologies similar to those used in beer and winemaking. Obtaining sugars from carbohydrate polymers is relatively easy in case when biomass based on edible raw materials such as sugar cane or corn is used. In this case a simple treatment in hot water is enough to release the monomers. In the case of non-edible biomass (eg lignocellulose), sugar production is more problematic and requires additional (and sometimes expensive) pre-treatment to weaken the lignin structure surrounding the cellulose and hemicellulose polymers. Alcohols are formed in biofermenters at low concentrations within room temperature to ensure the survival of microorganisms.

Depending on the final hydrocarbon composition of the AtJ fuel, there are two subtechnologies for its production from alcohols. Let us consider and analyze them in details.

AtJ-SPK is the technology of SAF production from alcohols that does not contain aromatic hydrocarbons. The AtJ-SPK process involves the processing of alcohols with the general formula ROH, where R is a saturated alkyl group with a chain length of 2–5 carbon atoms, and -OH is a hydroxyl group [11]. It is expected that ASTM will approve several additional AtJ-SPK technologies,



which cover the processing of alcohols both as a single alcohol and as mixtures. Such alcohols can be linear or branched. AtJ fuel production consists of two separate stages: alcohol production and conversion of alcohol into aviation fuel (Seber, et al., 2014). These steps are independent on each other and can be carried out at different technological capacities. Although the source of raw materials may be crucial in terms of fuel sustainability, only the process of obtaining JF from alcohols is important for technical certification.

To convert alcohols to jet fuel, they are first dehydrated to a suitable alkene product containing the same number of carbon atoms. The product is then separated from liquid water and impurities by fractionation and fed to the next stage of the process in the form of gas. In the next step, the gaseous material is oligomerized to unsaturated compounds with higher molecular weight. Unsaturated oligomers having a molecular weight approximately compatible with petroleum JF are separated and further processed in the third main step – hydrogenation over a solid phase catalyst with hydrogen gas. In the final stage, the hydrogenated product is distilled to obtain the final products, among which is the kerosene fraction [8].

There is another technology of SAFs production from alcohols, which contains aromatic hydrocarbons. This technology is known as AtJ-SKA [8]. In principle, the technological process of obtaining AtJ-SKA fuel is the same as the technological process of AtJ-SPK, except for the presence of an additional stage of the aromatization of hydrocarbons. Depending on the technological capabilities of the fuel production enterprise, the production of aromatic substances can be performed as an integrated flow in the overall production process.

As in the case of AtJ-SPK, fractionation is the last stage of the technological process. Today, the AtJ-SKA Byogy fuel production process is carried out by the Swedish company Biofuels, but production volumes are still extremely limited. However, their process corresponds to the same structure as described above.

## References:

- [1] Kononov, S., Patrylak, L., Zubenko, S., Okhrimenko, M., Yakovenko, A., Levterov, A., Avramenko, A. (2021) Alkali synthesis of fatty acid butyl and ethyl esters and comparative bench motor testing of blended fuels on their basis. *Chemistry and Chemical Technology*, 15(1), 105–117.
- [2] Han, G. B., Jang, J. H., Ahn, M. H., Jung, B. H. (2019). Recent Application of Bio-Alcohol: Bio-Jet Fuel. In *Alcohol Fuels – Current Technologies and Future Prospect*, IntechOpen, 1-14.
- [3] Yao, G., Staples, M.D., Malina, R. Tyner, W. E. (2017). Stochastic techno-economic analysis of alcohol-to-jet fuel production. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts*, 10, 18.
- [4] Brooks, K.P., Snowden-Swan, L.J., Jones, S.B., Butcher, M.G., Lee, G.-S.J., Anderson, D.M., Frye, J.G., Holladay, J.E., Owen, J., Harmon, L., Burton, F., Palou-Rivera, I., Plaza, J., Handler, R., Shonnard, D. (2016). Low-Carbon Aviation Fuel Through the Alcohol to Jet Pathway, In Chuck, Ch. J. (ed.) *Biofuels for Aviation*, Academic Press, 109–150.
- [5] Yakovlieva, A. Boichenko, S., Lejda, K., Vovk, O. (2019). Modification of jet fuels composition with renewable bio-additives. Center for education literature.
- [6] Boichenko, S., Yakovlieva, A. (2020). Energy Efficient Renewable Feedstock for Alternative Motor Fuels Production: Solutions for Ukraine. In Babak, V., Isaienko, V., Zaporozhets, A. (eds.) *Systems, Decision and Control in Energy I*. Springer, Switzerland, 247–259.
- [7] Rahmes, T.F., Kinder, J.D., Henry, T.M., Crenfeldt, G., LeDuc, G.F., Zombanakis, G.P., Abe, Y., Lambert, D.M., Lewis, C., Juenger, J.A. (2009). *Sustainable bio-derived synthetic paraffinic kerosene (Bio-SPK) jet fuel flights and engine tests program results*. (Report No AIAA), 7002.
- [8] Zschocke, A., Scheuermann, S., Ortner, J. (2012). *High Biofuel Blends in Aviation (HBBA)* (Final Report ENER/C2/2012/ 420-1), Deutsche Lufthansa AG & Wehrwissenschaftliches Institut für Werk- und Betriebsstoffe.
- [9] Wang, W.-Ch., Tao, L., Markham, J., Zhang, Y., Tan, E., Batan, L., Warner, E., Biddy M. (2016). *Review of Biojet Fuel Conversion Technologies* (Technical Report NREL/TP-5100-66291) National Renewable Energy Laboratory.
- [10] Ratner, S. V., Yuri, C., & Hien, N. H. (2019). Prospects of Transition of Air Transportation to Clean Fuels: Economic and Environmental Management Aspects. *International Energy Journal*, 19(1)

# ОЦІНКА ЯКОСТІ ОЛИВ ДЛЯ ГАЗОТУРБІННИХ ДВИГУНІВ ГЕЛІКОПТЕРІВ

*Валерій Єфименко, Наталія Калмикова*

*Національний авіаційний університет, проспект Любомира Гузара, 1, 03058, Київ,  
e.valerij.ua@gmail.com, kalmykova82@ukr.net*

Традиційно асортимент оливо охоплює мінеральні (нафтові) і синтетичні оливи. При цьому до кінця 70-х років минулого століття близько 75 % від загальної кількості авіаційних оливо, що вироблялися, становили мінеральні оливи. Розроблення та упродовження в експлуатацію нових змащувальних оливо з метою розширення сировинної бази для їх виробництва й підвищення експлуатаційних властивостей здійснювалось одночасно з розвитком двигунобудування.

Необхідно зазначити, що розділення оливо за типами двигунів є умовним. Практично у всіх газотурбінних двигунах (ГТД) може бути використана одна марка оливи, що має високі експлуатаційні властивості. Часто вирішальну роль із визначення можливості використання тієї або іншої оливи відіграють умови експлуатації, зокрема, умови запуску двигуна в зимовий час за низьких температур довколишнього повітря.

Силові установки гелікоптерів мають зазвичай дві роздільні оливосистеми: турбокомпресорної частини та редуктора. Для змащування турбокомпресорної частини можуть застосовуватися ті самі марки оливо, що і для турбореактивних двигунів (ТРД). При цьому, справедливі всі тенденції створення і розвитку сучасних турбореактивних двигунів: зростання теплонапруженості ГТД, підвищення температури деталей двигуна і, як наслідок, робочих температур оливи, призводить до необхідності використання більш термостабільних змащувальних матеріалів. Вимоги до оливо для редукторів гелікоптерів приблизно ті самі, що і до оливо для турбовальних двигунів (ТВД). Для забезпечення нормальної роботи редукторів гелікоптерів потрібні оливи з більшою в'язкістю, що мають високу змащувальну здатність. Наявність двох роздільних оливосистем зумовило й два різні підходи до забезпечення змащування силових установок гелікоптерів: використання різних марок оливо для змащування турбокомпресорної частини та для змащування редуктора, і використання єдиної марки оливи. Останнє, звичайно, перспективніше, оскільки значно полегшує обслуговування гелікоптерів.

Основні марки оливо призначені для постійної експлуатації двигунів і повинні забезпечувати їх роботу в повній відповідності з вимогами, що висуваються до них. Дублюючі марки оливо, призначені для експлуатації двигунів за відсутності основних марок повинні забезпечувати досягнення найбільш важливих із заданих технічних характеристик двигунів у конкретних умовах експлуатації.

Велика потужність авіаційних редукторів, що передається, у поєднанні з їх невеликими масою та габаритами призводить до посилення умов роботи пар тертя, зростання теплової та динамічної напруженості деталей і вузлів двигуна. Шестерні редукторів, як зазначалося вище, працюють за умов високих контактних навантажень. Міцність оливоплівків малов'язких авіаційних оливо, придатних для змащування опор ТРД за даних умов виявляється недостатньою. Для забезпечення надійного змащування шестерень редуктора ТВД потрібні оливи з більшою в'язкістю і вищою змащувальною здатністю.

Протиріччя вимог до якості оливо, що повинні поєднувати високу змащувальну здатність із гарними в'язкісно-температурними характеристиками (ВТХ) для забезпечення надійного запуску двигуна за низьких температур, призвели до необхідності використання

для змащування турбогвинтових двигунів (ТГД), що мають загальну оливосистему з редуктором гвинта, суміші з малов'язких мінеральних олив (типу «МК-8») та високов'язкими залишковими олівами «МС-20» (або «МК-22»). Причому співвідношення вказаних олив у сумішах було різним для різних типів ТГД.

Ресурс та надійність двигунів здебільшого залежать від того, в якій мірі авіаційна олива, що застосовується, відповідає всім експлуатаційним характеристикам та умовам роботи в системі змащування.

Вибір оптимального змащувального матеріалу в умовах сучасного ринку затрудняється великим асортиментом та наявністю декількох систем класифікації і маркування, зокрема API, ACEA, CCMC, ILSAC, SAE, ГОСТ, ДСТУ.

Змащувальні матеріали складаються з основного базового матеріалу — базової оливи та активних добавок – присадок, що покращують їх функціональні властивості [1].

За хімічним складом нафтові оливи являють собою суміш вуглеводнів молекулярної масою 300-750, що містять у складі молекули 20-60 атомів вуглецю. Базові оливи складаються з груп ізо-парафінових, нафтено-парафінових, нафтено-ароматичних і ароматичних вуглеводнів різного ступеня циклічності, а також гетероорганічних сполук, що містять кисень, сірку і азот. Гетероорганічні сполуки (особливо кисневі сполуки) є джерелом утворення смол під час експлуатації оливи. Хімічний склад базових олив і структура вуглеводнів, що входять до їх складу визначаються як природою сировини, що переробляється, так і технологією її переробки.

Якість товарної оливи залежить від типу вихідної нафти, способу отримання базової оливи, глибини хімічного перетворення і очищення. В описах продукту часто вказуються особливості виробництва і складу для переконання споживача про високу якість вихідної базової оливи [1].

Сировиною для виробництва мінеральних олив є дистилати вакуумної перегонки мазуту і гудрону. Оливи отримують в результаті послідовного очищення сировини від небажаних сполук: ненасичених, асфальтено-смолистих, сірчистих, парафінових, кислих.

Синтетичні оливи являють собою індивідуальні сполуки або суміші декількох сполук близької хімічної структури (наприклад, полі  $\alpha$ -олефіни тощо). Синтетичні оливи мають високий індекс в'язкості (150-170), температуру застигання нижчу за  $-65^{\circ}\text{C}$ . Відповідно, запуск двигунів за від'ємних температур при застосуванні синтетичних олив відбувається легше, ніж при використанні мінеральних. При запуску двигуна у момент початку руху гелікоптера синтетичні оливи швидше утворюють захисні плівки на поверхні деталей двигуна, що труться, і легше прокачуються по системі змащування [1].

Властивості синтетичних олив залежать від хімічної будови, тому це є основним критерієм їх класифікації:

- 1) вуглеводневі оливи (hydrocarbon oil, HC oil) на основі поліальфаолефінів, ізопарафінових вуглеводнів та алкілбензолу;
- 2) поліефірні оливи на основі:
  - ефірів двоосновних кислот і первинних спиртів (ізооктиловий ефір себацінової кислоти);
  - ефірів поліолів, поліфенілових ефірів;
  - полігліколевих ефірів (наприклад, поліалкіленгліколевий ефір);
  - ефірів фосфорної кислоти;
- 3) силіконові оливи;
- 4) фторвмісні ефірні оливи [1].

В'язкість синтетичних олив при температурах 250-300 °С, вища ніж у рівнов'язких їм при 100 °С мінеральних, вони мають кращу термічну стабільність, низьку випаровуваність та малу схильність до високотемпературних відкладень.

Основний недолік синтетичних олив – вони значно дорожчі мінеральних. Гумові та інші прокладки, втулки тощо не завжди можуть експлуатуватися в середовищі синтетичних олив (тобто течуть), так як останні мають високу хімічну активність базових компонентів.

Є ще один недолік – несумісність при змішуванні з мінеральними оливами. Але високі експлуатаційні властивості, збільшений терміну роботи у двигунах до заміни, низька витрата на угар і внаслідок цього менша загальна витрата оливи, роблять доцільним застосування синтетичних олив.

У напівсинтетичні та синтетичні оливи вводять ефективні антифрикційні присадки (модифікатори тертя), що сприяє зростанню терміну їх працездатності у зоні високих температур, покращує протизносні властивості [1].

### **Присадки до олив.**

Необхідний рівень експлуатаційних властивостей сучасних олив для газотурбінних двигунів гелікоптерів забезпечується використанням при виробництві високоякісних базових олив та ефективних присадок різної функціональної дії.

Деякі присадки впливають на фізичні властивості базових олив, інші виявляють хімічний ефект. На ринку найчастіше ми можемо побачити композиції присадок – пакети. Ці пакети суворо визначеного складу, призначенні для оливи конкретного призначення і класу якості.

За своєю експлуатаційною дією присадки умовно поділять на наступні типи: антиокислювальні, антикорозійні, миючо-диспергуючі (детергенти), присадки, що покращують змащувальні властивості олив – протизносні, протизадирні та антифрикційні, в'язкісні (загущуючі), антипінні [1].

Деякі присадки одночасно покращують декілька властивостей олив – їх називають багатофункціональними.

Виробники моторних олив виконують великий об'єм випробувань оптимізуючи склад оливи, що сертифікують для надання знаку відповідності класу API. Деколи для досягнення потрібних властивостей, використовують готові пакети присадок, що рекомендовані їх виробниками. Тому змішувати у двигунах оливи різних виробників або вводити в оливу додаткові присадки не рекомендується.

Розглянемо оливу, що використовується у гелікоптерах H 145 Airbus Helicopters[2].

Mobil Jet Oil 254 – це надзвичайно високоефективна синтетична олива для газотурбінних двигунів третього покоління, розроблена відповідно до вимог роботи газотурбінних двигунів, що використовуються у комерційних і військових літаках. Цей продукт виготовлений із спеціально підготовленої базової синтетичної оливи із складним ефіром та збагачений пакетом присадок. Ця олива має чудову термічну та окислювальну стабільність, що протистоїть руйнуванню та утворенню відкладень, зберігаючи фізичні характеристики, що вимагаються специфікаціями виробників та військових. Фізичні властивості Mobil Jet Oil 254 подібні до наявних на даний момент змащувальних матеріалів для газових турбін сучасного покоління. Ефективний робочий діапазон оливи становить від -40°C до 232°C (450°F).

### **Характеристики та переваги.**

Mobil Jet Oil 254 розроблено, щоб відповідати вимогам новітніх технологій авіаційних газових турбін, що працюють у широкому діапазоні важких умов експлуатації. У порівнянні з типовою оливою Mobil Jet Oil II олива Mobil Jet Oil 254 покращує на 50 % окисну

стабільність, тобто стійкість до смоловідкладень у системі змащування. Ці властивості були підтверджені різними лабораторними дослідженнями, включаючи: тест на стійкість до корозії та окислення, випробування на осадження Alcor, випробування високотемпературного підшипника Erdco, випробування Ryder Gear та випробування на тонкоплівкове окислення Mobil. Ретельно контрольована низькотемпературна в'язкість Mobil Jet Oil 254, а також її низька температура замерзання (нижче  $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), забезпечує хороший запуск та роботу двигуна при низьких температурах. Під час глибоких лабораторних випробувань і досліджень в польоті Mobil Jet Oil 254 також демонструє чудову стабільність оливи при температурах до  $232^{\circ}\text{C}$  ( $450\text{ }^{\circ}\text{F}$ ) протягом тривалого періоду. Швидкість випаровування при цих температурах досить низька, щоб запобігти надмірній втраті об'єму. Олива має чудову стійкість до піноутворення.

Основні характеристики та переваги оливи наведено в табл. 1.

Таблиця 1

#### Характеристики та переваги оливи Mobil Jet Oil 254

Характеристики	Переваги
Відмінна термічна та окислювальна стабільність.	Зменшує утворення вуглецевих і шламових відкладень. Зберігає ефективність двигуна і продовжує термін його роботи. Зменшує смолоутворення на 50 %.
Відмінний захист від зносу та корозії.	Подовжує термін служби ущільнення, шестерні та підшипників. Зменшує технічне обслуговування двигуна.
В'язкість і стабільність прокачування в широкому діапазоні температур.	Забезпечує ефективне змащування при високих робочих температурах.
Хімічно стабільна при високих робочих температурах.	Зменшує втрати на випаровування та зменшує витрату оливи.
Відмінна стійкість до піноутворення.	Зберігає міцність плівки в умовах експлуатації.
Хороша прокачуваність по системі при низьких температурах.	Дозволяє запуск і забезпечує ефективне змащування критичних компонентів при температурах до $-40\text{ }^{\circ}\text{F}$ .

Як показали результати досліджень олива Mobil Jet Oil 254 відповідає вимогам MIL-PRF-23699-HTS (табл. 2).

Таблиця 2

#### Фізико-хімічні властивості оливи Mobil Jet Oil 254

В'язкість кінематична при температурі $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , сСт, не менше	5.0
В'язкість кінематична при температурі $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , сСт, не більше	11.5
Температура спалаху, $^{\circ}\text{C}$ , не нижче	268.0
Температура замерзання, $^{\circ}\text{C}$ , не вище	-54.0
Лужне число, мг КОН/г, не менше	0.08

Mobil Jet Oil 254 рекомендовано для авіаційних газотурбінних двигунів турбореактивного, турбовентиляторного, турбогвинтового та турбовального (вертолітного) типів, що використовуються в комерційній і військовій сфері. Mobil Jet Oil 254 схвалено відповідно до класифікації високої термічної стабільності (HTS) військової специфікації США MIL-PRF-23699.

Встановлено, що синтетична олива Mobil Jet Oil 254 за фізико-хімічними та експлуатаційними показниками перевершує мінеральну оливу Mobil Jet Oil II.

Рекомендовано продовжити проведення досліджень зміни основних показників якості оливи Mobil Jet Oil 254 у процесі експлуатації гелікоптерів Airbus Helicopters H-145.

#### **Література**

- [1] Сергій Бойченко, Андрій Пушак, Петро Топільницький, Йосип Любінін, Казимир Лейда. Оливи. Моторні, турбінні, гідравлічні та трансмісійні: властивості та якість. Підручник «Центр учбової літератури», 2019. – 323 с.
- [2] Калмикова Н.Г., Єфименко В.В. Оливи та умови їх роботи в системі змащування гелікоптерів / X Ювілейна Міжн. наук.-практ. конф. «Хімія та сучасні технології», 23-24 листопада 2021р. тези доп.: – Дніпро, ДХТУ, Т.2. 2021. – С. 92-94.

# RESEARCH OF THE INFLUENCE OF OBTAINING CONDITIONS OF TOLUOL EXTRACT AND HUMIC SUBSTANCES FROM BROWN COALS ON THEIR YIELD AND QUALITY

*Alexander Bielov<sup>1</sup>, Denis Miroshnichenko<sup>2</sup>, Daria Bilets<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>PrAT «Tekhenerho», 79005, prosp. Shevchenka, 21, Lviv, Ukraine,  
e-mail: alexandriyaugol@ukr.net*

*<sup>2</sup>National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 61002, Kirpicheva Street 2,  
Kharkiv, Ukraine e-mail: dvmir79@gmail.com, dariabilets@gmail.com*

To date, a large number of researches by scientists from different countries [1] to determine the conditions for obtaining humic substances from different raw materials (peat, lignite, Leonardite, etc.) because the unique chemical properties of humic substances allows them to be used in various sectors of the national economy, such as agriculture, livestock, mining and chemical and can be used in medical practice.

The concept of «humic substances» (HS) has some uncertainty, as it has rather a collective meaning for dark-colored substances extracted by alkaline solutions from organogenic rocks, which are characterized by similar chemical properties and similarity of molecular structures. Humic substances, depending on the interaction with solvents can be divided into separate fractions: fulvic (FA), humic (HA), hymatomelanolic (GMA) acids and insoluble humic. «Bitumen A» can be singled out, which has the consumer name of either montan wax or lignite wax and is extracted from brown coal or peat with organic solvents under mild process conditions. «Bitumen A», according to many researchers, in contrast to organic humic substances, is a natural fossil plant, or preserved in brown coal resinous and waxy components of wetland and terrestrial ancient plants during past geological epochs. Montan wax is classified as a natural vegetable fossil wax. This result is based on the similarity of the quality of Montan wax with vegetable waxes, such as Carnauba (palm) and Candela.

In recent years, HS has been used not only as drugs, antidepressants and plant growth stimulants to save mineral fertilizers and restore soil fertility, but also as an additive in the production of copolymers, sorption materials for the extraction of heavy metal ions, etc. [2, 3]. Montan wax is also an interesting product with a wide range of useful properties, which allows its use in many industries [4].

Given the significant deposits of brown coal in Ukraine, their quality, consumer and technological properties [5, 6], as well as global and European trends to reduce coal consumption in the energy sector, the problem of non-fuel use of combustible minerals as raw materials for obtaining completely natural chemical compounds, namely humic acids and commercial montan wax, in our opinion is a very important task. Moreover, given that in Ukraine, in the past, Semenovskiy wax plant operated in the city of Olexandria, which was the second largest montan wax in Eurasia and the only one in the world due to the complexity of processing. Given the potential of brown coal mining as an additional new economic cluster, the resumption of mining and commercial use of brown coal can have a beneficial effect on the economy of the regions and the country as a whole. Therefore, the authors believe that the search for more efficient extraction of humic substances (acids) and montan wax from brown coal is an actual scientific and practical task.

The purpose of the research is to develop conditions for obtaining toluene extract and humus (humic) substances from brown coal in Ukraine, as well as to determine the indicators of their proximate and ultimate analysis, aromatic carbon content, and degrees of hydrogen unsaturation and molecular association of organic matter.

To determine the yield of toluene extract and humic acids used standardized methods [7], and 3 methods of obtaining toluene extract and humic acids were developed and experimentally investigated, which differed from the standardized weight of the sample, extraction conditions, volume and concentration of reagents, extraction procedure toluene extraction and humic acids.

According to the results of the research it is established that the use of methods for determining the yield of toluene extract and free humic acids according to the standard (option 0) allows to obtain from brown coal of Ukraine 14.86 % of toluene extract and 41.0 % of humic acids (from entbituminized brown coal). Toluene extract is characterized by the following quality indicators:  $W^a = 1.8\%$ ;  $A^d = 0.3\%$ ;  $C^d = 78.6\%$ ;  $H^d = 11.9\%$ ;  $N^d + S^d_t + O^d_d = 9.2\%$ . The obtained humic acids are characterized by the following quality indicators:  $W^a = 11.2\%$ ;  $A^d = 3.9\%$ ;  $C^d = 57.4\%$ ;  $H^d = 3.8\%$ ;  $N^d + S^d_t + O^d_d = 34.9\%$ . Milder extraction conditions (option 1) resulted in a decrease in toluene extract yield from 14.86 % to 5.32 %. At the same time, the increase in the amount and concentration of NaOH led to an increase in the yield of humic acids from 41.0 % to 51.7 % (from entbituminized brown coal). If the quality indicators of toluene extract have not changed, the quality indicators of humic acids have undergone some changes: the carbon content has fallen from 57.4 % to 51.8 %; the hydrogen content increased from 3.8 % to 4.5 %; the content of  $N^d + S^d_t + O^d_d$  increased from 34.9 % to 38.4 %. Determining the yield of free humic acids to determine the yield of toluene extract from brown coal (options 2 and 3) leads to the following. The yield of free humic acids is 47.39–48.32 % and the yield of toluene extract 1.79–5.28 % (from enthuminated brown coal), and the use of extraction apparatus significantly (almost 3 times) increases the yield of toluene extract due to optimization and intensification process. As for the quality indicators of humic acids, they are almost identical:  $C^d = 61.7–61.8\%$ ;  $H^d = 4.0–4.1\%$ ;  $N^d + S^d_t + O^d_d = 29.1–29.2\%$ . The quality indicators of toluene extract are also almost identical:  $C^d = 79.6–79.9\%$ ;  $H^d = 12.6–12.9\%$ ;  $N^d + S^d_t + O^d_d = 6.9–7.5\%$ .

In Fig. 1-6 shows histograms of the values of aromatic carbon content, the degree of hydrogen unsaturation and the degree of molecular association of toluene extracts and humic acids obtained by different research options.

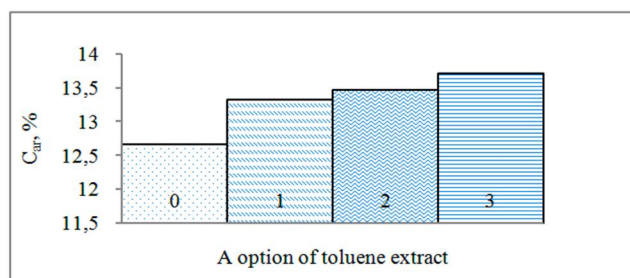


Fig. 1 The content of aromatic carbon in the test samples of the toluene extract

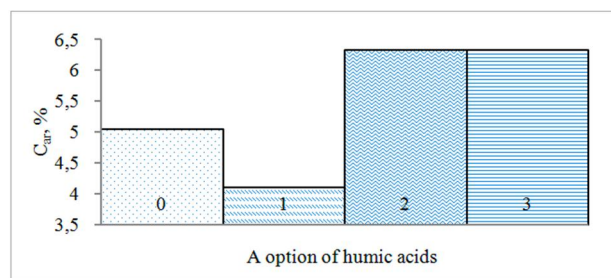


Fig. 2 The content of aromatic carbon in the test samples of humic acids

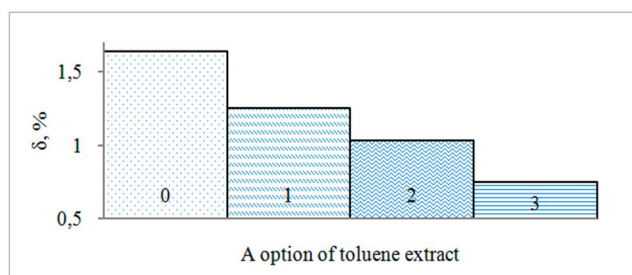


Fig. 3 The degree of hydrogen unsaturation in the test samples of toluene extracts

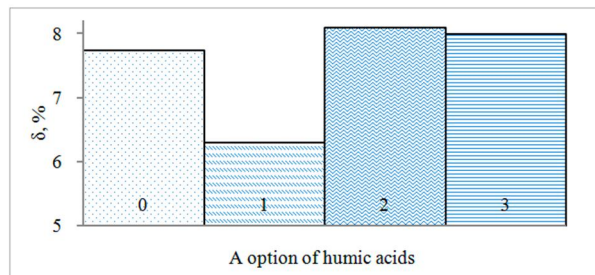


Fig. 4 The degree of hydrogen unsaturation in the test samples of humic acids



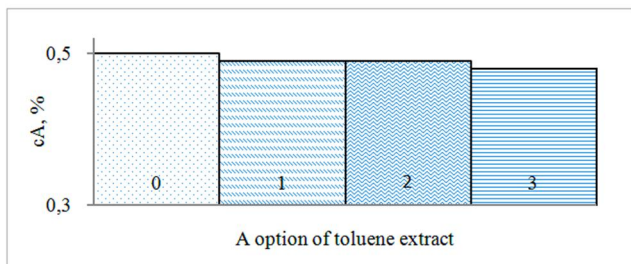


Fig. 5 The degree of molecular association in the test samples of toluene extracts

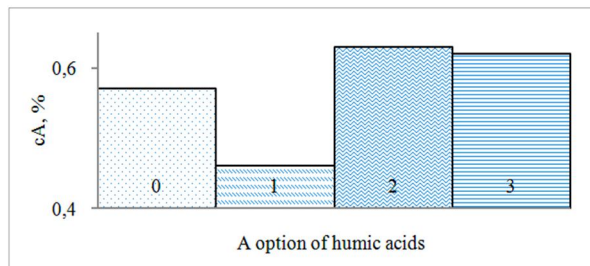


Fig. 6 The degree of molecular association in the test samples of humic acids

Analyzing the calculated values of aromatic carbon content, the degree of hydrogen unsaturation and the degree of molecular association of toluene extracts and humic substances (acids) obtained from different research options; the following conclusions can be drawn:

1. The use of research conditions according to option 0 allows obtaining toluene extract with a minimum content of aromatic carbon (12.67 %), option 3 allows to obtain toluene extract with a maximum content of aromatic carbon (13.72 %).

2. The use of research conditions according to option 1 allows obtaining humic substances (acids) with a minimum content of aromatic carbon (4.1 %), option 3 allows to obtain humic acids with a maximum content of aromatic carbon (6.33 %).

3. The use of research conditions according to option 3 allows obtaining toluene extract, characterized by the minimum value of the degree of unsaturation of hydrogen (0.75 %), option 0 allows obtaining toluene extract, characterized by the maximum value of the degree of unsaturation of hydrogen (1.64 %).

4. The use of research conditions according to option 1 allows to obtain humic substances (acids) characterized by the minimum value of the degree of unsaturation of hydrogen (6.3 %), option 2 allows to obtain toluene extract, characterized by the maximum value of the degree of unsaturation of hydrogen (8.09 %).

5. The use of research conditions according to option 3 allows to obtain toluene extract, characterized by the minimum value of the degree of molecular association (0.48 %), option 0 allows to obtain toluene extract, characterized by the maximum value of the degree of unsaturation of hydrogen (0.50 %).

6. The use of research conditions according to option 1 allows to obtain humic substances (acids), characterized by the minimum value of the degree of unsaturation of hydrogen (0.46 %), option 2 allows to obtain toluene extract, characterized by the maximum value of the degree of unsaturation of hydrogen (0.63 %).

### Conclusions

1. It is established that the change of conditions for obtaining toluene extract and humic acids from brown coal of Ukraine allows to significantly change their yield and indicators of proximate ( $W^a$ ,  $A^d$ ), ultimate ( $C^d$ ,  $H^d$ ,  $N^d$ ,  $S^d$ ,  $O^d$ ) analysis, aromatic carbon content ( $C_{ar}$ ), degrees of hydrogen unsaturation ( $\delta$ ) and molecular association ( $cA$ ) of organic mass. That is, depending on the extraction mode, it is possible to obtain humic substances with a high content of fractions of fulvic and humic acids or hmatomelanic acids.

2. The widespread definition that «Bitumen A», or Montan wax, is a product of the lipid microcomponents of brown coal raw materials and that remains unchanged over geological epochs is somewhat questionable. The obtained results of quantitative yield of brown coal components and quality indicators suggest that the nature of the origin of «Bitumen A» is somewhat more complex and montan wax is not only a residue of biochemically stable wax and

resin components of carbonaceous plants and/but may be fully or partially product of gelification of the original plant material

3. The obtained data can be used for the production of toluene extract and humic acids with specified yields and quality.

#### References

- [1] Madiha Javeed Ghani, Kalsoom Akhtar, Shazia Khalia, Nasrin Akhtar, Muhammad Afzal Ghauri. Characterization of humic acids produced from fungal liquefaction of low-grade Thar coal. *Process Biochemistry*. 2021. Vol. 107. P. 1–12.
- [2] Lebedev V., Miroshnichenko D., Zhang Xiaobin, Pyshyev S., Savchenko D. Technological Properties of Polymers Obtained from Humic Acids of Ukrainian Lignite. *Petroleum and Coal*. 2021. Vol. 63 (3). P. 646–54.
- [3] Narges Esfandiari, Rominder Suri, Erica R. McKenzie. (2022). Competitive sorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn from stormwater runoff by five low-cost sorbents; Effects of co-contaminants, humic acid, salinity and pH. *Journal of Hazardous Materials*. 423(Part A), 126938.
- [4] Процес одержання мінерально-гумінових твердих композитів. [Електроний ресурс]: монографія для студентів, які навчаються за напрямком «Машинобудування» спеціальність «Обладнання хімічних виробництв та підприємств будівельних матеріалів»/ НТУУ «КПІ»; уклад. Я.М. Корнієнко, А.Р. Степанюк. – Київ : НТУУ «КПІ», 2013. – 137 с.
- [5] Мінеральні ресурси України <https://minerals-ua.info/mapviewer/nemetali.php>
- [6] Сивий Мирослав. Географія мінеральних ресурсів України: монографія / Мирослав Сивий, Ігор Паранько, Євген Іванов. – Львів: Простір М, 2013. – 684 с.
- [7] Solid fuel. Methods for determination of humic acids yield, GOST 9517–94 (1996).

# ФІЗИЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ФАКТОРИ ВПЛИВУ НА ГРАНУЛОМЕТРИЧНИЙ СКЛАД ГОТОВОЇ ШИХТИ НА КОКСУВАННЯ

**В.В. Коваль<sup>1</sup>**

*Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХИН)», 61023 м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна, e-mail: kovalen79@gmail.com*

В умовах постійної зміни складу постачальників вугільної сировини, а також марочного та компонентного складів вугільних шихт необхідно проведення комплексних досліджень, результатом яких з'явилися б конкретні технічні рішення, спрямовані на коригування роботи подрібнюючого відділення залежно від властивостей вихідної сировини, які б дозволили стабілізувати, насамперед гранулометричний склад (<0,5 мм, 0-3 мм, > 6 мм) вугільної шихти на коксування, а також знизити витрати електроенергії на її підготовку.

У зв'язку з вищевикладеним у даній статті наведені результати досліджень щодо впливу певних фізичних (виходу летких речовин ( $V^{daf}$ ), суми пісних компонентів ( $\Sigma OK$ ), середнього показника відображення вітриніту ( $R_0$ ) та вмісту класу <0,5мм у вихідній сировині) та технологічних (кількості поданого на дроблення продукту та його вологисть) факторів на гранулометричний склад готової шихти.

Показано, що підвищення ступеня метаморфізму вугілля, виражене зниженням показника виходу летких речовин та зростанням показника відображення вітриніту, призводить до збільшення вмісту класу менше 0,5 мм. До аналогічного результату призводить також підвищення вмісту фюзенізованих компонентів.

Розроблені графічні та математичні залежності, дозволяють за результатами визначення у вугільних концентратах виходу летких речовин ( $V^{daf}$ ), суми пісних компонентів, ( $\Sigma OK$ ) та середнього показника відображення вітриніту ( $R_0$ ), з задовільною точністю прогнозувати відсотковий вміст у них класу <0,5мм.

Математично зазначені вище залежності виражені рівнянням (1):

$$<0,5_{ш.г.} = -1,1694 + 0,01527 \cdot \gamma + 3,1509 \cdot W_t^r + 0,08817 \cdot (<0,5_{ш.в.}), \quad (1)$$

де <0,5 ш. г. – вміст класу <0,5 мм у готовій шихті на вежу, %;  $W_t^r$  – робоча волога вихідної шихти, %; <0,5<sub>ш.в.</sub> – вміст класу <0,5 мм у вихідній шихті, %;  $\gamma$  – навантаження вугільної шихти на стрічку, т/годину.

Аналіз значень коефіцієнтів у рівнянні (1) дозволяє зробити висновок, що збільшення навантаження на стрічку з 300 до 500 т/год призводить до збільшення вмісту класу менше 0,5 мм у готовій шихті на ~3%; збільшення вмісту вологи з 8 до 10% – на 6,3%; збільшення вмісту класу менше 0,5 мм у вихідній шихті з 25 до 35% – на ~1%.

На рис. 1 наведено графічні, а у табл. 1 математичні залежності вмісту класу <0,5 мм у вугільних концентратах від показників виходу летких речовин ( $V^{daf}$ ), середнього показника відображення вітриніту ( $R_0$ ) та суми фюзенізованих компонентів ( $\Sigma OK$ ).

*Таблиця 1.*

**Математичні залежності та їх статистична оцінка**

№ рівня	Вигляд рівняння	Статистична оцінка	
		r	D, %
2	$<0,5 \text{ мм} = 0,0499(V^{daf})^2 - 3,7104 V^{daf} + 86,298$	0,95	90,36
3	$<0,5 \text{ мм} = 22,245 (R_0)^2 - 26,733 R_0 + 25,066$	0,87	76,51
4	$<0,5 \text{ мм} = 0,3067 \Sigma OK + 12,961$	0,81	66,23

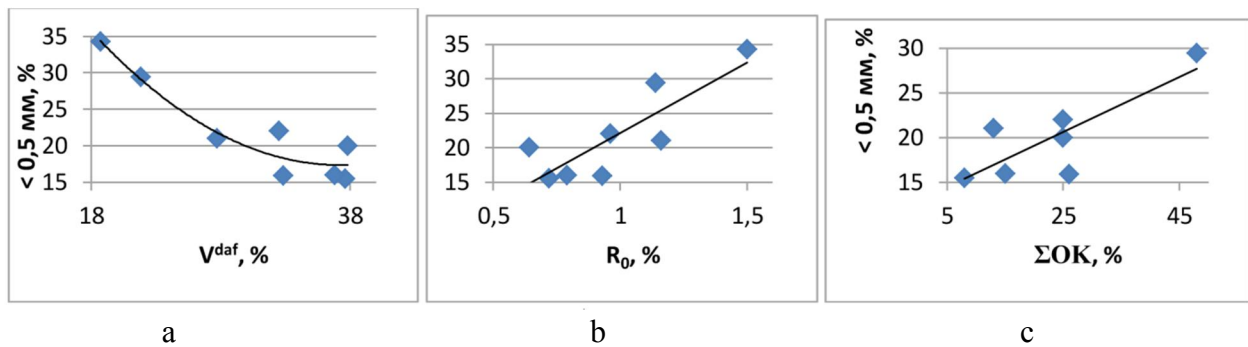


Рис.1 Графік залежності вмісту класу  $<0,5 \text{ мм}</math> у вугільних концентратах від  $V^{daf}$  (a),  $R_0$  (b) та від  $\Sigma OK$  (c)$

Отримані дані вказують на те, що збільшення навантаження на дробарку призводить до зростання як вмісту пилоподібних класів ( $<0,5 \text{ мм}</math>), так і загального помелу в цілому ( $<3,0 \text{ мм}</math>). Зроблено припущення, що при збільшенні навантаження на дробильний агрегат має додаткове взаємне стирання вугільних частинок за рахунок повнішого заповнення дробильної камери.$$

З метою вивчення впливу кількості поданого на дроблення матеріалу на вміст класу менше  $0,5 \text{ мм}</math> у подрібненій шихті була складена дослідна вугільна шихта, що відповідає промисловій [1-2]. (ПрАТ «ЗАПОРІЖКОКС») на момент проведення дослідження, наступного марочного складу: Г-5,1%; ГЖ-19,4%; Ж-24,0%; К-42%; ПС-9,5%.$

Далі зазначену шихту з різним навантаженням (від 225 до 375 т/год) піддавали подрібненню в лабораторній молотковій дробарці ДМУЛ-200, умовно моделюючи його подрібнення в промисловій дробарці ДМ 1500 x 1500.

Всього було проведено 5 випробувань (по 2 паралельні визначення в кожному) по дробленню вихідного матеріалу (шихти) з різним навантаженням на дробарку. Слід зазначити, що в промислових умовах в якості вихідного матеріалу може застосовуватись як вихідна шихта (схема ДШ), окремі компоненти чи групи компонентів шихти (схеми ДК, ГДК), або ж надгратний продукт (при використанні схеми з попереднім відсівом дрібних класів) [3-5].

У табл. 2 представлені результати гранулометричного аналізу п'яти усереднених варіантів проб після їх дроблення, а на рис. 2– графік залежності вмісту класу  $<0,5 \text{ мм}</math> у подрібненій пробі від навантаження на дробарку, кг/с. Як видно з наведених даних, вміст пилоподібних класів ( $<0,5 \text{ мм}</math>), так і загальний помел в цілому ( $<3,0 \text{ мм}</math>) зростає зі збільшенням навантаження на дробарку, що лише підтверджує отриману нами раніше залежність (рівняння 1). Відповідно зростатиме і вміст класів  $<0,5 \text{ мм}</math> та  $<3,0 \text{ мм}</math> у загальній пробі (об'єднаній з відсієюною раніше частиною підгратного продукту) при використанні схеми з попереднім відсівом дрібних класів [6]. Можна припустити, що при збільшенні навантаження на дробильний агрегат має додаткове взаємне стирання вугільних частинок за рахунок повнішого заповнення дробильної камери.$$$$$

Також нами було досліджено вплив вмісту вологи в шихті на вміст пилоподібних класів ( $<0,5 \text{ мм}</math>) та загальну величину помелу при її подрібненні в молотковій лабораторній дробарці. З цієї метою шихту вищезазначеного марочного складу піддавали аналогічно з попереднім випробуванням подрібненню в молотковій лабораторній ударній дробарці ДМУЛ-200 при незмінному навантаженні на стрічку 300 т/годину, умовно моделюючи її подрібнення в промисловій дробарці ДМ 1500 x 1500. Було проведено 5 випробувань по дробленню шихти зі вмістом робочої вологи в ній: 6%;8%;10%;12%;14%.$

Гранулометричний склад дослідних проб після дроблення

Варіант	Гранулометричний склад (мм), %											Середній діаметр часточок, мм
	>25	13–25	6–13	3–6	1–3	0,5–1,0	0,2–0,5	<6,0	<3,0	<0,5	<0,2	
Вихідна шихта	13,3	3,1	29,1	27,0	20,1	0,4	1,3	54,5	27,5	7,0	5,7	9,97
1	0	0	18,6	36,4	32	5,9	3,1	81,4	45,0	7,1	4,0	4,11
2	0	3,2	23,6	32,8	27,4	4,5	3	73,2	40,4	8,5	5,5	4,90
3	0	0,6	13,8	32,3	37,1	7,8	3,8	85,6	53,3	8,4	4,6	3,69
4	0	0	14,1	31,1	37,2	8,4	4,2	85,9	54,8	9,2	5,0	3,57
5	0	0	15,0	29,8	35,7	9,1	5,4	85,0	55,2	10,4	5,0	3,56

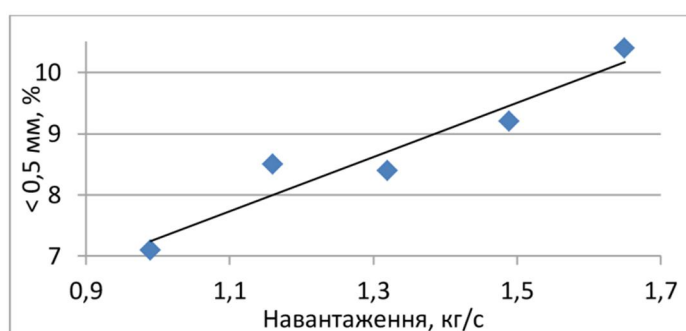


Рис. 2 Графік залежності вмісту класу &lt;0,5 мм від навантаження на дробарку, кг/с

У табл. 3 представлені результати гранулометричного аналізу п'яти варіантів проб після їх дроблення.

Таблиця 3.

Гранулометричний склад досліджених варіантів дослідних вугільних шихт

Варіант	Волога (W <sup>r</sup> ), %	Гранулометричний склад (мм), %								Середній діаметр часточок, мм
		6–13	3–6	1–3	0,5–1,0	0,2–0,5	<3,0	<0,5	<0,2	
Вихідна шихта	7,5	17,1	17,4	26,1	19,7	14,2	65,5	19,7	5,5	3,13
1	6	0	2,9	23,3	28,1	22,8	97,1	45,7	22,9	0,91
2	8	0,3	4,0	29,8	31,5	21,6	95,7	34,4	12,8	1,13
3	10	0	2,3	18,9	39,1	22,4	97,7	39,7	17,3	0,87
4	12	0,5	1,8	9,3	22,1	40,7	97,7	66,3	25,6	0,65
5	14	0	1,3	7,3	21,3	34,9	98,7	70,1	35,2	0,52

На рис. 3 наведено графічні, а в табл. 4 математичні залежності відповідно середнього діаметра вугільних зерен та вмісту класу <0,2 мм у подрібненій пробі від робочої вологи вугільної шихти, що подається на дроблення.

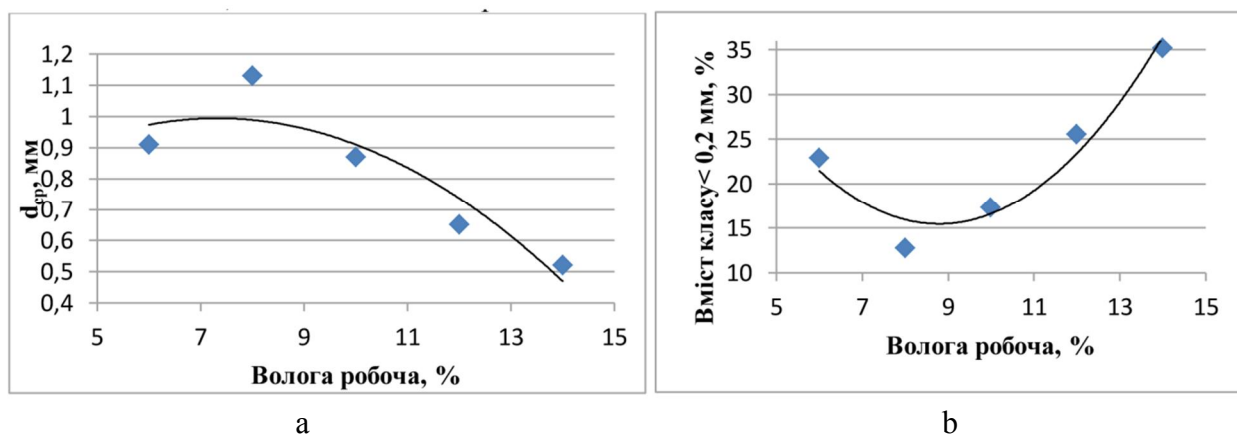


Рис. 3 Графік залежності  $d_{\text{ср}}$  (а) та вмісту класу  $< 0,2$  мм (б) від вологи

Як видно з наведених даних, зі збільшенням вологості вугільної шихти, що подається в дробарку, від 9% і більше, зростає помел дробленої шихти, вміст у ній класів  $<0,5$  мм і  $<0,2$  мм і, як наслідок, зменшується середній діаметр вугільних частинок [7]. Це на нашу думку в першу чергу пов'язане із «залипанням» надмірно вологої шихти в бункері дробарки, що тягне за собою зниження її пропускної здатності, і передрібнення, у тому числі і взаємне стирання вугільних часточок, що в ній знаходяться, за рахунок повнішого заповнення дробильної камери.

Однак, у діапазоні вологості шихти від 6 до 9 % спостерігається зниження у дробленій шихті вмісту класів  $<0,5$  мм та  $<0,2$  мм, та її загального помелу.

Таким чином, можемо спостерігати оптимальний діапазон від 7% до 9% вологості шихти, при якому досягається мінімальний вміст у подрібненій шихті класів  $<0,5$  мм та  $<0,2$  мм і не відбувається її переподрібнення. Це особливо добре помітно на наведеній графічній залежності 3b.

Таблиця 4.

**Математичні залежності середнього діаметра вугільних зерен, вмісту класу  $<3,0$  мм,  $<0,5$  мм та  $<0,2$  мм у подрібненій пробі від робочої вологи вугільної шихти, що подається на дроблення та їх статистична оцінка**

№ Рівня	Вид рівняння	Статистична оцінка	
		r	D, %
5	$d_{\text{ср}} = -0,0118 W^{r^2} + 0,1727 W^r + 0,3617$	0,92	84,19
6	$<3 \text{ мм} = 0,05 W^{r^2} - 0,74 W^r + 99,38$	0,82	67,33
7	$<0,5 \text{ мм} = 0,9196 W^{r^2} - 14,358 W^r + 95,497$	0,90	81,62
8	$<0,2 \text{ мм} = 0,7714 W^{r^2} - 13,559 W^r + 75,031$	0,97	93,60

За нашою думкою викладені результати лабораторних досліджень мають в умовах вугледігготовчого цеху надати основу в розробці/підборі оптимального навантаження на дроблення, що в свою чергу дозволить максимально знизити витрату електроенергії при мінімально можливій кількості класу менше 0,5 мм., що утворюється.

#### Література:

- [1] Попов Е.С. Сопоставительный анализ сырьевой базы и качества кокса предприятий Украины и России / Е.С. Попов, В.И. Гаврилюк, Е.Т. Ковалев, И.Д. Дроздник, Н.Б. Бидоленко // Углекимический журнал. – 2018. – №1. – С.3-9.

- [2] Ковалев Е.Т. Особенности формирования угольной сырьевой базы коксохимических предприятий Украины в современных условиях / Е.Т. Ковалев, И.Д. Дроздник, Ю.С. Кафтан // Углекимический журнал. – 2015. – №3. – С. 8-13.
- [3] Дроздник И. Д. Совершенствование схем подготовки углей в условиях межбассейновой сырьевой базы коксования / И.Д. Дроздник, Д.В. Мирошниченко, В.М. Ладыжинский, Ю.В. Бессчастный, Н.И. Топоркова // Углекимический журнал. – 2010. – №3-4. – С.17-24.
- [4] Дюканов А.Г. Разработка рациональной схемы подготовки шихт, состоящих из углей разных бассейнов / А.Г. Дюканов, Ю.В. Бессчастный, В.Н. Рубчевский, Ю.А. Чернышов, Ю.В. Ермак, А.В. Подлубный // Углекимический журнал. – 2007. – №1-2. – С. 9-13.
- [5] Мирошниченко Д.В. Размолоспособность углей. Сообщение 2. Бинарные угольные смеси / Д.В. Мирошниченко, В.В. Коваль, С.В. Фатенко, Ю.В. Николайчук // Кокс и химия. – 2020. – № 11. – С. 2-8.
- [6] Войтенко Б.И. Совершенствование схемы подготовки угольной шихты на ОАО «Запорожжкокс» / Б.И.Войтенко, Ю.А. Чернышов, Ю.В. Ермак, А.В. Подлубный, И.Д. Дроздник, Д.В. Мирошниченко, Ю.С. Кафтан, В.М. Ладыжинский, Ю.В. Бессчастный // Углекимический журнал. – 2009. – №1-2. – С.37-47.
- [7] Десна Н.А. Вплив вологості вугільної шихти на її насипну густину / Н.А. Десна, Д.В. Мірошниченко, І.В. Мірошниченко, В.І. Мещанін, В.В. Коваль // ВуглеХімічний журнал. – 2021. – № 1. – С. 10-1

# ВИВЧЕННЯ ЗМІНИ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАПІВСИНТЕТИЧНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ ПІД ЧАС ЇХ ВИКОРИСТАННЯ У БЕНЗИНОВИХ ДВЗ

*Роман Прокоп, Олег Гринишин, Тарас Червінський, Анастасія Пришляк*

*Національний університет «Львівська політехніка»,  
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу  
79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, chervinskijt@gmail.com*

На сьогоднішній день система цивільних автоперевезень є однією з найбільш складних й динамічних технічних систем перевезень, від надійного функціонування якої залежить стабільність майже усіх галузей промисловості держави. Проблема надійності бензинових двигунів автомобілів для цивільного перевезення залишається вкрай важливою у сфері технічної діяльності людини та актуальність її залишається надзвичайно високою через значне ускладнення технічних систем контролю за станом й стабільною роботою двигунів тощо.

Для забезпечення довготривалого і надійного використання трибологічних вузлів у ДВЗ необхідно використовувати напівсинтетичні, або ж синтетичні моторні оливи, які мають покращені експлуатаційні властивості та регулярно здійснювати їх заміну.

У роботі вивчено зміну експлуатаційних властивостей відпрацьованої напівсинтетичної моторної оливи (ВНМО) марки ELF Evolution 700 STI після її заміни у бензиновому двигуні автомобіля після пробігу 10 тис. км.

Для отриманої ВНМО було визначено значення в'язкостей за 50 та 100°C, співвідношення в'язкостей та індекс в'язкості, густину, зольність, коксівність, вміст води й механічних домішок, температури вспалаху у відкритому тиглі, кислотне та лужне числа. Отримані значення експлуатаційних показників ВНСО порівнювали із відповідними показниками нової оливи такої ж марки.

На основі отриманих результатів проведених досліджень було встановлено погіршення значень експлуатаційних показників ВНМО, що свідчить про її «старіння» під час її експлуатації у ДВЗ. Має місце збільшення значення коксівності, на відміну від інших показників, що пояснюється накопиченням продуктів окиснення, спрацьовування зольної присадки, потрапляння у працюючу оливу частинок продуктів зносу деталей й наявністю частинок сажі, що є продуктами неповного згорання палива.

Методом рентгено-флуоресцентного аналізу було встановлено значення вмісту у ВНМО окремих металів: заліза, хрому, міді, нікелю, молібдену, свинцю, тощо, які входять до складу певних деталей ДВЗ. Аналізуючи зміну концентрації конкретних хімічних елементів в моторній оливі встановлено, що значне накопичення металів у працюючій в двигуні оливі відбувається при пробігу автомобіля 8-10 тис. км., що вимагає вчасної її заміни на нову.

На основі отриманих результатів проведених ІЧ-спектроскопічних досліджень у складі ВНМО було виявлено та ідентифіковано кисневмісні продукти старіння оливи (спирти, альдегіди, кетони, етери, карбонові кислоти тощо), що утворюються внаслідок перебігу термо-деструктивних процесів вуглеводнів оливи під час її використання у ДВЗ.

Отримані значення зміни експлуатаційних властивостей ВНМО дозволяють правильно обрати технологію її очищення від забруднень та залучення у повторне використання в різних галузях народного господарства.



# ВИВЧЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ НАПІВСИНТЕТИЧНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ ДЛЯ БЕНЗИНОВИХ ДВИГУНІВ

***Роман Прокоп, Олег Гринишин, Тарас Червінський, Вікторія Кочубей***

*Національний університет «Львівська політехніка»,  
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу  
79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, chervinskijt@gmail.com*

На сьогоднішній день вітчизняний автомобільний ринок все більше наповнюється новими та вживаними автомобілями закордонних виробників країн ближнього зарубіжжя. Усі сучасні автомобілі закордонного виробництва вимагають використання виключно синтетичних змащувальних олиव, водночас старші за віком автомобілі, сільгосптехніка та автомобілі регулярних перевезень працюють на мінеральних або напівсинтетичних моторних оливах. У випадку використання синтетичних олив у двигунах вище зазначених автомобілів може призвести до руйнування ущільнюючих прокладок, сальників і в кінцевому випадку – до капітального ремонту двигуна.

Як відомо, для забезпечення надійної й тривалої роботи двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ) моторні оливи повинні забезпечувати надійне змащування й охолодження навантажених трибологічних вузлів тертя та очищати їх від залишків зношення деталей. В процесі експлуатації моторної оливи у ДВЗ вона зазнає термічних й хімічних перетворень у її вуглеводневому складі, що призводить до змін її експлуатаційних властивостей. Вона контактує із гарячими деталями ДВЗ, киснем повітря, зазнає каталітичну дію металів, обводнюється, розбавляється залишками незгорілого палива, накопичує у своїй товщі пил, продукти зношення деталей та розкладу присадок тощо.

Найбільш пагубний вплив на зміну експлуатаційних властивостей оливи має дія високих температур у ДВЗ при її контакті з гарячими деталями циліндро-поршневої групи тощо. За таких умов має місце утворення нагарів та лакових відкладів, що призводить до місцевого перегріву деталей ДВЗ, появи детонаційного згорання палива від некерованого самозаймання тощо. Водночас, втрати моторної оливи від термічного розкладу й згорання є найбільшими та неминучими. Саме тому, для визначення її термічної стійкості та значення втрати маси слід здійснити термо-дериватографічні дослідження до та після її експлуатації в бензиновому ДВЗ автомобіля цивільного користування.

У роботі вивчено термічну стабільність широкоживаної вихідної (свіжої) та відпрацьованої напівсинтетичної оливи (НПСО) марки ELF Evolution 700 STI для бензинових ДВЗ автомобілів. Дослідження термічної стійкості зразків олив і груп вуглеводнів, які входять до їх складу, здійснювали на дериватографі Q-1500D системи “Паулік-Паулік-Ердей” з реєстрацією аналітичного сигналу втрати маси та теплових ефектів за допомогою комп’ютерної програми. Зразки аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 10°C/хв. в атмосфері повітря. Еталонною речовиною був алюмінію оксид.

На основі отриманих результатів проведених досліджень, поданих у табл. 1, встановлено, що термічна стійкість нової і відпрацьованої оливи ELF Evolution 700 відрізняються між собою.

Як бачимо з табл. 1, процес термолізу зразка свіжої напівсинтетичної моторної оливи відбувається впродовж трьох стадій.

**Результати термічних досліджень зразків  
вихідної та відпрацьованої моторної оливи ELF Evolution 700**

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °C	Втрата маси, % мас.
Зразок 1 Свіжа олива ELF Evolution 700	I	164 – 269	3,58
	II	269 – 390	53,89
	III	390 – 550	19,33
Зразок 2 Відпрацьована ELF Evolution 700	I	20 – 164	1,70
	II	164 – 257	6,23
	III	257 – 380	74,91
	IV	380 – 550	17,18

У першій стадії процесу термолізу зразка свіжої НПСО, в інтервалі температур 164-269 °C, відбуваються початкові деструктивні та термоокисні процеси найменш термічно нестійких вуглеводневих компонентів зразка НПСО. Цей процес супроводжується незначною втратою маси зразка оливи (3,58%). Впродовж другої стадії процесу термолізу за 269-390 °C мають місце глибокі деструктивні та термоокисні процеси вуглеводневих компонентів зразка свіжої НПСО, які завершуються згоранням залишків після термічної деструкції. Втрата маси зразка НПСО становить 53,89%. Впродовж третьої стадії процесу термолізу за 390-500 °C відбувається згорання карбонізованого залишку зразка НПСО, яке відбувається з втратою маси зразка оливи 19,33%.

На відміну від зразка свіжої оливи ELF Evolution 700 STI, зразок відпрацьованої НПСО у низькотемпературному інтервалі від 20 до 164 °C впродовж першої стадії процесу термолізу відбувається втрата летких вуглеводневих компонентів, які утворились впродовж експлуатації НПСО у бензиновому ДВЗ, що підтверджується незначною втратою маси зразка оливи 1,70%.

Впродовж другої стадії процесу термолізу, в інтервалі від 164 до 257 °C у зразку відпрацьованої НПСО починають відбуватись деструктивні й термоокисні процеси. Вони супроводжуються втратою маси зразка НПСО 6,23%. Слід зазначити, що у зразку відпрацьованої оливи ELF Evolution 700 STI міститься більше вуглеводневих компонентів, здатних до термічного розкладу, порівняно із зразком свіжої оливи. Це підтверджується більш інтенсивною втратою маси зразка свіжої оливи.

Впродовж третьої стадії процесу термолізу, в інтервалі від 257 до 380 °C, у зразку відпрацьованої оливи мають місце активні деструктивні та термоокисні процеси, які завершуються згоранням залишків продуктів деструкції вуглеводневої частини. За 380-600 °C відбувається згорання залишків продуктів деструкції зразка НПСО ELF Evolution 700 STI. Слід відмітити, що зразок відпрацьованої оливи ELF Evolution 700 STI відзначається нижчою термічною стійкістю, порівнянні із зразком свіжої НПСО. Про це свідчить зміщення температури початку інтенсивної втрати маси зразка відпрацьованої оливи за 257 °C, порівняно із зразком свіжої оливи за 269 °C в зоні нижчих температур. В процесі термоокиснення і згорання зразок відпрацьованої НПСО більш інтенсивно втрачає масу (74,91%), порівняно із зразком свіжої НПСО (53,89%).

Вивчення термічної стійкості відпрацьованих оливи дозволяє правильно обрати технологію їх регенерації та повторного залучення у різних галузях промисловості.

# TREATING OF PETROLEUM PRODUCTS BY PROCESSING WITH NATURAL ADSORBENTS (FULLER EARTH)

*Benedito Figeira Caialo, Alona Tulska*

*“Kharkiv polytechnic institute”; Kharkiv, Ukraine; e-mail: joixben@outlook.com*

**Keywords:** petroleum, purification, mineral adsorbents

Fuller’s Earth is a natural material with a high absorption capacity, consisting mainly of attapulgite. Refers to the bleaching and purifying clay species. Fuller’s earth has wide range of usage in different spheres: cosmetics production, chemistry, industry. Mainly this material is widely used for oil purification.

**Origin.** Fuller’s earth (also called Montmorillonite or Bentonite) is represented by clays of montmorillonite composition or siliceous rocks (diatomite, trapezoid, flask). Montmorillonite is a typical product of aluminosilicate weathering. It is one of the main minerals in many soils, the main component of bentonite.

**Color.** White or gray, in the presence of impurities, brown, red, greenish, with a pink or gray-blue hue.

**Deposits.** USA (Florida, Virginia, Alabama, California), France (Montmorillon), Germany, Japan, and Hungary (Tokaj).

*Table 1*

**Chemical composition of Fuller’s Earth**

Component	Content, %
SiO <sub>2</sub>	53.42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.58
TiO <sub>2</sub>	0.52
CaO	1.29
MgO	9.18
Loss on ignition	9.42
Chemically free water	11.83

**Oil Treatment technologies.** Fuller’s Earth is used to stabilize gasoline (Gray process) to remove resin-forming substances and when cleaning lubricating oils for clarification. In the latter case, it competes with bauxite. Fuller’s earth is regenerated by burning at 538 h-649 ° C, but is sensitive to burning (sintering) and usually requires replacement after 5-15 regenerations.

Neutralization of highly viscous oils containing products of the reaction of sulfuric acid purification by aqueous alkali is almost impossible due to rapid emulsification, but it is easily accomplished by a contact method. Also used acid-activated bentonite or fine-grained fuller’s earth. These adsorbents are used in the form of a powder in the size from 100 to 200 mesh in an amount from 12 to 120 grams per liter. The adsorption capabilities of Fuller earth have been

successfully applied in CMM-R type of plants, which are used for the processing of electrical insulating, industrial and turbine oils.

**References:**

- [1] Test Method for Measurement of Turbidity in Mineral Insulating Oil of Petroleum Origin (Withdrawn 2012) ASTM International, West Conshohocken, PA, USA (2005)
- [2] Structural modification of regenerated fuller earth and its application in the adsorption of anionic and cationic dyes Beltran-Pérez, Oscar Dario et al. DYNA(2015),82(189):165
- [3] Application of petroleum-based oil in power transformer N. David, T. Michel (Eds.), Natural Gas Research Progress, Nova Science Publishers Inc, Hauppauge, NY, USA (2008), pp. 229-251
- [4] Mineral Insulating Oils in Electrical Equipment – Supervision and Maintenance Guidance (2013)

# ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКОВАНИХ БІТУМІВ З ВИСОКОВ'ЯЗКИХ І ВИСОКОСІРЧИСТИХ НАФТ УКРАЇНИ

*Тетяна Ярмола, Вікторія Романчук, Петро Топільницький*

*Національний університет «Львівська політехніка», кафедра хімічної технології  
переробки нафти і газу; 12, вул. Ст. Бандери. Львів, 79013, Україна, topoil@polynet.lviv.ua*

Визначено характеристики вихідних нафт та суміші нафт Яблунівського родовища Полтавської області України, для вибору подальших шляхів переробки. Встановлено, що нафти є важкими з високим вмістом сірки, не містять світлих дистилатів, мають високу густину та в'язкість. В статті розглядається можливість одержання дорожніх бітумів з високов'язкої нафти. В результаті розгонки суміші нафт одержано дистиляційний бітум, який відповідає вимогам на бітум дорожній 100/150. Щоб покращити довговічність та стійкість до старіння даного бітуму до нього вводили полімерний модифікатор. Дослідження показали, що додавання модифікатора в кількості 3 % є доцільним та підвищує експлуатаційні характеристики бітуму до марки БМВ 60/90.

**Ключові слова:** нафта високов'язка, бітум дистиляційний, модифікатор, синтетичний віск.

Дистиляційний бітум – це м'який легкоплавкий продукт, який отримують шляхом концентрування нафтових залишків шляхом їх перегонки у вакуумі в присутності водяної пари або інертного газу. Виробництво дистиляційного бітуму широко використовується на зарубіжній нафтопереробці для отримання тротуарного бітуму. Наприклад, Франція виробляє 85 % бітуму методом вакуумного концентрування, США – 50 %.<sup>1-4</sup>

Характерними ознаками дистиляційного бітуму на відміну від окисленого є відносно висока щільність, висока твердість і міцність на розрив, а також чутливість до перепадів температури. Крім того, виробництво дистильованого бітуму є однією з найбільш простих і економічних технологій.<sup>5</sup> Ще однією перевагою є екологічна безпека (на відміну від окисленого бітуму, який утворює окислювальні гази, які можуть бути забруднювачами).

В Україні зосереджено приблизно 2 % світових запасів важкої нафти, однак через складність відбору нафти, недостатнього видобутку таких нафт, практично відсутні публікації по їх дослідженню. Цілий ряд покладів важких нафт знайдено на нафтових і газоконденсатних родовищах Дніпровсько-Донецької западини. Як приклад можна навести одне з найбільших – Яблунівське газоконденсатне родовище, яке розташоване в Полтавській області на відстані 17 км від м. Лохвиця і знаходиться в північно-західній частині приосьової зони Дніпровсько-Донецької западини в межах південного схилу Жданівської депресії. Успішний досвід розробки цього родовища свідчить про доцільність «підключення» цього додаткового джерела вуглеводнів при видобутку нафти, газу і конденсату. На поточний час розвідані запаси нафти московських та башкирських відкладів Яблунівського родовища складають близько 50 млн т.<sup>6</sup>

Таким чином, метою даного дослідження було одержання та модифікація дистиляційного (залишкового) бітуму із суміші високов'язкої сирової нафти Яблунівського родовища (Полтавська область, Україна), а також дослідження його фізико-хімічних властивостей та продуктивності.

Для дослідження були змішані нафти з 4 свердловин Яблунівського родовища, по 25 % з кожної свердловини. Фізико-хімічні властивості вихідної нафти визначали за стандартними методами, описаними нами раніше.<sup>7</sup> Основні фізико-хімічні властивості та експлуатаційні характеристики зразка, отриманого при змішуванні нафт Яблунівського родовища, представлені в табл. 1.

Таблиця 1

## Фізико – хімічні властивості проби суміші нафти Яблунівського родовища

Властивість	Розмірність	Суміш нафт Яблунівського родовища
Колір	-	чорний
Коксивність	%,мас	6,9
Густина	кг/м <sup>3</sup>	965
Мас. частка води	% об.	4,2
Вміст сірки	% мас.	2,4
Вміст хлористих солей	мг/дм <sup>3</sup>	9600
Вміст сірчаноокислотних смол	% мас	16,9
Вміст асфальтенів	% мас	4,2
Температура застигання без розчинника	К	291
Температура застигання з розчинником	К	261
Кінематична в'язкість при 313 К	мм <sup>2</sup> /сек	254,2
Фракційний склад		
Википає до 473К	%	14,6
Википає до 633К		42,3

Характерною особливістю суміші нафт Яблунівського родовища є низький вміст світлих фракцій, що википають до 360 °С. Вихід залишку становить близько 57 % маси. Тому від ефективності переробки залишку в кінцевому результаті залежатиме вся економічна складова переробки Яблунівської нафти.

В результаті перегонки суміші нафт отримують залишок, який за попередніми оцінками може відповідати дистиляційному (залишковому) бітуму для покриття марки 100/150. Отже, визначено основні показники його якості, які наведені в табл. 2.

Таблиця 2

## Основні показники залишку на відповідність бітуму БД 100/150

Показник	Дистильований бітум, одержаний з суміші нафт Яблунівського	Вимоги до БД 100/150 відповідно до <sup>8</sup>
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, К	315	312-320
Глибина проникнення голки (пенетрація), при 298 К (0,1 мм)	128	100-150
Розтяжність, при 298 К (см)	157	-
Зчеплюваність з поверхнею щебеню, бал	2	-
Температура крихкості, К	255	≤ 258
Температура спалахнення, К	504	≥ 503
Зчеплюваність з поверхнею скла, %	18	-
Розчинність в органічному розчиннику, %	99,5	≥ 99.0
Індекс пенетрації	- 0,36	Від -1 до 0,7
Інтервал пластичності, К	54	-

З високосірчистої та високосмолистої суміші нафти Яблунівського родовища можна отримувати дистиляційний бітум, характеристики якого відповідають вимогам до бітуму БД 100/150.

Для покращення фізико-хімічних характеристик та властивостей старіння бітумів, отриманих із суміші нафти Яблунівського родовища, використано синтетичний восковий модифікатор у кількості 3 %. Синтетичний віск – це синтетичний твердий віск, який з 1997 року успішно використовується в усьому світі в будівництві асфальтових доріг. Процес проводили при температурі 453 К протягом 3 год. при постійному перемішуванні. Саме в цих умовах синтетичний віск повністю розчиняється в бітумі. Характеристики модифікованого бітуму 100/150 + 3 мас. % синтетичного воску наведено в табл. 3.

Таблиця 3

**Основні показники вихідного бітуму та бітуму модифікованого синтетичним воском**

Показник	100/150 + 3 % мас. синтетичного воску	Вимоги до БМВ 60/90 відповідно
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, К	348,5	> 331
Глибина проникнення голки (пенетрація), при 298 К (0,1 мм)	72	61–90
Розтяжність, при 298 К (см)	57,5	> 24
Зчеплюваність з поверхнею щебеню, бал	5	-
Температура крихкості, К	261	261 – 263
Температура спалахнення, К	505	-
Зчеплюваність з поверхнею скла, %	21	>20
Індекс пенетрації	2,51	-
Інтервал пластичності, К	88,5	-
Зміна властивостей після прогрівання:		
- зміна маси %мас.	0,27	-
— зміна температури розм'якшення, К	5,0	-
– залишкова пенетрація, %	62	-

Табл. 3 показує, що введення 3 мас. % синтетичного воску призводить до зміни фізико-хімічних властивостей бітуму і тепер воно відповідає стандартам, необхідним для бітуму марки БМВ 60/90.

**Література**

- [1] Europe Modified Bitumen Market – Growth, Trends, Covid-19 Impact, and Forecasts (2022 – 2027). Mordor Intelligence. <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/europe-modified-bitumen-market> (accessed Jan 12, 2022).
- [2] France Tops Eurobitume's European Bitumen Consumption Table. Asphalt Paving, Compaction & Testing. <http://rop1-wh-live.sgcddev.io/wh3/news/france-tops-eurobitumes-european-bitumen-consumption-table> (accessed Oct 19, 2021).
- [3] Asphalt Manufacturing Industry in the US – Market Research Report <https://www.ibisworld.com/united-states/market-research-reports/asphalt-manufacturing-industry/> (accessed Jan 12, 2022).
- [4] Bitumen Market Size, Share and Industry Analysis Report by Product (Paving, Oxidized, Cutback, Emulsion, Polymer Modified), By Application (Roadways, Waterproofing, Adhesives, Insulation), Regional Outlook, Application Potential, Competitive Market Share & Forecast, 2021 – 2027. Report ID: GMI1100, 2020 <https://www.gminsights.com/industry-analysis/bitumen-market> (accessed Oct 19, 2021).

- [5] Residual Asphalt Production. GlobeCore. <https://emulsion.globecore.com/residual-asphalt-production> (accessed Oct 21, 2021)
- [6] Topilnytskyy, P.; Romanchuk, V.; Yarmola, T.; Stebelska H. Study on Rheological Properties of Extra-Heavy Crude Oil from Fields of Ukraine. *Chem. Chem. Technol.*, 2020, *14* (3), 412–419. <https://doi.org/10.23939/chcht14.03.220>
- [7] Topilnytskyy, P.; Stebelska, H.; Romanchuk, V.; Yarmola, T. Technological Features of High-Sulfur Heavy Crude Oils Processing. *Chem. Chem. Technol.*, 2019, *13* (4), 503-509. <https://doi.org/10.23939/chcht13.04.503>
- [8] EN 12591. Bitumen and bituminous binders – Specifications for paving grade bitumens.
- [9] SOU 42.1-37641918-068:2017. Bitumy dorozhni viazki, modyfikovani dobavkamy na osnovi voskiv. Tekhnichni umovy (National Standards of Ukraine).



# ВИЗНАЧЕННЯ АНТИОКСИДАНТНОЇ ДІЇ ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН З БУРОГО ВУГІЛЛЯ

*Ірина Єфімова<sup>1</sup>, Ольга Смирнова<sup>1</sup>, Йосип Опейда<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка  
Україна, м. Київ, Харківське шосе, 50*

*<sup>2</sup>Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії  
ім. Л.М. Литвиненка Львівська обл., місто Львів, вул. Наукова, 3 А  
E-mail: anjuta.efimova@gmail.com*

Гумінові речовини є однією з найбільш хімічно активних частин бурого вугілля, торфу, ґрунтового гумусу, сланців та донних відкладень (сапропелів), що робить їх унікальними об'єктами для вирішення хімічних завдань різного плану [1]. Утворення гумінових речовин є другим за масштабністю після фотосинтезу процесом трансформації органічної речовини в природі, при цьому гумінові речовини є найбільш стійкою формою органічних сполук вуглецю поза живими організмами [2]. В даний час гумінові речовини визнані одним з перспективних напрямків «зеленої» хімії як доступне та дешеве джерело сировини для отримання хімічно важливих продуктів [3]. Висока біологічна активність гумінових речовин пов'язана з їх вираженою спорідненістю з біологічними мембранами, участю в іонному транспорті, впливом на активність ферментів та ін [4, 5]. У торфі і бурому вугіллі гуміновими речовинами представлена переважна частина їх органічної маси: у торфі до 60%, у бурому вугіллі до 20-60%, та у ґрунтах – до 20%. За хімічною природою гумінові речовини з різних природних джерел є поліоксіполікарбонowymi кислоти з елементним складом: 50-60% С, 4-6% Н, 25-40% О.

Однією із складових гумінових речовин є гумінові кислоти (ГК) – фракція, розчинна в лугах і нерозчинна в кислотах, гіматомеланові кислоти (ГмК), у свою чергу, є спирто-розчинною фракцією гумінових кислот. Гумінові та гіматомеланові кислоти – це природні сполуки, які є складною сумішшю органічних речовин з конденсованими ароматичними ядрами, що мають бічні ланцюги різного ступеня розгалуження. До складу макромолекул цих сполук входять різні гідрофільні функціональні групи: карбоксильні, гідроксильні, хіноїдні, аміногрупи [6]. Наявність цих функціональних груп у структурі макромолекул обумовлює біологічну активність гумінових кислот і передбачає їх здатність до антиоксидантної дії. Проте детальних досліджень цих властивостей гумінових речовин у літературі немає.

З метою вивчення дії гумінових речовин у процесах радикально-ланцюгового окиснення було спостережено окиснення кумолу у середовищі ДМСО в присутності ГК і ГмК. Для визначення характеру впливу ГК і ГмК на окиснення аскорбінової кислоти і коректного зіставлення з кінетичними параметрами окиснення кумолу, було досліджено систему, в якій кумол замінено на інертний до окиснення хлорбензол, при цьому збереглося співвідношення реагентів та розчинника. Доведено, що при додаванні до системи з кумолом 1,00 г/л ГмК спостерігається зниження швидкості окиснення кумолу, а при введенні такої кількості ГмК в систему з аскорбіновою кислотою зафіксовано збільшення швидкості поглинання кисню запропанованою системою. При використанні ГмК замість ГК виявлено аналогічну тенденцію. У табл. 1 представлені значення швидкості поглинання кисню системами з кумолом та аскорбіновою кислотою у присутності однакової кількості ГК та ГмК.

**Швидкість поглинання кисню  $W_{[O_2]}$  системами в присутності різних гумінових речовин.**

Гумінова речовина	$W_{[O_2]} \cdot 10^6$ , моль/(л·с)	
	АК	Ку
-	2,93	2,76
ГК	7,37	1,72
ГМК	4,95	1,90

[ГК] = [ГМК] = 1,00 г/л.

Присутність гумінових речовин зумовлено зниження швидкості поглинання кисню системою, що містить кумол у якості окислювальної речовини. Таким чином, ГК і ГМК є інгібіторами радикально-ланцюгового окиснення кумолу і тим самим виявляють антиоксидантні властивості. У той же час додавання ГМК і ГК до суміші, де окиснюється аскорбінова кислота, призводить до збільшення швидкості поглинання кисню. Отже, ГК та ГМК виявляють властивості, що прискорюють окиснення аскорбінової кислоти. Експериментально доведено, що за цих умов досліджувані гумінові речовини не окиснюються. Спостережувані ефекти посилюються зі збільшенням концентрації ГК та ГМК. Наявність кінетичного режиму протікання реакції може бути підтверджено отриманими лінійними анаморфозами залежності швидкості окиснення від концентрації ГК та ГМК.

Таким чином, вплив гумінових речовин на процес окиснення модельних субстратів продемонстровано залежністю швидкості окиснення кумолу та АК від концентрації ГК та ГМК у реакційній суміші. Доведено, що гумінові речовини виявляють вибіркові властивості, що уповільнює або прискорює процеси радикально-ланцюгового окиснення залежно від природи субстрату, який окиснюється.

**Література**

- [1] Аввакумова Н.П. Исследование антиоксидантных свойств гуминовых кислот пелоидов. / М.Н. Глубокова, Е.Е. Катунина // Известия Самарского научного центра. – 2013. – № 1. – С. 1160-1161.
- [2] Ингибиторы коррозии металла на основе гуминовых кислот торфа / Л.И. Гаврильчик, А.В. Быстрая, В.Л. Соловьев [и др.] // Торфяная промышленность. – 1991. – №8. – С.30-33.
- [3] Федько И.В. К вопросу об использовании биологически-активных гуминовых веществ в медицине / И.В. Федько, М.В. Гостищева, Р.Р. Исмадова // Химия растительного сырья. – 2005. – № 1. – С. 49-52.
- [4] Юдина Н.В. Параметры оценки биологической активности органического вещества сапропелей / Н.В. Юдина, С.И. Писарева, В.И. Пынченков, Ю.В. Лоскутова // Химия растительного сырья. – 1998. – №4. – С. 33–38.
- [5] Nenadis N. Use of Reference Compounds in Antioxidant Activity Assessment / N. Nenadis, O. Lazaridou, M.Z. Tsimidou // J. Agric. Food Chem. – 2007. – Vol.55. – P.5452-5460.
- [6] Mignone R.A. Modulation of Optical Properties of Dissolved Humic Substances by their Molecular Complexity / R.A. Mignone, M.V. Martin, F.E.M. Vieyra, V.I. Palazzi, B.L. de Mishima, D.O. Martire, C.D. Borsarelli // Photochem. Photobiol. – 2012. – Vol.88. – P.792-800.

# НАДСТІЙКІ КАТІОННІ БІТУМНІ ЕМУЛЬСІЙ – НОВИЙ ВИД ЕМУЛЬСІЙ ДЛЯ УКРАЇНИ

*Юрій Сідун<sup>1</sup>, Володимир Бідось<sup>1</sup>, Олексій Волліс<sup>1</sup>,  
Світлана Станчак<sup>2</sup>, Володимир Гунька<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Національний Університет «Львівська політехніка», 79013, Львів, вул. С. Бандери 12,  
Україна, e-mail: volodymyr.m.bidos@lpnu.ua

<sup>2</sup>Військовий коледж сержантського складу Національної академії сухопутних військ  
імені гетьмана Петра Сагайдачного

Закордоном і в Україні популярним матеріалом для дорожнього будівництва залишаються катіонні бітумні емульсії [1-5]. На сьогодні в Україні є чинними наступні технічні умови щодо бітумних емульсій: розроблений вітчизняними науковцями ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [6] та ДСТУ EN 13808:2020 [7] (прийнятий методом перекладу, ідентичний щодо EN 13808:2013 (версія en) «Bitumen and bituminous binders — Framework for specifying cationic bituminous emulsions» [8]). відповідно до [6] за змішуваності із сумішами зернових складів та індексом розпаду емульсії можна розподілити на види: швидкорозпадні, середньорозпадні та повільнорозпадні. В [7] та [8] наведені класи за характеристикою розпаду від 2 до 10 класу. З цих класів можна виділити так звані надстійкі (надстабільні) бітумні емульсії (з англійською *over stabilised emulsions* або), котрі не згадують в [7]. Надстійкі емульсії дають змогу протягом відносно довгого часу рівномірно змішуватись з мінеральними матеріалами і створювати з ними однорідні суміші вкриваючи зерна мінерального матеріалу. Такі емульсії знаходять своє використання для таких дорожніх технологій: холодний ресайклінг, технологій просочення, стабілізації та укріплення ґрунтів, холодних емульсійних складованих сумішей та інших. Визначальним фактором для створення таких емульсій є кількість та тип використаного емульгатора. Для виготовлення надстійких емульсій можна використовувати емульгатори для повільнорозпадних емульсій, але з їх більшим дозуванням в емульсії. Проте перспективнішим є застосування спеціальних емульгаторів (англійською *cationic super stable proven emulsifier*), що дозволить знизити кількість поверхнево-активної речовини (ПАР) в емульсії та відповідно і кислоти, яку, як правило, потребує емульгатор для реакції. Отже, за вірного добору емульгаторів та їх дозувань можна досягнути потрібних технічних, економічних та екологічних переваг для надстійких катіонних бітумних емульсій.

Можна виділити основні групи сучасних катіоноактивних емульгаторів в залежності від їхнього хімічного складу: моноаміни ( $[RN+H_2]Cl^-$ ), діаміни ( $[RN+H_2CH_2CH_2CH_2RN+H_3]Cl_2^-$ ), етоксіловані аміни  $(RN+H(C_2H_4O)_x(C_2H_4O)_yCl^-)$ , алкіламідоаміни ( $[RCONHCH_2CH_2N+H_2CH_2CH_2N+H_3]Cl_2^-$ ), – хлориди четвертинного амонію  $(RN+(CH_3)_3Cl^-)$ , поліаміни [10]. До основних катіонних емульгаторів, які виготовляли в нашій країні, відносились первинні аліфатичні аміни, катіоноактивна речовина БП-3, карбоксиаміни, катапін А, алкілтриметіламонійхлорид, алкілдиметилбензіламоній хлорид, ацетати та окисли амінів та інші ПАР [11-12]. Але жоден з них не є придатний для виготовлення надстійких катіонних емульсій. В попередніх дослідженнях було доведена ефективність застосування Redicote E-4875 NPF компанії Nouryon (Нідерланди) для надстійких емульсій в порівнянні із «повільнорозпадними» емульгаторами від цієї ж компанії [9]. Взагалі перелік «повільнорозпадних» емульгаторів для емульсій є доволі широким на відміну від ПАР для надстійких емульсій. В табл. 1 приведені

властивості емульгаторів для надстійких емульсій, що доступні в Україні. Для порівняння були приведено вже згадуваний емульгатор Redicote E-4875 NPF та інший емульгатор від цієї компанії Redicote E-4880 [13] та італійський емульгатор ProActive Q-2830 [14].

Таблиця 1

**Властивості емульгаторів для надстійких катіонних бітумних емульсій**

Властивості	Назва емульгаторів		
	Redicote E-4875 NPF	Redicote E-4880	ProActive Q-2830
Фізичний стан при 20 °С	Рідина		
Колір	Темна рідина		Безбарвний
Запах	Характерний		
Щільність, кг/м <sup>3</sup>	1070	1100	970
В'язкість при 20°С, мПа.с	120	97	80-100
Температура займання, °С	>100	>95	>125
Температура застигання, °С	<5	-8	<5
Дозування для бітумної емульсії, % мас.	0,8-2,0	1,0-1,5	1,2
Рівень рН водної фази бітумної емульсії	2,0-5,0	1,5-4,0	6,0-8,0

Примітка. В'язкість ProActive Q-2830 вказано при температурі 25°С

Щодо методів випробувань надстійких бітумних емульсій вони є ж такими самими, як для повільнорозпадних. Взагалі [7-8] говорять про те, що є три можливих методи визначення характеристики розпаду: методом мінерального наповнювача за ДСТУ EN 13075-1:2020 [15], із заповнювачем тонких фракцій за ДСТУ EN 13075-2:2020 [16], під час змішування з цементом за ДСТУ EN 12848:2020 [17]. Останні два методи якраз використовують для надстійких емульсій і в Україні є не поширеними, оскільки більшість виробничих та наукових лабораторій застосовують методики, що приведені в ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [6]: за змішуваності із сумішами зернових складів та індексом розпаду. Метод мінерального наповнювача та індексом розпаду є схожими і згідно європейських норм вони призначені для визначення розпаду швидко- та повільнорозпадних емульсій. Метод змішуваності із сумішами зернових складів включає в себе перемішування з мінеральними матеріалами пористого та щільного зернових складів. Недоліком цього методу є погана відтворюваність, адже в різних лабораторіях використовують різні за своїм мінералогічним складом матеріали для підбору пористого чи щільного зернового складу для випробувань.

Отож, надстійкі катіонні бітумні емульсії сьогодні є новим варіантом емульсій на теренах нашої держави, що вимагає використання специфічних емульгаторів для бітумних емульсій та впровадження в практику вірних методів досліджень для контролю показників розпаду емульсій.

**Література:**

- [1] Solodkyy S., Sidun Iu., Vollis O. . JCEEA, t. XXXV, z. 65 (3/18), 2018, 83-90
- [2] Sidun Iu., Solodkyy S., Vollis O., Gunka V., Pyryk R., Shits I. JTBP. 2020;1,1:88-93.
- [3] Dołżycki B., Jaskuła P., JTTE (English Edition), 6, 4, 2019, 311-323, ISSN 2095-7564.
- [4] Pérez I. & Rodríguez, L. & Val, Miguel. Road Materials and Pavement Design. 14. 221-238.
- [5] Liu Zh, & Huo J. & Wang Zh. Science and Engineering. 2020. 1-10.
- [6] Емульсії бітумні дорожні. Технічні умови ДСТУ Б В.2.7-129:2013 [Чинний від 2014-04-01]. – К.: Держстандарт України, 2014. – (Національний стандарт України).

- [7] Бітум та бітумні в'язучі. Структура технічних вимог до катіонних бітумних емульсій (EN 13808:2013, IDT) ДСТУ EN 13808:2020 [Чинний від 2021-07-01]. – К.: Держстандарт України, 2021. – (Національний стандарт України).
- [8] Bitumen and bituminous binders. Framework for specifying cationic bituminous emulsions EN 13808:2013 [Чинний від 2013-07-01]. – Deutsches Institut für Normung e. V., 2013. – (Міжнародний стандарт).
- [9] Волліс О., Сідун Ю. : ХНАДУ, 2017. 79. 62–65.
- [10] Whiteoak D. The Shell Bitumen Handbook. Surrey: Shell Bitumen UK. 1991. 336 с
- [11] Гамеляк І., Островерхий О. Автомобільні дороги і дорожнє будівництво, К.: НТУ. 2000. 60. 40-45.
- [12] Новаковська В. Я. –Дисертація на здобуття наукового ступеня к.т.н – ХНАДУ. МОН України, Харків, 2021.
- [13] <https://www.nouryon.com>
- [14] <https://aron.ua/proactive-q-2830/>
- [15] Бітум та бітумні в'язучі. Визначення характеристик розпаду. Частина 1. Визначення індексу розпаду катіонних бітумних емульсій методом мінерального наповнювача (EN 13075-1:2016, IDT), ДСТУ EN 13075-1:2020 [Чинний від 2021-02-01]. – К.: Держстандарт України, 2021. – (Національний стандарт України).
- [16] Бітум та бітумні в'язучі. Визначення характеристик розпаду. Частина 2. Визначення часу перемішування катіонних бітумних емульсій із заповнювачем тонких фракцій (EN 13075-2:2016, IDT), ДСТУ EN 13075-2:2020 [Чинний від 2021-02-01]. – К.: Держстандарт України, 2021. – (Національний стандарт України).
- [17] Бітум та бітумні в'язучі. Визначення стійкості бітумних емульсій під час змішування з цементом (EN 12848:2009, IDT), ДСТУ EN 12848:2020 [Чинний від 2020-12-01]. – К.: Держстандарт України, 2020. – (Національний стандарт України).

# ON THE PRODUCTION OF BIODIESEL FUEL FROM THE UKRAINIAN DOMESTIC FEEDSTOCK

***Serhii Konovalov, Stepan Zubenko, Lyubov Patrylak, Anjela Yakovenko***

*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Murmanska str. 1, 02094 Kyiv, Ukraine; konovalovserhiy@gmail.com*

Full-scale ongoing Russia's invasion in Ukraine has shaken the very foundations of the long-existing world order. Among many other aspects, it has a huge impact on the world energy market and raises the issues of accelerating the abandonment of fossil fuels utilization. As for the common liquid transport biofuels, such as bioethanol and biodiesel (BD), their significant role in the tomorrow world transport sector is questionable. The reason is the major part of them is produced from food-grade feedstock. Sharp decline of Ukrainian agricultural export threatens the rapid rise in world food prices, which may cause the famine in poorest world regions. This fact actualizes the well-known dilemma «food versus fuel». Such ethical constraints, together with the increasing of the feedstock prices will limit the wide expansion of biofuels in the world market. It is most likely, that the transport biofuels will not play significant role in the future world transfer towards the renewable energy. But local tendencies in Ukraine during the continuing war of attrition may be significantly different. As of today, the infrastructure of the main domestic petroleum refinery industrial capacities is destroyed. In the conditions of sea ports blockage or occupation, both agricultural export and import of the petroleum products can be carried out only through the limited sector of the western border. In such conditions, biofuels utilization may significantly support the fulfilling the inner-country demand in case of strong deficit. In such case, factor of the excess of the agricultural products, which can be utilized for the biofuels production here and now, may prevail the solely economic aspects of their high production cost. Let us mentioned, that Ukraine has wide network of the ethyl alcohol (EtOH) plants, which also can be used for the production of bioethanol. But there are no domestic industrial biodiesel production facilities, while diesel fuel makes a major part in the motor fuels consumption.

Biodiesel fuel is usually referred as fatty acids monoalkyl esters of lower monohydric alcohols, obtained from vegetable oils or animal fats via transesterification of their triglycerides. In practice, only methyl esters are widely produced and utilized as BD. Alkaline-catalyzed methanolysis is single common method, used for industrial production of BD. Local production of methyl esters needs the methanol import, which is mainly produced from the natural gas. The possible abandonment the Russian gas supply by Europe countries may provoke the rise in price and deficit of methyl alcohol, having wide variety of industrial applications. At any rate, using the raw materials of local origin in BD production is totally preferable. So, the alternative to the traditional transesterification with methanol is the carrying out the ethanol-based process.

Unlike the methanol-based process, alkaline ethanolysis, regardless of feedstock used, is more complicated process due to the forming the stable emulsions of reaction products [1]. The main reason is the better miscibility of the triglycerides and ethyl esters with ethyl alcohol, which contributes into the intensification of both transesterification and side alkaline hydrolysis (saponification) reactions. The latter results in the catalyst deactivation (transformation to soaps) and decrease of the esters yield. Formed soaps provides the stabilization of the products emulsion, preventing their self-separation with so-called glycerol layer formation. Reaction glycerol, unconverted glycerides, formed soaps, excess ethyl alcohol and catalyst residue remains in one

phase with ethyl esters. The downstream processing of such homogeneous mixture may be very complicated. In case of the majority of the listed impurities transfer into the glycerol layer composition, further purification of ester layer with fuel-grade esters obtaining is easier.

It is generally known, that alkaline hydrolysis reaction proceeds at presence of water. Thus, the described peculiarities make the efficiency of the alkaline ethanolysis very dependent on the water presence in reaction media. Besides participating in saponification, water is the product in the equilibrium reaction of hydroxide with ethanol, leading to ethoxide formation. Alkoxide anions is known to be the real catalyst during base-catalyzed transesterification. The higher the water concentration, the lower the alkoxide content and the target reaction rate. This means, from the technological point of view, that the any sources of water introducing into reaction media should be minimized. First of all, use of throughoutly dehydrated ethanol (no higher than 0.1- 0.2 % of H<sub>2</sub>O) is unalternable. Use of rectified ethyl alcohol isn't option in any case. Water is also formed during free fatty acids (FFA) neutralization with hydroxide catalyst (MOH). Even high-pure KOH may contain up to 10-15 % H<sub>2</sub>O. So, it is preferable to use corresponding alkoxides as catalysts. Besides the absence of water, their reaction with FFA, unlike the hydroxides, proceeds without H<sub>2</sub>O formation. Ethoxide-containing catalytic solution in ethyl alcohol can be easily produced from only ethyl alcohol (not necessarily dehydrated) and corresponding hydroxide via selective dehydration of ethanol-water azeotrope over molecular sieves [2]. Such ethoxide catalytic solution use provides the high efficiency of alkaline ethanolysis, even in case of wasted oil samples, containing up to 2.5 % FFA [3].

As for the recommended oil feedstock, the most common for Ukrainian agriculture vegetable oils should be used. These are first of all rapeseed and sunflower oils. Wasted frying oil, used in food preparation, is valuable feedstock both from the point of view sustainability criteria and due to its lower cost. But the availability of these feedstock in the war conditions is limited, since their main source are catering establishments and restaurant business.

Grounding on the many-years studies, which has been carried out in the catalytic synthesis department of V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry [2-7], here we propose the most general principal technological scheme of the ethanol-based biodiesel production (Fig. 1). This scheme is suitable for the processing of the various kinds of vegetable oils, including fresh and wasted ones. The scheme includes the block of the apparatus for the ethoxide catalytic solution preparation, consisting by electrically heated reactor 1, ethanol-water azeotrope drier 2 (filled with 3A molecular sieves) and water reflux condenser 3. Mechanical stirring reactors 4 are provided for carrying out alkaline ethanolysis reaction. No heating system is shown, as the reaction effectively proceed at a range of ambient temperature. They also play a role of settling tanks, where self-separation occurs. Two reactors are shown on the scheme, but their number may be larger. Acid-catalyzed esterification stage is carried out, if needed, in mechanical stirring reactor 6 with electric heating. The material of the reactor should be highly resistive to corrosion. For feeding the oil into the reactor and pumping of the liquid products in the different stages of the process, pumps 5 are introduced. Ester layer after settling in reactor 4 is directed to ethanol removal stage in vacuum column 5. Upper layer of crude esters after settling in the decanter 8 is directed to water washing stage in mechanical stirring reactor 9, followed by drying in vacuum column 10. Water washing may also be applied directly to the ester layer (without alcohol removal). Washed ethyl esters, if needed, is further directed to the final purification via vacuum distillation in distillation vacuum column 11. After the introduction of the additives (antioxidants, depressor additives if needed) in mechanical stirring reactor 12, the obtained product is finally fuel-grade biodiesel. It is worth emphasizing, that proposed scheme does not

include the stage of ethanol dehydration. It involves the use of the already dried alcohol. Commercially available bioethanol, being the dehydrated ethyl alcohol with minor amount of denaturizing organic admixtures, is recommended to use for ethanol-based biodiesel production.

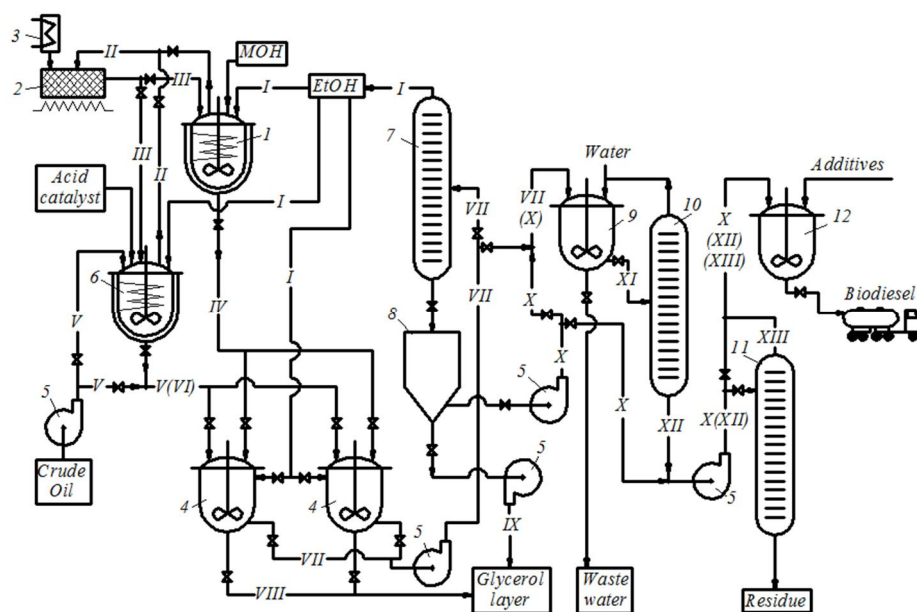


Fig. 1. General technological scheme of ethanol-based biodiesel production.

Apparatuses: 1 – Alkali solution preparation reactor; 2 – Alcohol drier; 3 – Reflux condensers; 4 – Transesterification reactor; 5 – Pump; 6 – Esterification reactor; 7 – Ethanol removal vacuum column; 8 – Decanter; 9 – Biodiesel washer; 10 – Drying vacuum column; 11 – Distillation vacuum column; 12 – Compounding reactor. Technological lines: I – Ethanol; II – Ethanol-Water azeotrope; III – Dried Ethanol; IV – Alkali catalyst solution; V – Crude Oil; VI – Esterified Oil; VII – Ester layer; VIII – Glycerol layer; IX – Bottom layer after separation; X – Upper layer after separation; XI – Washed esters; XII – Dried esters; XIII – Distilled esters.

The proposed scheme covers the wide variety of possible technological modes, applying for the processing of variety of oils of different origin and chemical composition. The mode of the main reaction(s) carrying out depends of FFA content in oil. For fresh high-quality oils with FFA content no higher than 1.5 % the recommended transesterification conditions are the following: alcohol-to-oil molar ratio ( $R_{AO}$ ) – 5.0-6.0 mol/mol (the higher the lower FFA content), catalyst-to-oil molar ratio ( $R_{CO}$ ) – 0.15-0.20 mol/mol (plus excess 0.03 mol/mol for each 1 % FFA in oil), ambient temperature (preferably 10-20 °C), 60 min. For oils with FFA content up to 2.5 %, in order to ensure proper phase separation, the lower alcohol excess ( $R_{AO} = 4.5-5.0$  mol/mol) and shorter reaction time (45 min) should be used. In case of higher FFA content pre-esterification stage, using soluble acid catalyst (concentrated sulfuric acid or *p*-toluenesulfonic acid), should be carried out at following conditions:  $R_{AO} = 6.0$  mol/mol,  $R_{CO} = 0.1$  mol/mol, 75-80 °C (reflux), 6-8 h. At the 2<sup>nd</sup> reaction stage (alkaline transesterification of esterified oil) ethanol should be added only in composition of the catalytic solution. Its amount should be about 0.15-0.20 mol/mol (relative to initial oil), which includes excess for acid catalyst neutralization. Transesterification stage should be carried out during 1 h at ambient temperature. Let us finally underline, that it is no necessity to maintain the certain temperature during alkaline ethanolysis. The most rational choice is to store the oil in underground storage reservoirs, which will provide its relatively narrow



temperature diapason (about 10-15 °C) regardless the season weather conditions. Downstream processing of crude esters, obtained from wasted frying or aged, partially polymerized oils, should necessarily include the vacuum distillation as final stage. This is the only technological method, which is able to provide the final biodiesel purification from the oligomers or polymers admixtures. Vacuum distillation may be applied for the upper layer after ethanol removal (without washing stage), or in certain cases even directly for ester layer. It is also possible to carry out distillation of washed esters (without ethanol removal) without drying stage. In case of fresh high-quality initial oils, biodiesel-grade ethyl esters may be obtained through the washing procedure followed by vacuum drying. Ethanol removal before washing in this case provides the ethanol recycle in technological process and decreases the waste washing water amount, also making it significantly purer. But it also results in the esters losses due to their transfer into bottom layer.

Proposed technological is quite complicated. Here we also propose the simplest possible scheme for the ethanol-based biodiesel production (Fig. 2). Since scheme involves the use of the hydroxide catalyst solution without special water removal, it is suitable only for the processing of the high-quality oils with FFA content no higher than 1.0 %. The scheme includes reactors with mechanical stirring for the catalytic solution preparation 1, for carrying out ethanolysis 2 and for biodiesel water washing 3. The reactor 2 also plays a role of settling tank, where self-separation of ethanolysis products occurs. Vacuum drying column 4 with vacuum pump 5 is provided for drying of washed biodiesel. It is principally possible to use the washed biodiesel without drying soon after production. But its prolonged storage is strongly unrecommended. In case of great necessity, when the proper purification can not to be carried out, even the ester layer after phase separation may be used as blending component. In such case, some «self-purification» may occur, when mixing of crude esters with diesel fuel due to the sediment formation. It should be removed via filtration of at least settling followed by decantation. It worth emphasizing, that not properly purified esters do not meet the biodiesel normative requirements.

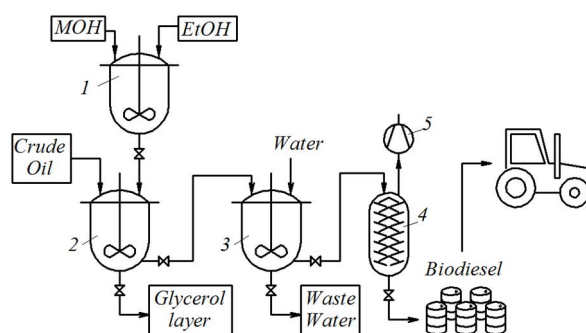


Fig. 2. Simplest technological scheme of the ethanol-based biodiesel production:  
1, 2, 3 – Mechanical stirring reactors; 4 – Drying vacuum column; 5 – Vacuum pump.

## References

- [1] Sanli H., Alptekin E., Canakci, M.: Waste. Biomass Valori., 2019, 10, 1889.
- [2] Зубенко С., Коновалов С., Патриляк Л.: Пат. України на винахід № 123473, 2021.
- [3] Konovalov S., Zubenko S., Patrylak L.: Proceedings of X International Scientific Technical Conference «Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry», Lviv, May 18-23, 2020, 273.
- [4] Патриляк Л., Кухар В., Патриляк К.: Пат. України на винахід № 88409, 2009.
- [5] Patrylak L., Patrylak K., Okhrimenko M.: Fuel, 2013, 113, 650.
- [6] Patrylak L., Patrylak K., Okhrimenko M.: Chem. Chem. Technol., 2015, 15(3), 383.
- [7] Konovalov S., Patrylak L., Zubenko S.: Chem. Chem. Technol., 2021, 15(1), 105.

# ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКОВАНИХ ФОРМАЛЬДЕГІДОМ ГУДРОНІВ ТА ДОРОЖНІ МАТЕРІАЛИ НА ЇХ ОСНОВІ

*Володимир Гунька, Михайло Братичак*

*Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, вул. Ст. Бандери, 12.  
volodymyr.m.hunka@lpnu.ua*

Сьогодні окиснення – це єдиний і практично безальтернативний спосіб хімічного перетворення гудрону в дорожній бітум. На даний час тільки ця технологія набула широкого промислового впровадження на нафтопереробних підприємствах. Проте окиснення гудрону володіє рядом недоліків, головним з яких є неможливість в багатьох випадках отримувати товарний бітум з необхідними експлуатаційними характеристиками. Як наслідок до окисненого бітуму необхідно додавати різного роду дорогі полімери, які покращують ті чи інші його якісні показники. Тоді процес виробництва необхідних бітумів перетворюється із одностадійного в двостадійний: окиснення гудрону та модифікування окисненого бітуму різними полімерами. В такому випадку переваги методу окиснення нівелюються, оскільки потрібно буде додатково будувати установки модифікування і використовувати високоякісні модифікатори.

Альтернативою процесу окиснення та модифікування полімерами може бути модифікування гудрону доволі дешевою низькомолекулярною органічною речовиною – формальдегідом. Важливим аспектом також є те, що запропонований метод можна здійснювати в діючих реакторах окиснення без їх переобладнання або з незначними конструктивними змінами.

Як сировину для експериментальних досліджень використовували гудрон (Г1) на відібраний на українському нафтопереробному заводі.

Умови одержання та фізико-механічні показники гудронів модифікованих формальдегідом (ГМФ) подані у табл. 1 та 2, відповідно.

*Таблиця 1*

**Умови одержання ГМФ**

Параметр	ГМФ-1	ГМФ-2	ГМФ-3	ГМФ-4
Сировина	Г1			
Витрата формаліну, кг/100кг сировини	1,0	1,9	3,0	3,2
Природа каталізатора	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			HCl
Витрата каталізатора, кг/100кг сировини	1.1	1.7	3.2	3.1
Температура, °С	110	105	110	100
Тривалість процесу, год	0,6	0,6	0,8	10

Зразки ГМФ-1 і ГМФ-4 порівнювали із вимогами, які висуваються до окисненого нафтового бітуму марки БНД 70/100, оскільки ця марка бітуму найбільше використовується у дорожньому будівництві. ГМФ-3 та ГМФ-4 порівнювали із бітумів модифікованих полімерами з марками БМПА 70/100-55 і БМПП 35/50-70, відповідно.

Аналізуючи результати подані у табл. 2, видно що вихідна сировина – гудрон (Г1) не відповідає вимогам, які висуваються до бітуму марки БНД 70/100. Гудрони модифіковані формальдегідом (ГМФ-1 і ГМФ-4) не відповідають вимогам, лише за показниками пенетра-

ція та дуктильність. Вище значення пенетрації за нормативні це є перевагою даних бітумів, а не недоліком. Це свідчить про високі пластичні властивості цих бітумів, тому такі бітуми будуть хорошою сировиною процесу їх модифікування традиційними товарними полімерами (наприклад, СБС, СІС та іншими).

Таблиця 2

**Фізико-механічні показники ГМФ**

Показник	Г1	ГМФ-1	ГМФ-4	Вимоги до БНД 70/100	ГМФ-2	Вимоги до БМПА 70/100-55	ГМФ-3	Вимоги до БМПП 35/50-70
Пенетрація за 25 °С, 0,1 мм	247	144	131	71/100	89	71/100	47	35/50
Температура розм'якшення, °С	39,0	48,0	47,4	45-51	59,0	≥55	83,4	≥70
Дуктильність за 25 °С, см	58,1	42	59	≥60	16	≥10	4	≥ 8
Температура крижкості за Фраасом, °С	-18	-17	-14	≤ -13	-15	-18/-14	-9	-16/-12
Індекс пенетрації	0,15	0,53	0,33	-2/1	1.14	–	2,74	–
Інтервал пластичності, °С	57	65,0	61,4	–	74,0	–	92,4	–
Зчеплення з поверхнею щебеню, балів	2,5	3,5	4,5	–	4,5	≥4,5	5,0	≥4,5

Бітуми ГМФ-3 і ГМФ-4 відповідають усім основним показникам, окрім еластичності, які висуваються до бітумів модифікованих полімерами, марок БМПА 70/100-55 і БМПП 35/50-70, відповідно. Варто також відмітити те, що ГМФ-3 і ГМФ-4 володіють значно вищими температурами розм'якшення за нормативні значення.

# ЩЕБЕНЕВО-МАСТИКОВИЙ АСФАЛЬТОБЕТОН З ВИКОРИСТАННЯМ ВІДХОДІВ ПАПЕРОВОГО ВИРОБНИЦТВА АКТИВОВАНИХ КИСЛИМ ГУДРОНОМ

*Юрій Сідун, Володимир Гідей, Володимир Гунька, Христина Соболю*

<sup>1</sup>*Національний Університет «Львівська політехніка», 79013*

*м. Львів, вул. С.Бандери 12, Україна, e-mail: gideivolodymyr@gmail.com*

Виготовлення якісних гарячих асфальтобетонних сумішей неможливе без використання ретельного підбраного тонкоподрібненого наповнювача фракції менше 0.063 (0.071) мм. Цей складник гарячих асфальтобетонів повинен виконувати наступні функції: завдяки наявності великої питомої поверхні (на частку наповнювача повинно припадати 90-95 % сумарної поверхні зерен, що входять до складу асфальтобетону) сприяти збільшенню числа контактів між структуроутворюючими компонентами суміші, заповнювати дрібні пори між крупнішими частинками суміші та переводити бітумне в'язуче із об'ємного стану в плівковий, утворюючи з ним асфальтове в'язуче – мастику. Найпоширенішим варіантом наповнювача у світі, який виконує описані функції є мінеральний порошок із осадових основних карбонатних порід (вапняки, доломіти, доломітизовані вапняки та їх різновиди).

Авторами в попередніх роботах [1-2] досліджений один з можливих варіантів мінерального порошку – відходи паперового виробництва (ВПП). Було доведено [1], що даний матеріал може повністю або частково замінити традиційний вапняковий мінеральний порошок (МП) для гарячого асфальтобетону. Внаслідок заміни 50 % мас. традиційного мінерального порошку на відходи паперового виробництва ми отримуємо матеріал, який не значно поступається за характеристиками асфальтобетону з використанням традиційного мінерального порошку без сторонніх включень. Відтак, постало завдання довести відходи паперового виробництва до кондиційного складу для повної заміни традиційного мінерального порошку в гарячому асфальтобетоні без погіршення, а можливо і з покращенням властивостей останнього. Для цього авторами запропоновано активувати відходи паперового виробництва.

Авторами була висунута гіпотеза, що за сумісного використання відходів паперового виробництва та кислого гудрону можна отримати якісний хімічно активований наповнювач в якого концентрація активних центрів може збільшуватись в середньому у 2.5 – 3 рази. Для перевірки ефективності запропонованого нового активованого наповнювача вирішили запроєктувати склад щебенево-мастикового асфальтобетону (ЩМА), адже склад цього матеріалу вимагає підвищеного вмісту наповнювача. Для порівняльних випробувань було обрано два наповнювачі для асфальтобетону: ВПВ ПАТ «Київський картонно-паперовий комбінат» та МП виробництва «Скала-Подільський спецкар'єр».

У первинному вигляді ВПВ складається з частинок розміром близько 10 мм. За допомогою кульового млина даний матеріал був розмішений до фракцій, наведених у табл. 1. Також у табл. 1 наведений гранулометричний склад товарного МП. Аналіз таблиці 1 показує те, що за своїм гранулометричним складом обидва наповнювача відповідають ДСТУ Б EN 13043:2013 [3]. Як активатор мінеральних порошоків використовували КГ, відібраний із озера накопичувача на території львівського полігону твердих побутових відходів (Грибовицьке сміттєзвалище, Україна). Орієнтовна кількість кислого гудрону у ставках накопичувача становить – 300 тис. тон. Початкова вологість відібраного кислого гудрону становила 47,4 мас %, а вміст механічних домішок – 3,6 мас %. Тому спочатку було проведено

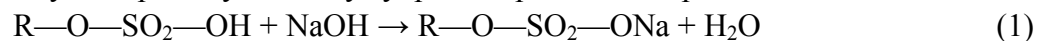
підготовку відібраної проби кислого гудрону для подальшого використання, а саме за температури 105 °С проведено сушіння проби до постійної маси та фільтрування за 105 °С для відділення механічних домішок.

Таблиця 1

**Гранулометричний склад ВПВ та МП**

Розмір сита, мм	Наповнювач, повні проходи, % мас.		
	ВПВ	МП	Вимоги ДСТУ Б EN 13043:2013 [3]
2	100	100	не менше 100
0.125	89.6	94.0	85-100
0.063	81.5	80.8	70-100

Нейтралізацію кислого гудрону проводили 40 % розчином гідроксиду натрію при перемішуванні і температурі 80 °С до досягнення нейтральної реакції (рН = 7). При нейтралізації відбуваються реакції нейтралізації органічних сульфокислот і залишків сульфатної кислоти у відібраному кислому гудроні за рівняннями реакції:



Після нейтралізації воду випаровували до досягнення постійної маси.

Відомо, що органічні сульфокислоти та їх солі, які присутні у великій кількості у кислому гудроні, є хорошими ПАР. Хімічну активацію проводили вихідним та нейтралізованим кислим гудроном у кількості – мас 5 % понад масу наповнювача. Вихідний та нейтралізований кислий гудрон додавали до наповнювача і гомогенізували в кульовому млині. Після суміщення кислого гудрона з наповнювачем дана активована суміш перемішувалась в кульовому млині протягом 10 хвилин за використання вихідного кислого гудрона та 20 хвилин за використання нейтралізованого кислого гудрону. Оскільки вихідний кислий гудрон містить у великій кількості сульфокислоти, а досліджуванні мінеральні порошки (ВПВ і МП) містять лужні компоненти (в основному CaO), тому ми вважаємо, що в процесі активації проходять хімічні реакції (нейтралізації) та відбувається хімічна активація.

В якості вихідного бітуму для ЩМА було використано бітум окиснений марки 70/100 ВАТ «Мозирський НПЗ», Білорусь, Гомельська обл., м. Мозир. Також для виробництва ЩМА використовували крупний заповнювач 4-8 мм і дрібний заповнювач 0-4 мм (гранітний кар'єр ВАТ «Полонський гірний комбінат», Україна). Для приготування також використано стабілізуючу целюлозну добавку Antrocel-G (Antrocel) у вигляді гранул оброблених бітумом у кількості 15 % мас. Вологість Antrocel-G становила 2% мас. Склад ЩМА підбирали для типу ЩМА-8 на не модифікованому бітумі 70/100 з використання неактивованих та активованих (вихідний та нейтралізований КГ) ВПВ та МП. Було підібрано універсальний склад для ЩМА-8 (табл. 2), який відрізнявся лише варіантом використаного наповнювача. Залишкова пористість для ЩМА-8 з різними варіантами наповнювача була в межах 1.0-3.0 % за об'ємом.

Приготування та дослідження ЩМА у вигляді циліндричних зразків відбувалось згідно з ДСТУ Б В.2.7-319:2016 [5].

Для встановлення впливу ВПВ та МП на фізико-механічні властивості ЩМА було підібрано 6 складів ЩМА-8 (табл. 3).

## Склад ЩМА-8

Назва матеріалу	Вміст матеріалу в ЩМА, % мас
Крупний заповнювач 4-8 мм	65
Дрібний заповнювач 0-4 мм	20
Наповнювач	15
Стабілізуюча добавка Antrocel-G	0.4
Бітум 70/100	7.0

Таблиця 3

## Основні фізико-механічні властивості ЩМА-8

№	Склад ЩМА -8	Середня густина, г/см <sup>3</sup>	Водонасичення, % за об'ємом	Міцність при стисненні, МПа, за температури	
				20°C	50°C
Наповнювач					
1	МП	2.33	1.8	5.1	1.1
2	ВПВ	2.33	2.3	5.2	1.2
Активованій наповнювач					
3	МП + вихідний КГ	2.33	1.5	5.4	1.1
4	ВПВ + нейтралізований КГ	2.32	2.0	4.1	0.9
5	ВПВ + вихідний КГ	2.33	1.1	5.3	1.2
6	ВПВ + нейтралізований КГ	2.32	2.1	3.2	0.9
Вимоги до ЩМА-8 (10) згідно з ДСТУ Б В.2.7-127:2015		-	Не більше 3,0	Не менше ніж	
				3.2	0.9

Аналіз табл. 3 вказує на те, що ВПВ можна використовувати для ЩМА-8 і в неактивованому вигляді спираючись на визначені показники та норми ДСТУ Б В.2.7-127:2015 [7]. Активація вихідним кислим гудроном МП та ВПВ покращує показники водонасичення (особливо у випадку ВПВ), що дає змогу стверджувати про покращення водостійкості ЩМА-8. При цьому показники міцності при стисненні не погіршуються, а за температури 20°C спостерігається незначне їх збільшення.

Використання нейтралізованого кислого гудрону для активація МП та ВПВ є не доцільним, адже спостерігається погіршення всіх досліджених властивостей ЩМА-8.

*Висновки:* в статті запропоновано новий варіант наповнювача – відходи паперового виробництва (ВПВ) та хімічного активатора для нього – кислого гудрону (КГ). Відходи паперового виробництва та кислий гудрон є відходами промисловості, тому їх використання вирішує не лише технічні питання, а і екологічні та питання утилізації відходів. Проведена хімічна активація відходів паперового виробництва та вапнякового мінерального порошку вихідним та нейтралізованим кислим гудроном. Досліджені фізико-механічні властивості шести серій зразків щебенево-мастикового асфальтобетону (ЩМА) з різними

варіантами наповнювачів та доведена ефективність використання відходів паперового виробництва активованих вихідним кислим гудроном.

**Література:**

- [1] Hidei, V., Sidun, I., Hunyak, O., Stanchak, S., & Bidos, V.: ЖТВП.2020; 2,2: 42-47.
- [2] Sobol, K., Solodkyu, S., Petrovska, N., Belov, S., Hunyak, O., & Hidei, V.: Chem. Chem. Technol., 2020, 14(4), 538-544.
- [3] Заповнювачі для бітумомінеральних сумішей і поверхневих обробок доріг, аеродромних покриттів та стоянок для автомобільного транспорту (EN 13043:2002, IDT), ДСТУ Б EN 13043:2013 [Чинний від 2014-10-01]. – К.: Держстандарт України, 2014. – (Національний стандарт України).
- [4] Bitumen and bituminous binders. Specifications for paving grade bitumens EN 12591.: – Deutsches Institut für Normung e. V., 2009. – (Міжнародний стандарт).
- [5] Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон дорожній та аеродромний. Методи випробувань ДСТУ Б В.2.7-319:2016 [Чинний від 2017-04-01]. – К.: Держстандарт України, 2017. – (Національний стандарт України).
- [6] Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон дорожній та аеродромний. Технічні умови. Зміна № 1 ДСТУ Б В.2.7-119:2011 [Чинний від 2014-10-01]. – К.: Держстандарт України, 2014. – (Національний стандарт України).
- [7] Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон щебенево-мастикові. Технічні умови ДСТУ Б В.2.7-127:2015 [Чинний від 2016-07-01]. – К.: Держстандарт України, 2016. – (Національний стандарт України).

# ПРОДУКТИ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ

## ORGANIC SYNTHESIS PRODUCTS

### УДОСКОНАЛЕННЯ ПРОМИСЛОВОГО МЕТОДУ ОДЕРЖАННЯ МЕТИЛАЦЕТАТУ

*Анастасія Чеботар, Володимир Дончак, Любов Ріпак, Ірина Садова*

*Національний університет «Львівська Політехніка», вул. С. Бандери 12, 79013 Львів,  
Україна; e-mail: vdonchak@i.ua*

Сьогодні метилацетат знаходить широке промислове застосування як компонент багатьох розчинників, у виробництві лакофарбових матеріалів, клеїв, багатьох синтетичних смол, шпаклівок, магнітних стрічок, автокосметики, естерів целюлози, полівінілацетату, поліметилметакрилату, при переробці рослинних і тваринних жирів, як екстрагент, для відокремлення хлориду літію від хлоридів інших лужних металів. Метилацетат є цінним компонентом для промислового синтезу. Методом карбонілування метилацетату на родієвому каталізаторі у промисловості отримують оцтовий ангідрид. Він використовується у харчовій промисловості в якості ароматизатора і екстрагента у процесі декофеїнізації чаю та кави. В якості ароматизатора і розчинника входить до складу ряду косметичних засобів. Більшість цих процесів потребують використання чистого метилацетату.

У промисловості високочистий метилацетат одержують за реакцією естерифікації метанолу ацетатною кислотою. Проведення реакції обтяжено рівноважними обмеженнями, а процес виділення метилацетату – утворенням азеотропів метилацетат/метанол (температура кипіння 54°C) та метилацетат/вода (температура кипіння 56,4°C). З огляду на близькість температур кипіння цих азеотропів, а також метилацетату (57,1 °C) та метанолу (64,7°C) стає зрозумілим, що виділення чистого метилацетату з реакційної маси є непростю задачею.

Традиційна схема розділення компонентів реакційної маси потребує вісьмох дистиляційних колон, одного рідинного екстрактора та одного відстійника для руйнування азеотропів, що утворюються у реакційній суміші. Цей процес вимагає великих капіталовкладень, суттєвих енерговитрат та значної кількості розчинників.



*Рис. 1. Залежність вмісту ацетатної кислоти у дистиляті від мольного співвідношення ацетатна кислота : метанол.*

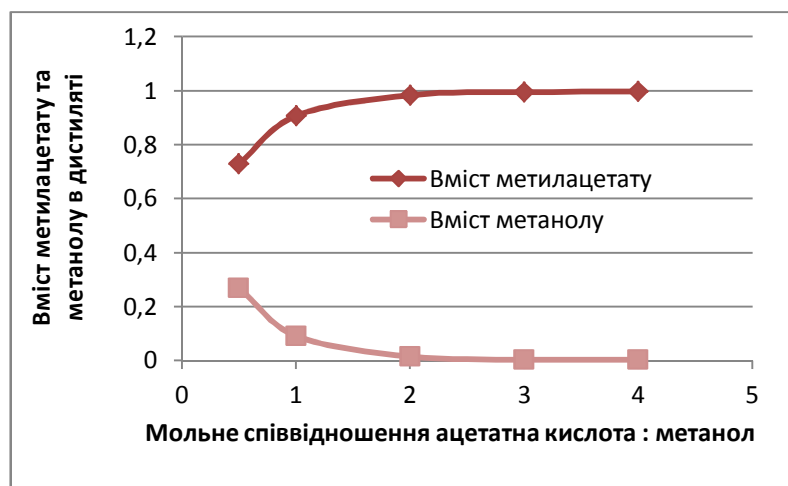


Нами досліджено закономірності процесу одержання метилацетату реакцією естерифікації з метою удосконалення процесу його виробництва та зниження собівартості. Ми пропонуємо одержувати метилацетат за реакцією естерифікації в апараті з ефективною ректифікаційною колоною. У реактор завантажують метанол, каталізатор – сульфатну кислоту та невелику кількість ацетатної кислоти, приблизно 1/3 від стехіометричного співвідношення. Решта ацетатної кислоти, що потрібна для проведення процесу, подається у верхню частину колони для руйнування вищезгаданих азеотропів.

На рис. 1 наведено криву залежності вмісту ацетатної кислоти у метилацетаті від загального мольного співвідношення ацетатна кислота : метанол. З цього рисунку видно, що збільшення вмісту ацетатної кислоти з одного до двох молів на один моль метанолу не призводить до суттєвого зростання її вмісту у продукті. Крім того, ацетатна кислота є найбільш висококиплячим компонентом реакційної маси і тому її вміст у товарному метилацетаті можна знизити використанням більш ефективної колони.

Що стосується конверсії метанолу, то вона мало залежить від вихідного співвідношення ацетатна кислота: метанол і практично не міняється в інтервалі цього співвідношення від 1 : 1 до 3 : 1, натомість вміст метанолу у дистиляті різко знижується при збільшенні співвідношення на користь ацетатної кислоти і досягає мінімуму за співвідношення 2 : 1 (рис. 2).

Рис. 2. Залежність вмісту метилацетату та метанолу у дистиляті від мольного співвідношення ацетатної кислоти та метанолу.



З результатів цих досліджень видно, що синтез метилацетату доцільно проводити при мольному співвідношенні ацетатна кислота : метанол як 2 : 1. Каталізатором реакції слугує сильна мінеральна кислота, переважно концентрована сульфатна кислота. Основна кількість ацетатної кислоти подається у ректифікаційну колону на рівні 2/3 її висоти.

У нижній частині колони дистиляції за рахунок введення ацетатної кислоти відбувається руйнування азеотропів, що сприяє відгону майже чистого метилацетату. Окрім того стало можливим проводити реакцію до високого ступеня конверсії метанолу.

Так, при використанні реактора з насадковою колоною висотою 80 см вихід метилацетату становить 83%, вміст метанолу у дистиляті 1,5%, а вміст оцтової кислоти не перевищує 0,17%.

# ВЗАЄМОДІЯ ОЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ ЕСТЕРІВ З ЕТАНОЛАМІНАМИ В ПРИСУТНОСТІ Н-КАТІОНІТУ

*Роман Данилюк, Степан Мельник, Юрій Мельник, Віктор Реутський*

*Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12  
roman.v.danyliuk@lpnu.ua*

Продукти взаємодії вищих жирних кислот або їх естерів з аміноспиртами використовують у виробництві поверхнево-активних речовин, інгібіторів корозії, антистатиків для текстильної промисловості та побутової хімії (esterquates) тощо. Їх одержують за різних температурних умов процесу із застосуванням найрізноманітніших каталізаторів або за їх відсутності.

Досліджено закономірності взаємодії олеїнової кислоти та етил-і бутилолеату з сумішшю ди- і триетаноламінів у присутності каталізатора – катіонообмінної смоли КУ-2-8 у Н-формі. Визначено вплив співвідношення реагентів і кількості каталізатора на конверсію кислоти чи естеру та селективність утворення і вихід продуктів.

Результати досліджень вказують на те, що, залежно від співвідношення реагентів чи кількості каталізатора, під час взаємодії олеїнової кислоти та етаноламінів домінує один із напрямків перетворень компонентів реакційної суміші. Зокрема, за умови високого надлишку діетаноламіну переважає реакція амонілізу (N-ацилювання) з утворенням гідроксиетилотдадек-9-енамідів. Селективність утворення іміно- та аміноетилотдадек-9-еноатів становить лише 17–20 %. Збільшення мольного надлишку олеїнової кислоти змінює співвідношення між інтенсивністю реакцій на користь естерифікації та зумовлює вищу (~61%) селективність утворення іміно- та аміноетилотдадек-9-еноатів.

Збільшення вмісту в реакційній суміші каталізатора – іонообмінної смоли у Н-формі з 3,1 до 13,6 мас. % мало впливає на селективність утворення продуктів амонілізу і естерифікації етаноламінів.

Основною реакцією, яка має місце при взаємодії естерів вищих карбонових кислот з етаноламінами є амоніліз естеру діетаноламіном. Реакція трансестерифікації естерів аміноспиртами відбувається з меншою швидкістю. Загалом досліджені реакційні суміші естерів і етаноламінів характеризуються нижчою інтенсивністю перетворення, ніж суміш олеїнової кислоти і етаноламінів.

Найвища конверсія етилолеату (71,8 %) досягається за 520 хв процесу за мольного співвідношення етилолеат : етаноламіни – 1,1 : 1 і вмісту каталізатора 0,9 мас. %. У реакції між бутилолеатом і етаноламінами найвищий ступінь перетворення естеру (56,3 %) досягається за 520 хв процесу за співвідношення бутилолеат : етаноламіни – 1,1 : 1 і вмісту каталізатора 1,0 мас. %.

Застосування іонообмінної смоли, крім достатньо високої швидкості перетворення реагентів, має перевагу в простоті відділення каталізатора від реакційної суміші фільтруванням чи декантуванням.

## **Література:**

- [1] Melnyk S., Danyliuk R., Melnyk Yu., Reutsky V. Chem. & Chem. Technol., 2018, 12 (1), 13.
- [2] Данилюк Р. В., Комарецька А. А., Мельник Ю. Р., Мельник С. Р. Наукові вісті Далівського університету, 2021, 21.

# DIELS-ALDER REACTION OF VINYLTRIETHOXSILANE TO STYRENE

**Omar Mukbaniani<sup>1,2</sup>**, **Tamara Tatrishvili<sup>1,2</sup>**, **Eliza Markarashvili<sup>1,2</sup>**,

**Levan Londaridze<sup>2</sup>**, **Zurab Pachulia<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Department of Macromolecular Chemistry, I. Chavchavadze Ave., 1, Tbilisi 0179, Georgia*

<sup>2</sup> *Institute of Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials, Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, University Street 13, Tbilisi 0186, Georgia*

<sup>3</sup> *Sokhumi State University, Faculty of Natural Sciences, Mathematics, Technologies and Pharmacy, 61 Politkovskaya street, 0186, Tbilisi*

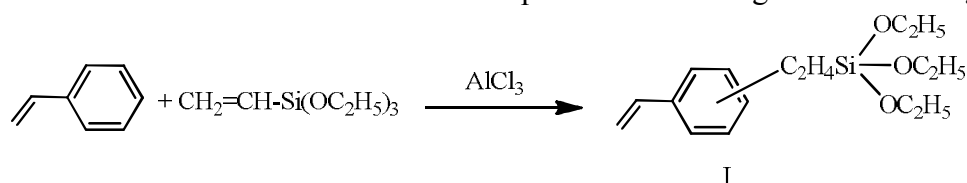
*Corresponding author's e-mail: tamar.tatrishvili@tsu.ge*

In recent years great interest in the development of new composites derived from thermoplastic polymer matrices reinforced with wood filler, because of their environmental and economic benefits [1,2]. Their renewability, biodegradability, low density, high stiffness, and relatively low price make them interesting<sup>3</sup>. Among these various thermoplastic matrices mainly used in the manufacture of plastic/wood composites was polystyrene [4], which is very popular because of its inapparency, fluidity, and good electrical insulating properties.

The first information about the functionalization of styrene with vinyl-containing silicon-organic compounds in the presence of Lewis acid ( $\text{FeCl}_3$  and  $\text{AlCl}_3$ ) in solution was reported by the authors [5]. It was shown that the yields of the Diels-Alder alkylation reaction of vinyltriethoxysilane with styrene in the presence of  $\text{AlCl}_3$  are higher than in the presence of  $\text{FeCl}_3$ .

The effort of the work is to investigate the Diels-Alder alkylation reaction of vinyltriethoxysilane with styrene and predict the direction of this reaction using the non-empirical density functional theory (DFT) [6]. Density functional theory (DFT) is widely applied to both molecules and materials, but well-known energetic delocalization and static correlation errors in practical exchange-correlation approximations limit quantitative accuracy [7-10].

Diels-Alder alkylation reaction of vinyltriethoxysilane with styrene at a 1:1 ratio of initial compounds in the presence of Lewis acid –  $\text{AlCl}_3$  has been investigated and corresponding addition products have been obtained. The reaction proceeds according to the following scheme:



*Scheme 1. Diels-Alder alkylation reaction of vinyltriethoxysilane with styrene*

The structure and composition of triethoxy(vinylphenethyl)silane were proved via determination of molecular masses, molecular refraction, FTIR,  $^1\text{H}$ , and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra data. Some physical-chemical characteristic of compound I is presented in Table 1.

The synthesized compound I is a viscous, transparent product well soluble in ordinary organic solvents

In the FTIR spectra of obtained compound I one can see the following absorption bands at 755, 776 for disubstituted benzene, 1166 (Si-O-C), 1270 (Si-C), 1406 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), and 2800-3100  $\text{cm}^{-1}$  (C-H). There are aromatic C=C stretch bands (for the carbon-carbon bonds in the aromatic ring) at about 1650  $\text{cm}^{-1}$ .

Some physical-chemical characteristics of compound I

#	Compound	T <sub>Boiling</sub> °C, P=10 mmHg	Yield, %	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	D <sub>4</sub> <sup>20</sup>	M*	M <sub>RD</sub> **
I		85-90	55	1,4340	0,8987	$\frac{294}{275}$	$\frac{84.9}{84.3}$

\*Molecular masses were determined via ebullioscopy method

\*\*Molecular refraction- In numerator calculated values, – denominator found values

In the <sup>1</sup>H NMR spectrum of compound I, (d-benzene, (ppm) we can see the following signal with chemical shifts at δ= 0.8-0.99 (2H, t – Si-CH<sub>2</sub>); 1.1 – 1.3 (9H, m – CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.2 – 2.3 (2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>); 3.4 – 3.6, 3.8 (2H, O –C H<sub>2</sub>); phenyl protons 6.9 – 7.2; 5.1, 5.2, 5.6 and 5.6 (2H, d – =CH<sub>2</sub>); 5.9 – 6.6 (m – =CH) See Fig. 1.

<sup>13</sup>C NMR (d-benzene), (ppm), δ: 18.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 17.5 (Si-CH<sub>2</sub>); 28.8 (O –C H<sub>2</sub>); 57.8 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>); 112.1 (=CH<sub>2</sub>); 125-128 (for phenyl carbon nuclear); 138 (=CH). <sup>13</sup>C NMR spectra is in accordance with <sup>1</sup>H NMR spectra of compound I.

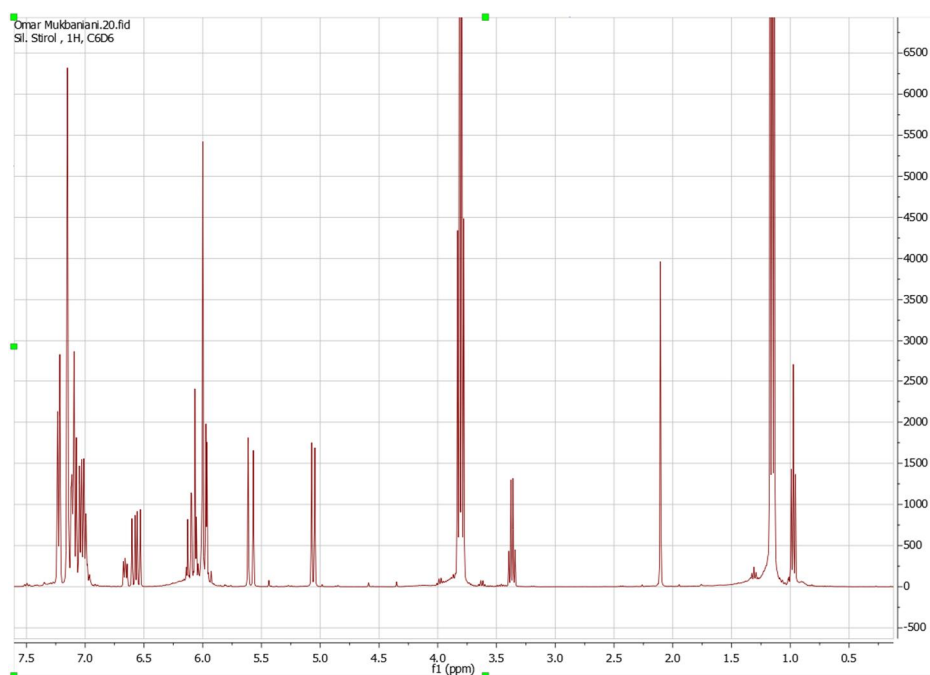


Fig. 1. <sup>1</sup>H NMR spectrum of compound I

According to the <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectrum of compound I it's evident, that the alkylation reaction proceeds according to both directions. However, assignment of NMR signals to para- or ortho-position is difficult, since these signals are overlaps. When studying the simulated NMR spectra of the compound I by Chem Bio Draw Ultra [11], Mestre Nova, and method prediction of <sup>1</sup>H NMR [12] spectra it was confirmed that these signals were overlaps.

For a detailed study of the direction of the Diels-Alder reaction, we studied quantum-chemical calculations, which were performed using the non-empirical density functional theory (DFT) [6]. For this calculation program, "Priroda-04" was used [9].

The initial and final states of all ortho-, meta- and para directions of the addition reaction were discussed. The dependence of the energy change ( $\Delta E$ ) of the systems on the distances between the atoms is given in Fig. 2, 3, and 4.

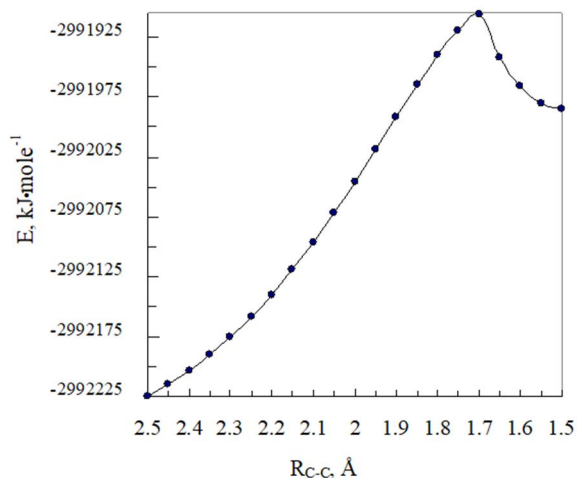


Fig. 2. Dependence of change system energies ( $\Delta E$ ) between carbon atoms  $C_1$ - $C_{17}$  distances ( $R_{C-C}$ ) in modal Diels-Alder alkylation reaction of vinylytiethoxysilane with styrene (Ortho-addition).

From fig. 2 one can see the activation energy  $\Delta E^* = 318.25$  kJ/mol, and the heat effect of reaction  $\Delta E = 239.75$  kJ/mol. As it is observed, the reaction is endothermic. In this case, the activation energy calculated for one reaction center is  $\Delta E^* = 318.25$  kJ/mol/4 = 79.56 kJ/mol, which means that the value obtained corresponds to the energy characteristic of the chemical reactions.

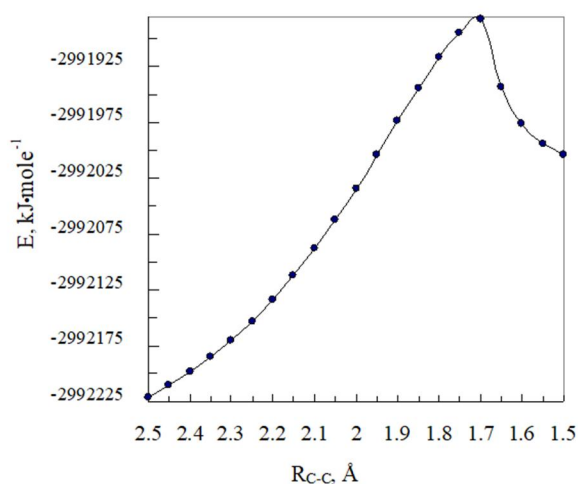


Fig. 3. Dependence of change system energies ( $\Delta E$ ), between carbon atoms  $C_2$ - $C_{17}$  distances ( $R_{C-C}$ ), in modal Diels-Alder alkylation reaction of vinylytiethoxysilane with styrene (Meta-addition).

The activation energy  $\Delta E^* = 338.76$  kJ/mol, and heat effect of reaction  $\Delta E = 216.67$  kJ/mol. As we can see, the reaction is endothermic. In this case, the activation energy calculated for one reaction center is  $\Delta E^* = 338.76$  kJ/mol/4 = 84.69 kJ/mol, which means that the value obtained corresponds to the energy characteristic of the chemical reactions.

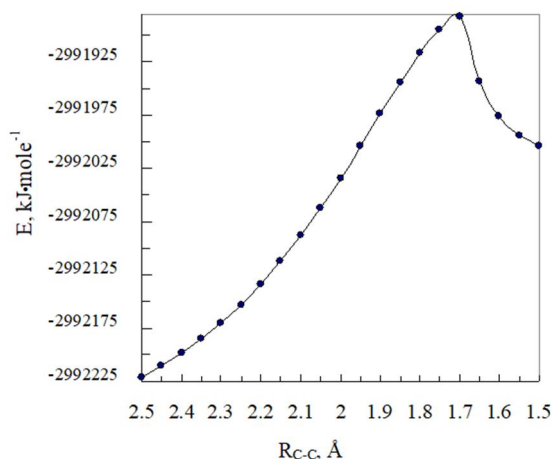


Fig. 4. Dependence of change system energies ( $\Delta E$ ) between carbon atoms  $C_3$ - $C_{17}$  distances ( $R_{C-C}$ ) in modal Diels-Alder alkylation reaction of vinyltiethoxysilane with styrene (Para-addition).

The activation energy  $\Delta E^* = 330.51$  kJ/mol, and heat effect of reaction  $\Delta E = 256.10$  kJ/mol. As we can see, the reaction is endothermic. According to the values of the activation energy, it is energetically most convenient to join in the ortho-state.

However, the quantum-chemical approach makes use of the three-dimensional molecular structure, whereas the prediction method does not take stereochemistry into account. Also, the latter method only works satisfactorily if a similar structure is found in the database [11]. So, during this alkylation reaction, the mixture of ortho- and para-addition isomers is obtained.

**Acknowledgments** The financial support of the Georgian National Science Foundation (Grant # FR-19-795) is gratefully acknowledged.

#### References:

- [1] Ichazo M.N., Albano C., Gonzalez J., Perera R., Candal M.V.: *Compos. Struct.* 2001, 54(2-3): 207. [https://doi.org/10.1016/S0263-8223\(01\)00089-7](https://doi.org/10.1016/S0263-8223(01)00089-7).
- [2] Seung-Hwan L., Tsutomu O. J.: *Appl. Polym. Sci.*, 2003, 90,1900. <https://doi.org/10.1002/app.12864>.
- [3] Torres F.G., Cubillas M.L. *Polymer Testing*, 2005, 24(6), 694. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.05.004>.
- [4] Arrakhiz F.Z., Elachaby M., Bouhfid R., Vaudreuil S., Essassi M., Quaiss A. *Mater. Des.* 2012, 35, 318. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2011.09.023>.
- [5] G. Titvinidze, T. Tatrishvili, O. Mukbaniani.: Abstracts of Communications of International Conference Enikolopov's Readings, Erevan, Armenia, 4-7 October, 2006, p. 74.
- [6] Laikov D.N., Ustynyuk Yu. A.: *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2005, 54, 820.
- [7] Zhao Y., Truhlar D.G.: *J. Chem. Theory Comput.* 2011, 7(3), 669.
- [8] Wałęsa R., Kupka T., Broda M.A.: *Struct. Chem.* 2015, 26, 1083.
- [9] Kieron Burke: *J. Chem. Phys.*, 2012, 136, 150901-150909.
- [10] Burkhard Kirste: *Chem. Sci. J.* 2016, 7(2)
- [11] ChemBioDraw Ultra 12. <https://www.perkinelmer.com/>
- [12] <https://www.nmrdb.org/13c/index.shtml?v=v2.121.0>

# SURFACE ACTIVE ALKANOLAMIDES OF FATTY ACIDS PRODUCED FROM WASTE FOOD OILS

*Larysa Bodachivska, Oleksii Papeikin, Iryna Venger*

*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 1, Murmanska str., 02094 Kyiv, Ukraine; bodach@ukr.net*

This work conducts a technical analysis some of the oily byproducts to determine the potential feedstock for the synthesis of non-food-competitive surfactants (bioFAA) and surfactant-based systems. It defines the waste food oils as low-value streams, appropriately suited for chemical valorisation. To this end, exploration of surface active alkanolamides of fatty acids produced from waste food oils would be the key for the targeted using in technical systems [1-5].

**Materials.** Waste food oils (WFO) consists of phospholipids (14 – 18 %) and oil (triacylglycerides) (78 – 82 %) with residual moisture content (1 – 2 %) and ester non-soluble substances (1 – 2 %). These materials comprise triacylglycerides with saturated (palmitic, stearic) and unsaturated (oleic, linolic, linoleic, gadoleic, erucic) fatty acid chains, along with phospholipids, such as phosphatidylcholine, phosphatidylethanolamine, phosphatidylserine, phosphatidylinositol, and phosphatidic acids.

**Analytical methods.** IR spectra were recorded on the IR-spectrometer Shimadzu IRAffinity-1Sn with ATR-console Speacac GS 10801-B. NMR-spectroscopy  $^1\text{H}$  were recorded in dimethylsulfoxide (DMSO-*d*6) with internal standar tetramethylsilane on a Bruker AVANCE DRX-500. Colloid-chemical studies were performed by well-known methods, in particular the surface tension of surfactant solutions at the interface with air, the method of separation of the plate (Wilhelmi method). Differential thermal analysis (DTA), differential thermogravimetry (DTG), and thermal gravimetry (TG) were performed employing Derivatograph Q-1500D in a temperature range 20–500°C and heating rate 10 °C·min<sup>-1</sup>.

**Synthesis of biobased surfactants.** The synthesis of bioFAA was conducted employing base-catalysed amidation of WFO by amines of different basicity. The syntheses were conducted by reactions of known (mol) amounts of WFO and alkanolamines under the action of calcium hydroxide catalyst (1 : 3 : 0,4) as described in the works [1-3].

Surface active fatty acid alkanolamides produced from waste food oils are lubricant-like substances of brown color with a melting point of 52–63 °C with improved solubility in organic non-polar solvents.

**Results and Discussion.** Phospholipids are some of the best known natural self assembly surfactants. They are distributed in nature and are the main structural components of the lipid matrix of biological membranes. Research has accumulated extensive material on their structural organization in synthesiz environments. These are monomolecular layers, bimolecular films, vesicles, liquid crystals, organogels, emulsions, microemulsions. The main factors of self assembly phospholipids are the presence of two parts of different polarity, namely the non-polar component is represented by chains of hydrocarbon and polar component are the remnants of glycerol, acid of phosphoric, choline or colamine.

The critical concentration of micelle formation and there is minimum surface tension of bioFAA are 35-36 mN/m at T = 30 °C. The critical concentration of micelle formation and there is minimum surface tension of waste food oils are 42-43 mN/m at T = 30 °C. As the temperature increases, the surface tension of bioFAA decreases to 33-34 mN/m at T = 60 °C, because the solubility of the phases increases, thermal motion increases, the intermolecular distance increases and the forces of attraction of phosphatide molecules decrease.

The results NMR  $^1\text{H}$  analysis are consistent with IR analysis. The spectr NMR  $^1\text{H}$  analysis identified the formation of bioFAA (Fig. 1).

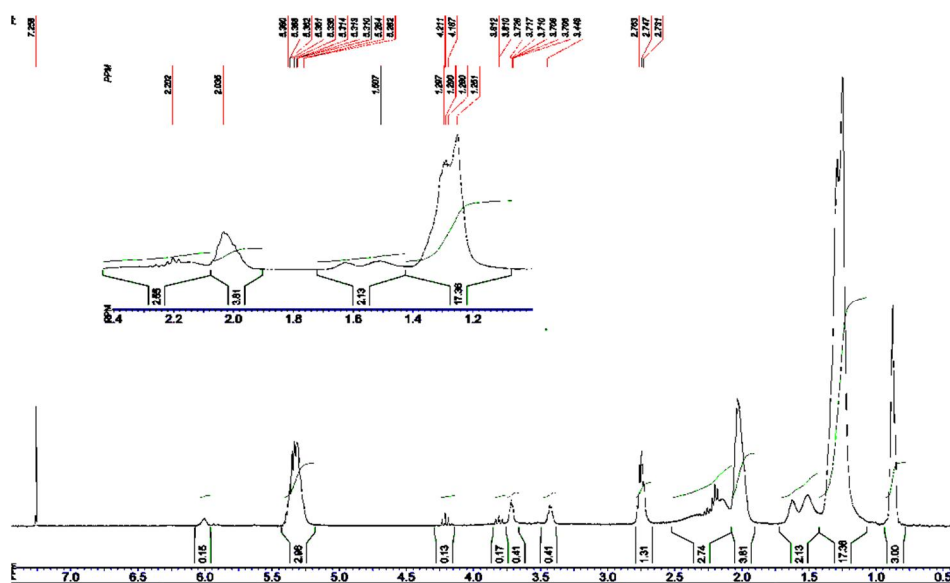


Fig. 1. Spectr NMR  $^1\text{H}$  alkanolamides

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ , ppm): 6.01 (wide band, N–H), 5.33 (m, HC=CH), 4.21(q,  $\text{CH}_2\text{--N}$ ), 3.81 (t,  $\text{CH}_2\text{--O}$ ), 3.72–3.43 (q,  $\text{CH}_2\text{--N}$ ), 2.76 (t, =CH $\text{CH}_2\text{CH=}$ ), 2.20 (t,  $\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{C=O}$ ), 2.04 (m, =CH $\text{CH}_2\text{--}$ ), 1.62 (m,  $\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{C=O}$ ), 1.51–1.26 (m,  $\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{--}$  and  $\text{--CH}_2\text{CH}_3$ ),  $\delta = 0.88$  (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

The IR analysis identified the formation of bioFAA. In IR spectra of the products, new characteristic bands at  $3300\text{ cm}^{-1}$  (N–H stretching vibrations),  $1640\text{ cm}^{-1}$  (C=O amide stretching vibrations), and at  $1560\text{ cm}^{-1}$  (N–H amide bending vibrations) appeared after reactions of WFO and alkanolamines. At the same time, the characteristic vibrations of ester bonds at  $1745\text{ cm}^{-1}$  (C=O ester stretching vibrations) disappeared after syntheses, additionally providing evidence in favour of the generation of bioFAA. There have been also noted changes at  $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  (O–H stretching vibrations) and at  $1050\text{ cm}^{-1}$  (P–O stretching vibrations of POOH), likely associated with the interaction of phosphatides and calcium hydroxide. Considering the combined data, it is proposed the reaction course, as pictorially represented in work [1, 3].

On the dispersed phase spectrum, there is an intense band of asymmetric valence oscillations in the region of  $2280\text{--}2230\text{ cm}^{-1}$ , characteristic of groups  $\text{--N=C=O}$ . There is no such band in finished lubricants and it disappears at  $3300\text{ cm}^{-1}$  that corresponds to the NH group, which testifies to complete interaction of the dispersed phase with surface active fatty acid alkanolamides. The resulting lubricants are homogeneous ointment-like products of dark yellow color.

DTA and DTG analyses revealed the of the thermal stability of bioFAA obtained from waste food oils (Fig. 2a, 2b). DTA curve fixed three exothermic transitions at 66, 191 and 229  $^\circ\text{C}$ , which are accompanied by the loss of weight of FAA. Specifically, the weight loss started at 104  $^\circ\text{C}$  that can be considered a dehydration process, for example, through the removal of water from the surface-active amide groups. The dehydration is accounted for 7 % of the total weight losses.

Further mass losses occurred at 219 and 366, 420  $^\circ\text{C}$  (93 % of total weight losses) and are likely attributed to the thermal decomposition of the product in several steps, which mechanisms



are not yet clear. From these results, it is deemed that synthesized amides can be exploited in technical processes at temperatures up to 190 °C; this high is a reasonable borderline in the surfactant application chemistry.

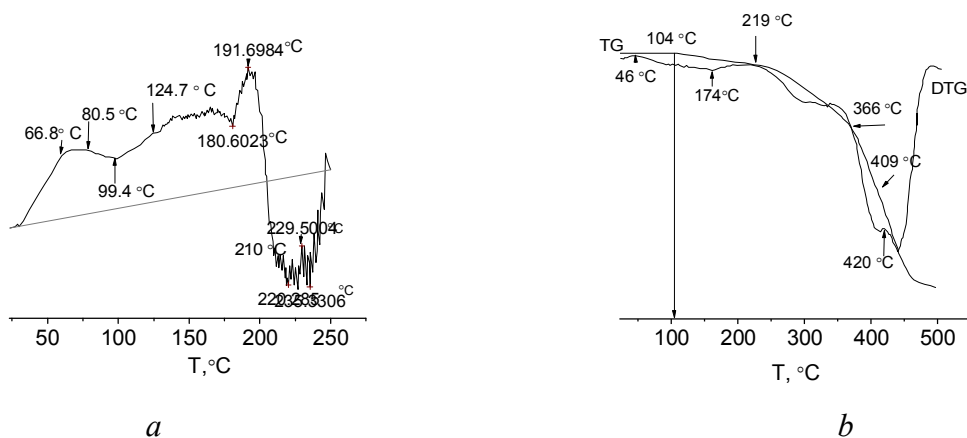


Fig. 2. DTA (a) and TG, DTG (b) curves of bioFAA

**Conclusions.** Synthesized bioFAA combine with almost all mineral and synthetic oils and based on them developed compositions of lubricating materials [6, 7]. Derivatives of phosphoric acid in the composition of greases form a stronger structural framework, which is characterized by increased melting point and tribological properties capable of operating in highload friction points. The lubricants are characterized by high mechanical, colloidal stability. In addition, these thixotropic systems are resistant to oxidation, do not cause corrosion of non-ferrous metals, and are able to operate in contact with water. Due to the use of raw materials of plant origin in the composition of lubricating compositions, their bio splitting ability. is enhanced.

Tests of these compositions shown that synthesized surfactans from waste food oils prove as effective multifunctional additives of lubricants.

#### References

- [1] Bodachivska L. Yu.: Kataliz ta naftohimija, 2021, 31, 55–61. <https://doi.org/10.15407/kataliz2021.31.055>
- [2] Zheleznyi L. V. at al.: Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2017, 9-15.
- [3] Бодачівський Ю.С. та ін.: Каталіз та нафтохімія, 2016, 25, 62-68.
- [4] Бодачівська ЛЮ. та ін.: Каталіз та нафтохімія, 2019, 28, 1–19. <https://doi.org/10.15407/kataliz2019.28.001>
- [5] Поп Г.С. та ін.: Хімічна промисловість України, 2008, 3, 39-42.
- [6] Папейкін О.О. та ін.: Каталіз та нафтохімія, 2021, 31, 48-54. <https://doi.org/10.15407/kataliz2021.31.048>
- [7] Papeikin O. O. at al.: Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2020, 4(106), 54-60. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.210043>

# CLEAN AND MOLECULARLY PROGRAMMABLE PROTOCOL FOR PREPARATION OF LACTONES IN THE DIELS-ALDER PROCESSES

*Karolina Kula, Agnieszka Kącka-Zych, Agnieszka Łapczuk-Krygier, Radomir Jasinski  
Department of Organic Chemistry and Technology, Cracow University of Technology,  
Warszawska 24,31-155 Cracow, radomir.jasinski@pk.edu.pl*

Greenhouse gases (GHG) are one of the causes of anthropogenic global warming and their increasing levels have had growing consequences on environmental and human health. Energy generation and consumption, in the context of rapid urbanisation and industrialisation worldwide, have been playing a pivotal role in GHG emissions. Considering Global Warming Potential (GWP), the time of remaining gases in the atmosphere and their ability to absorb and re-emit infrared energy, CO<sub>2</sub> is one of the most problematic for the environment. CO<sub>2</sub> is a promising feedstock for the sustainable chemical industry and processes, forming a circular economy. This GHG can be a building block for the synthesis of carboxylic acids, their esters and N-carbonyl compounds like isocyanates, ureas, carbonates and lactones (LACs).

LACs are heterocyclic esters that are widely spread out as biological substances. These compounds exhibit a cytostatic, antibacterial or antiviral effects and can be used in medicine. Sensory properties make them useful in the production of cosmetics and in the food industry, where they are responsible for the smell and taste of many products. On the other hand, LACs are the repellent activity and can be used in the production of insect-control agents. The natural LACs are sourced from plants but these compounds are also found in microorganisms and animals. Due to the high cost of naturally extracting LACs, methods for their preparation through chemical synthesis are still being developed.

In the work, the theoretical studies about the possibility of LACs synthesis in a [4+2] cycloaddition reaction (42CA) between cyclopentadiene (CY) and CO<sub>2</sub> were carried out (Fig. 1). This study includes the analysis of the possibility of chemical consumption of CO<sub>2</sub> in Diels-Alder (DA) processes under non-catalytic and catalytic conditions, after prior activation of the C=O bond. In addition to the obvious benefits associated with CO<sub>2</sub> utilization, such processes open up the possibility of universal synthesis of a wide range of internal carboxylates. Studies have been performed in the framework of Molecular Electron Density Theory (MEDT) as a modern view of chemical reactivity.

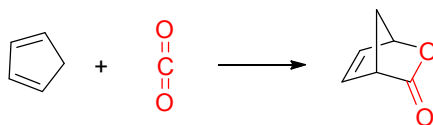


Fig. 1. The reaction scheme between CY and CO<sub>2</sub>

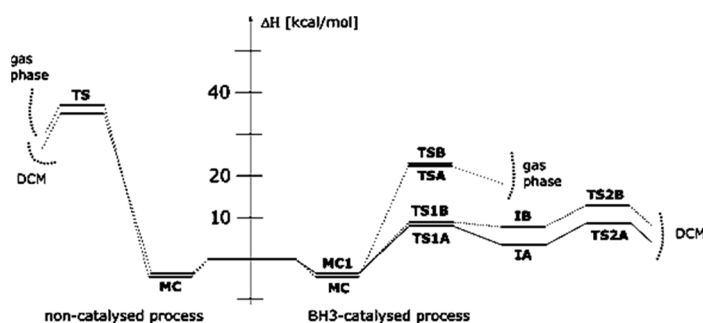


Fig. 2. Enthalpy profiles of non-catalysed and BH<sub>3</sub>-catalysed 42CA reaction between CY and CO<sub>2</sub> in the gas phase and dichloromethane (DCM) solution, according to M062X/6-311G(d) theory level

MEDT computational study showed that CO<sub>2</sub> can be consumed in the DA process involving popular and available cyclopentadiene. The proposed strategy for CO<sub>2</sub> consumption is to proceed with a full atomic economy. The approach is an important postulate of modern Green Chemistry. The simple, non-catalytic reaction in the gas phase is realized via a high barrier of activation, which excludes the experimental sense of this type of transformation. Similar processes in the presence of good known Lewis Acids with the boron core, proceed in the solutions via about 60% lower activation barriers. According to an experimental study on the kinetic aspects of different types of CA, this level of values of activation parameters is sufficient for the realization of the process at room temperature. The presented theoretical quantum-chemical research can be helpful to undertake experimental research on functioning internal lactones synthesis in the future.

**Acknowledgments:**

All calculations reported in this paper have been performed on the “Prometheus” supercomputer cluster in the CYFRONET computational center in Cracow. Support for this research is gratefully acknowledged.

**Ця презентація присвячена героїчним захисникам України. Слава Україні!**

**References:**

- [1] Kula K, Kačka-Zych A, Łapczuk-Krygier A, Jasiński R. Analysis of the possibility and molecular mechanism of carbon dioxide consumption in the Diels-Alder processes. *Pure and Applied Chemistry*. 2021; 93(4):427-446. 10.1515/pac-2020-1009

# IMPACT OF FEEDSTOCK TYPE AND REACTORS CONFIGURATION ON PROFITABILITY OF BIOGAS PRODUCTION

***Karol Postawa, Jerzy Szczygieł, Marek Kulażyński***

*Authors affiliation: Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Gdańska 7/9, 50-344, Wrocław, Poland. Corresponding author e-mail: karol.postawa@pwr.edu.pl*

Renewable fuels became an important part of our reality in industrial, transportation, and domestic use [1]. However, they still lack competitiveness compared to fossil equivalents. Frequently the production is economically profitable only thanks to subsidies, governmental or from private foundations. This state of matters cannot be sustained for long, as it would lead to an inappropriate situation of dependence of this part of the sector on external funds. Thus, optimization of bioenergy production processes is an important aspect and cannot be underestimated [2]. A good representative example of a common biofuel is biogas, the product of anaerobic fermentation of organic substrate. The wide range of raw materials available makes it a suitable candidate for economic self-reliance.

In this study, we focused on creating practical recommendations for those interested in building a full-scale biogas plant. Most of the literature reports deal with laboratory or at most pilot plants. This cannot be simply recalculated to a larger scale [3]. Thus, a direct consideration of full-scale plants data is the only reasonable option. The raw literature reports are not common but reachable. However, they lack detailed conclusions about the impact of selected parameters on the overall performance of the plant. This aspect of the problem will be discussed in the following study.

The literature provides data from 21 full-scale biogas plants, on their most basic aspects such as reactor number and volume, type and amount of feedstock per day, working temperature and methane production [4]. However, to draw complete conclusions, several additional parameters are necessary. We calculated them following our procedure [5]. They included the overall chemical oxygen demand (COD) of the feedstock and the share of the selected fraction in this material. The summary of these values is presented in Table 1.

*Table 1*

**Summary of approximated values**

No.	Feedstock COD	f_pr	f_li	f_ch	f_XI	No.	Feedstock COD	f_pr	f_li	f_ch	f_XI
[-]	[kgCOD/m <sup>3</sup> ]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[kgCOD/m <sup>3</sup> ]	[-]	[-]	[-]	[-]
1	76.07	0.21	0.07	0.28	0.44	12	388.39	0.12	0.04	0.61	0.23
2	80.17	0.21	0.06	0.29	0.44	13	451.17	0.12	0.05	0.68	0.14
3	184.96	0.13	0.03	0.40	0.44	14	442.43	0.11	0.05	0.70	0.13
4	347.21	0.15	0.05	0.56	0.25	15	359.07	0.17	0.05	0.55	0.23
5	452.36	0.12	0.05	0.69	0.14	16	454.75	0.14	0.05	0.66	0.15
6	351.42	0.13	0.07	0.59	0.21	17	353.91	0.13	0.06	0.59	0.22
7	258.90	0.18	0.06	0.45	0.31	18	452.32	0.12	0.05	0.69	0.14
8	328.14	0.14	0.06	0.56	0.24	19	456.23	0.12	0.05	0.70	0.13
9	336.33	0.14	0.06	0.58	0.23	20	341.64	0.14	0.06	0.57	0.23
10	417.75	0.12	0.04	0.54	0.30	21	445.77	0.11	0.05	0.71	0.13
11	358.40	0.15	0.05	0.56	0.24						

The impact of process parameters was analyzed in pairs to include also interactions between them. The first pair was the hydraulic retention time (HRT) and COD. This two aspects are often connected, as usually for higher values of COD, it is beneficial to increase retention time, to have it most optimally decomposed [6]. One of the most common methods of this type of data analysis is applying a polynomial approximation [7]. However, sometimes this can lead to undesirable masking of certain trends. Therefore, we used biharmonic interpolation instead of a polynomial approximation. The results are presented in Fig. 1.

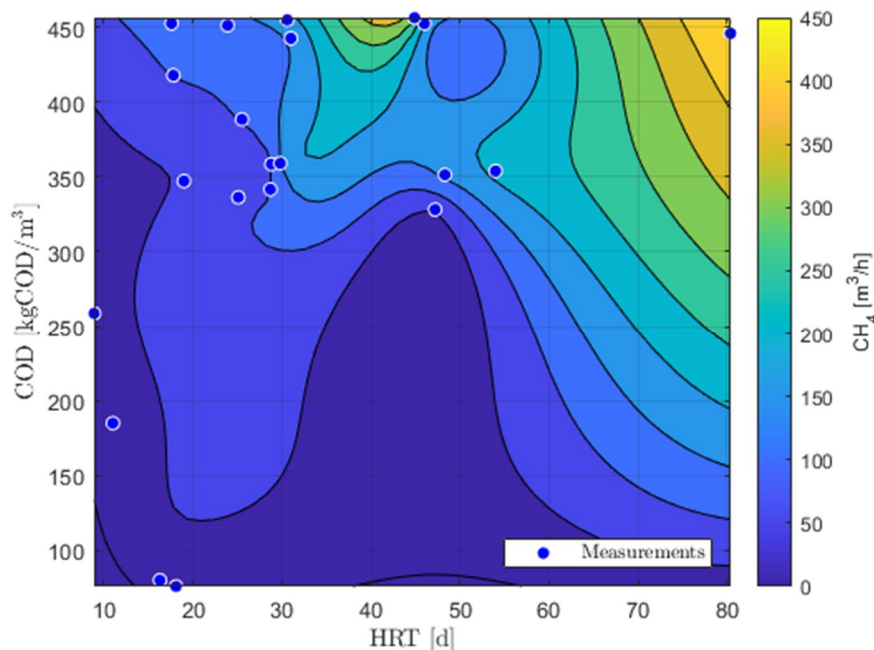


Fig. 1. Impact of COD and HRT on biomethane production

As can be seen, the diagonal tendency between HRT and COD is strong. For high COD but also a high feedstock stream, the overall efficiency of the process is below average. It can be said that the rule of thumb, in this case, is to take around one-fifth of the COD value to achieve an optimal output. The graph clearly shows that applying low HRT to high-value feedstock leads to much lower methane production than at the optimal point.

At this stage, it would be considered to compare these conclusions with another pair: temperature and number of steps (Fig. 2). The first and most meaningful observation is that temperature does not impact the process efficiency linearly. Increasing the temperature over a certain point will decrease the production. This is because of the thermal preferences of the selected microbes, which cannot work properly at high temperatures. This can lead to acidification, which inhibits biogas production [8]. Based on our calculations, the optimum will lie around 49°C for a three-stage configuration. However, for smaller plants two reactors in line, two optima can be noticed – one around 51°C and the second 41°C. A similar tendency is for the 1 stage process; however, the lower optimum seems to lie below the studied range. This leads to the conclusion that it would be beneficial to extend the study in the future with more data to screen a wider range of environmental parameters.

The last aspect to be discussed in this study is the interaction between the carbohydrate fraction and the total volume of the reactor. This particular fraction was selected because it has the highest share in the most common feedstocks used in biogas production. Furthermore, it is often a limiting factor, as the lignocellulose part of this fraction is hard to decompose and is responsible

for the largest portion of the remaining COD [9]. The relationship between this parameter and the total volume is also nonaccidental. For easily decomposable feedstock, the same stream of raw material can be transferred through a smaller reactor, while achieving similar efficiency. The graphical presentation of the mentioned correlations is included in Fig. 3.

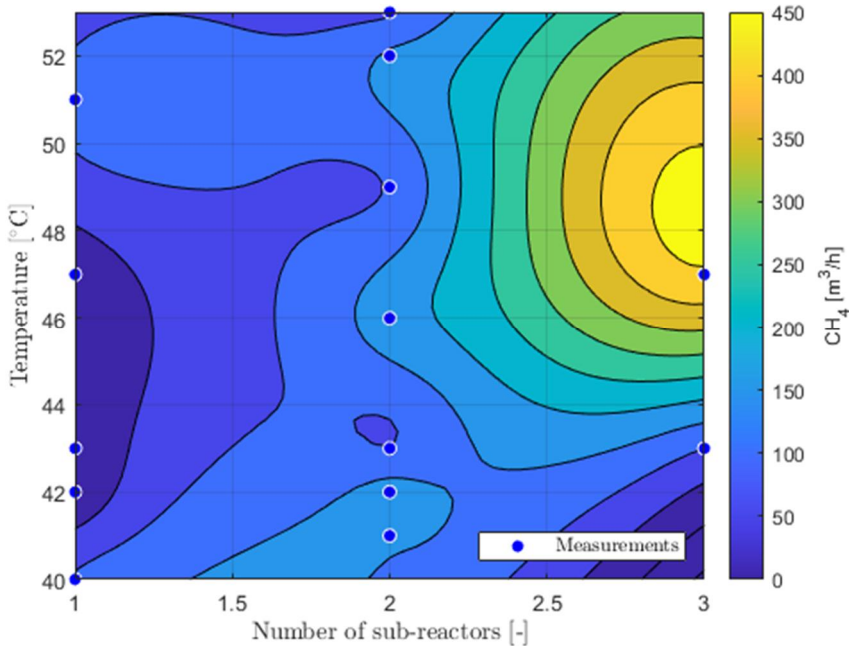


Fig. 2. Impact of temperature and plant configuration

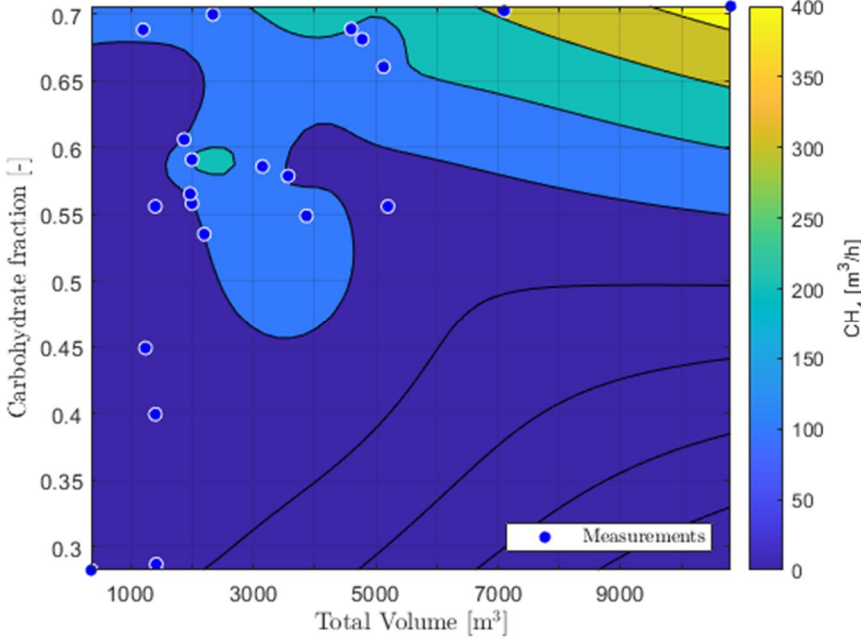


Fig. 3. Impact of total volume and carbohydrate fraction share.

The observation should be started with the note that overall, the rise of carbohydrate fraction positively impacts the production efficiency. The second correlation is that the overall production increases with total volume; however, the tendency is not as sharp as the previous. An unreasonable increase in volume, although it will not harm production itself, will not improve it and will increase costs [10]. Therefore, the correct optimization of the reactor volume is an

important aspect. When considering the interaction between the carbohydrate fraction and the volume of the fermenters, a weak diagonal correlation can be observed. It is generally beneficial to increase the volume of the reactors if lignocellulosic biomass must be utilized. However, it will affect production only in a limited manner; thus, it should be precisely calculated if potential benefits will cover the costs of larger tanks.

The presented study, despite being simple and based on limited data, provides interesting conclusions about the selected correlations during the biogas production process. This type of consideration is very needed, because of still not enough economical profitability of biogas production. More detailed insight would be greatly beneficial and will definitely stay among our plans.

#### References:

- [1] Janiszewska D, Ossowska L. Biomass as the Most Popular Renewable Energy Source in EU. *Eur Res Stud J* 2020;XXIII:315–26. <https://doi.org/10.35808/ersj/1640>.
- [2] Ge Y, Li L, Yun L. Modeling and economic optimization of cellulosic biofuel supply chain considering multiple conversion pathways. *Appl Energy* 2021;281:116059. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.116059>.
- [3] Kim JK, Han GH, Oh BR, Chun YN, Eom C-Y, Kim SW. Volumetric scale-up of a three stage fermentation system for food waste treatment. *Bioresour Technol* 2008;99:4394–9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.031>.
- [4] Ruile S, Schmitz S, Mönch-Tegeger M, Oechsner H. Degradation efficiency of agricultural biogas plants – A full-scale study. *Bioresour Technol* 2015;178:341–9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.053>.
- [5] Postawa K. Analiza numeryczna procesu wytwarzania biogazu. PhD Thesis. Politechnika Wroclawska, 2020.
- [6] Banks CJ, Heaven S. Optimisation of biogas yields from anaerobic digestion by feedstock type. In: Wellinger A, Murphy J, Baxter D, editors. *Biogas Handb.*, Woodhead Publishing; 2013, p. 131–65. <https://doi.org/10.1533/9780857097415.1.131>.
- [7] Postawa K, Szczygieł J, Wrzesińska-Jędrusiak E, Klimek K, Kułczyński M. The pump-mixed anaerobic digestion of pig slurry: new technology and mathematical modeling. *Waste Manag* 2021;123:111–9. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.01.016>.
- [8] Mao C, Feng Y, Wang X, Ren G. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;45:540–55. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.032>.
- [9] Speda J, Johansson MA, Odnell A, Karlsson M. Enhanced biomethane production rate and yield from lignocellulosic ensiled forage ley by in situ anaerobic digestion treatment with endogenous cellulolytic enzymes. *Biotechnol Biofuels* 2017;10:129. <https://doi.org/10.1186/s13068-017-0814-0>.
- [10] Igliński B, Buczkowski R, Iglińska A, Cichosz M, Piechota G, Kujawski W. Agricultural biogas plants in Poland: Investment process, economical and environmental aspects, biogas potential. *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16:4890–900. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.037>.

# ELECTROPHILICALLY ACTIVATED OLEFINES IN REACTION WITH NITROGEN-CONTAINING THREE-ATOM COMPONENTS: NUMERICAL STUDY

*Karolina Zawadzińska, Agnieszka Fryźlewicz, Aleksandra Olszewska,  
Przemysław Woliński, Karolina Kula, Agnieszka Kaćka-Zych,  
Agnieszka Łapczuk-Krygier, Radomir Jasiński*

*Department of Organic Chemistry and Technology, Cracow University of Technology,  
Warszawska 24,31-155 Cracow, radomir.jasinski@pk.edu.pl*

Following work has been a continuation of our practical and theoretical study of the synthesis and reactivity of (E)-2-aryl-1-cyano-1-nitroethenes (ACN). We studied the properties and mechanism of [3+2] cycloaddition (32CA) reaction between ACNs and series of different substituted nitylimine-type as three atom components (TACs). Due to the basic calculations of global and local electronic properties, it has been found that the more preferred reaction channel for analyzed 32CA reactions are forming 5-nitrosubstituted  $\Delta^2$ -isoxazolines according to path B (Fig. 1). The mechanistic study was led both in toluene and nitromethane in the example of reaction between 1a and 2a. Study showed that in toluene the nature of energy profiles of both considered reaction channels are similar. The pre-reaction molecular complexes (MC) and their direct conversion to transition states (TS) occurred.

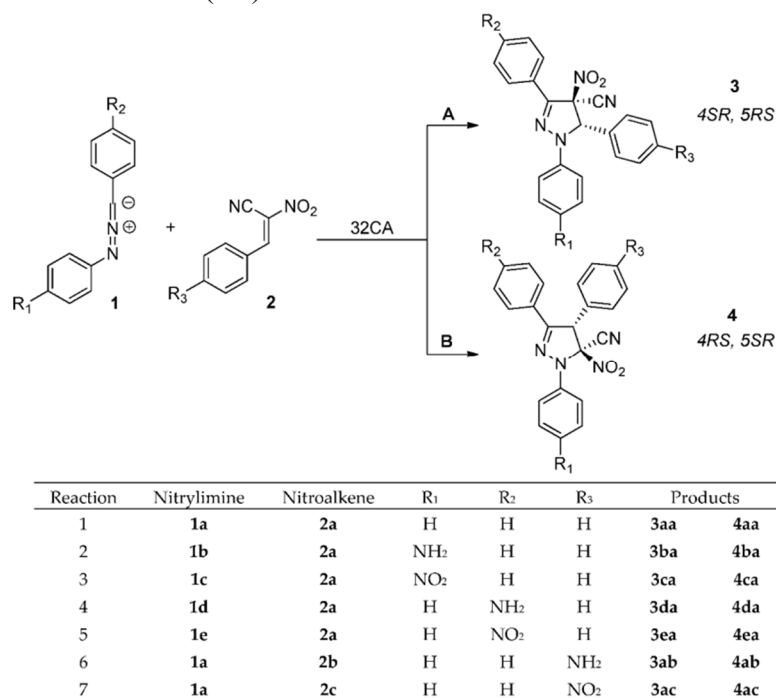


Fig. 1 Theoretical channels of 32CA between considered compounds.

## Acknowledgments:

Ця презентація присвячена героїчним захисникам України. Слава Україні!

## References:

- [1] Fryźlewicz, A. Olszewska, A. Zawadzińska, K. Woliński, P. Kula, K. Kaćka-Zych, A. Łapczuk-Krygier, A. Jasiński, R. On the Mechanism of the Synthesis of Nitrofunctionalised  $\Delta^2$ -Pyrazolines via [3+2] Cycloaddition Reactions between  $\alpha$ -EWG-Activated Nitroethenes and Nitylimine TAC Systems. *Organics* 2022, 3, 59-76. <https://doi.org/10.3390/org3010004>



# 3,3,3-TRICHLORO-1-NITROPROP-1-ENE AS THE ELECTROPHILIC COMPONENT OF POLAR [3 + 2] CYCLOADDITIONS

Karolina Zawadzińska<sup>1)</sup>, Mar Ríos-Gutiérrez<sup>2)</sup>, Karolina Kula<sup>1)</sup>, Przemysław Woliński<sup>1)</sup>,  
Barbara Mirosław<sup>2)</sup>, Tomasz Krawczyk<sup>3)</sup>, Radomir Jasinski<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Organic Chemistry and Technology, Cracow University of Technology,  
Warszawska 24, 31-155 Cracow, radomir.jasinski@pk.edu.pl

<sup>2)</sup> Department of Organic Chemistry, University of Valencia, Dr. Moliner 50, Burjassot, 46100  
Valencia, Spain, rios@utopia.uv.es

<sup>3)</sup> Department of General and Coordination Chemistry and Crystallography, Maria Curie-Skłodowska University in Lublin, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, Poland

<sup>4)</sup> Department of Chemical Organic Technology and Petrochemistry, Silesian University of Technology, Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice

The regioselective zw-type [3+2] cycloaddition (32CA) reactions of a series of aryl-substituted ni-trile N-oxides (NOs) with trichloronitropropene (TNP) have been both experimentally and the-oretically studied within the Molecular Electron Density Theory (MEDT). Zwitterionic NOs behave as moderate nucleophiles while TNP acts as a very strong electrophile in these polar 32CA reac-tions of forward electron density flux, which present moderate activation Gibbs free energies of 22.8–25.6 kcal·mol<sup>-1</sup> and an exergonic character of 28.4 kcal·mol<sup>-1</sup> that makes them irreversible and kinetically controlled. The most favorable reaction is that involving the most nucleophilic MeO-substituted NO. Despite Parr functions correctly predicts the experimental regioselectivity with the most favorable O-CCCl<sub>3</sub> interaction, these reactions follow a two-stage one-step mechanism in which formation of the O-C(CCl<sub>3</sub>) bond takes place once the C-C(NO<sub>2</sub>) bond is already formed. The present MEDT concludes that the reactivity differences in the series of NOs come from their different nucleophilic activation and polar character of the reactions, rather than any mechanistic feature.

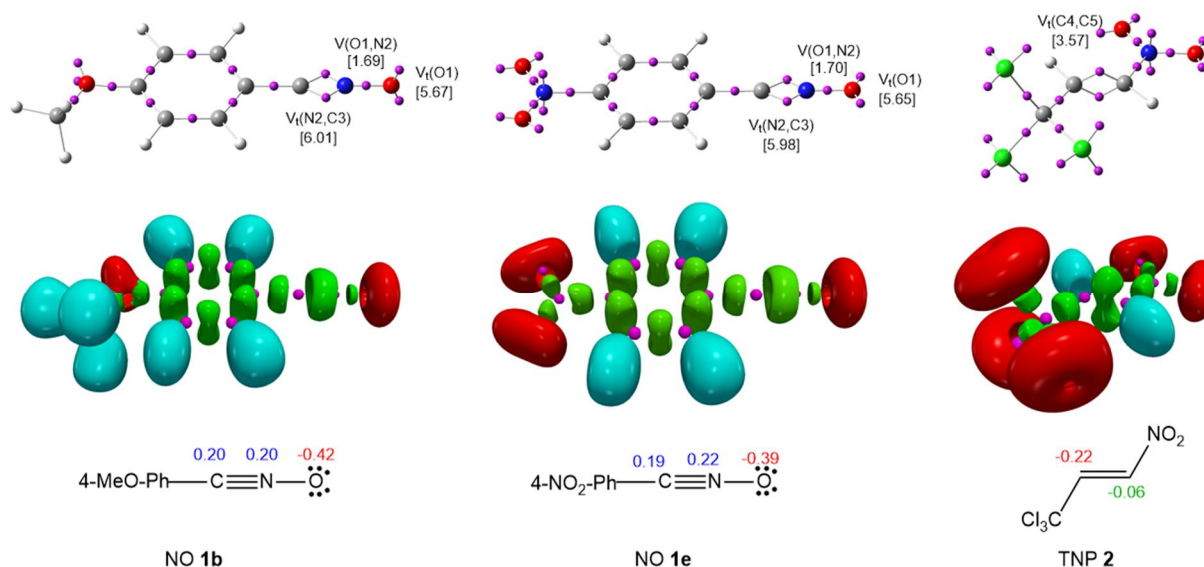


Fig. 1. wB97X-D/6-311G(d,p) ELF basin attractor positions together with some relevant valence basin populations, as well as the proposed Lewis-like structures together with the natural atomic charges, of reaction components

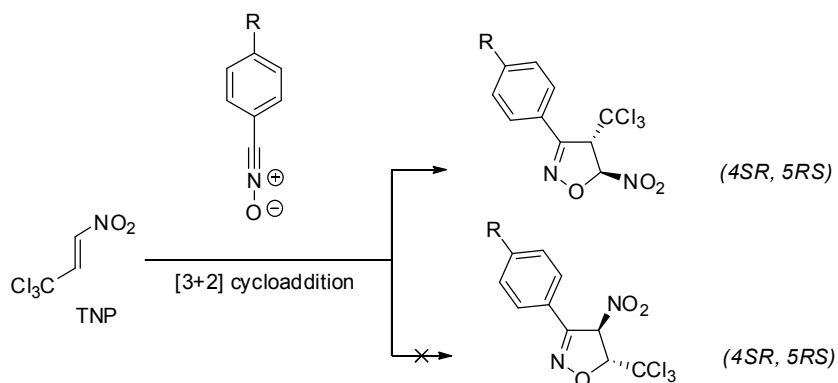


Fig. 2 Considered 32CA reactions

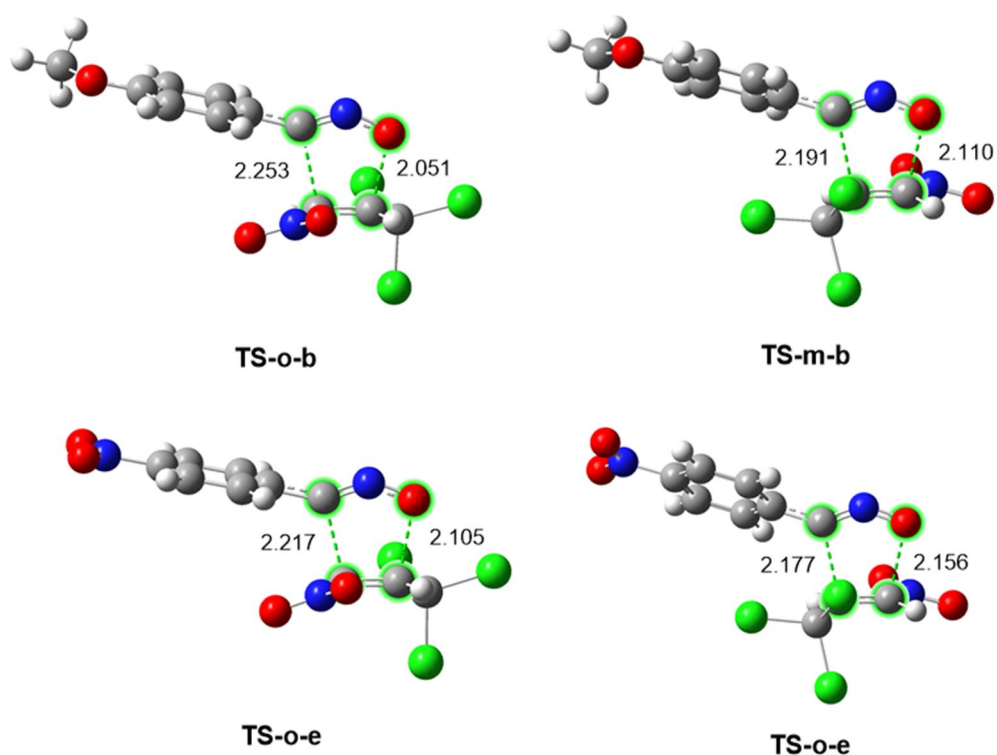


Fig. 3. *wB97X-D/6-311G(d,p)* optimized geometries in THF of the regioisomeric TSs involved in the 32CA reaction of NOs **1b** with TNP **2**.

**Acknowledgments:**

Ця презентація присвячена героїчним захисникам України. Слава Україні!

**References:**

- [1] Zawadzińska K, Ríos-Gutiérrez M, Kula K, Woliński P, Mirosław B, Krawczyk T, Jasiński R. The Participation of 3,3,3-Trichloro-1-nitroprop-1-ene in the [3 + 2] Cycloaddition Reaction with Selected Nitrile N-Oxides in the Light of the Experimental and MEDT Quantum Chemical Study. *Molecules*. 2021; 26(22):6774. <https://doi.org/10.3390/molecules26226774>

# PECULIARITIES OF THE AEROBIC OXIDATION OF LIQUID HYDROCARBONS AND SOLID POLYMER COMPOSITES IN THE PRESENCE OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES

*E.B. Zeynalov, A.B. Huseynov*

*Nagiyev Institute of Catalysis & Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences  
H. Javid Ave.113, AZ1143 Baku, Azerbaijan. Email: elzey@mail.ru*

Carbon nanostructures (CNS) are attractive objects for the fundamental and applicative natural and technical sciences. Discovery and development of these compounds are appreciated as one of the magnificent achievements of the century.

Thus, this report highlights the following related milestones:

- Peculiarities and variety of fullerenes and carbon nanotubes (CNTs) and their fascinating electronic properties and chemical capacity. The high electron affinity of CNS leads to active intervention into the chain reactions of oxidation, polymerization, degradation etc. [1]

- A wide range of methods has been invented and applied to produce CNTs in the lab and large scale followed by implementation in the modern devices and materials. Billions of dollars all over the world funded by the governments, institutions and foundations have been spent for these challenged activities. Chemical Vapor Deposition (CVD) is most recognized and accepted method for artificial synthesis of CNTs both in the laboratory and industrial scales. The laboratory setup for CNTs synthesis from the petroleum gases of Azerbaijan just constructed and put into operation at the Institute Catalysis & Inorganic Chemistry is announced in this report for the first time

- Model oxidation experiments involving fullerene and CNTs are being described to result in:

- 1) fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>, as well as pristine CNTs are good, active and exclusive scavengers of carbon-centered radicals and can be considered as primary antioxidants operating on the stage the R• radicals capture. They are most effective in the mediums having diffusion restriction for oxygen penetrating, e.g. in polymer materials, solid lubricants, viscous oils, 2) CNTs display the amazing capacity in the redox system being active scavenger of Reactive Oxygen Species (ROS)

- As-CVD-prepared CNTs contain on the surface and in channels residues of organometallic catalysts. Being involved in the oxidation environment the CNTs with metallic constituents display accelerating influence on. This phenomenon is explained in the terms of hydroperoxides radical decomposition and ramification of oxidation chains. The examples of the aerobic catalytic oxidation both in the model patterns and in oil hydrocarbon are contemplated.

It has been established that as-prepared CNTs containing Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> and iron in the  $\alpha$ -form after treatment with hydrochloric acid acquire different packing of the metal atoms in the crystal lattice to afford Fe<sub>3</sub>C and  $\gamma$ -iron [2]

- Functionalization of CNTs is one of most accepted tools to impart them new additional fascinating features. The grafting of the functional phenolic and secondary amine groups on the CNS leads to the formation of antioxidants of powerful multifunctional action. The typical examples are considered [3].

## References:

- [1] Zeynalov E.B., Nagiyev T.M. et al. Carbonaceous nanostructures in hydrocarbons and polymeric aerobic oxidation mediums. 2018, ch.16, 631-681, Elsevier, Oxford, UK
- [2] Zeynalov E.B., Allen N.S. et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2019, 127(4), 245-251.
- [3] Zeynalov E.B., et al. The paper at the 11th *World Conference " Intelligent System for Industrial Automation (WCIS-2020)*,. Springer Publishing House (ebook), p.427- 434(2020).

# AZOCOMPOUNDS WITH EPOXY GROUPS AND OLIGOMERS ON THEIR BASIS

*Michael Bratychak*

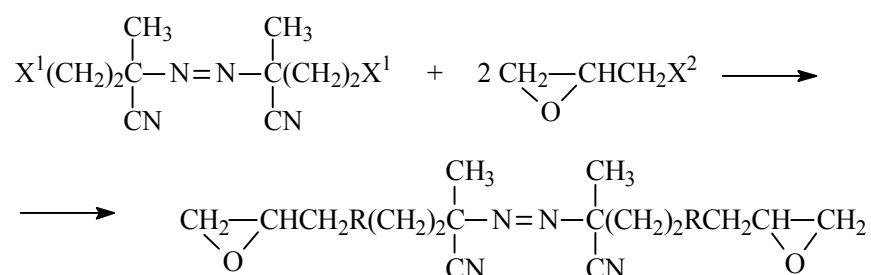
*Lviv Polytechnic National University, S.Bandery St., 12, 79013 Lviv, Ukraine*

*E-mail: mbratychak@gmail.com*

Functional azodinitrile compounds, along with the compounds containing peroxy groups in their structure, are used in different radical processes, in particular for obtaining monomer-based oligomers and polymers with carboxy, hydroxy, peroxy and other end-groups [1].

In this work we show the possibility of creating azodinitrile compounds with epoxy groups (ACEG), as well as obtaining oligomers and polymers with epoxy end-groups on their basis [2-4].

Generally the synthesis of ACEG is described by the following equation:



The initial compound for the synthesis was azocompound with carboxy and hydroxy groups. 2,3-Epoxypropanol, epichlorohydrin and diepoxy derivatives of amines were used as epoxy components. The main kinetic regularities were determined for obtaining ACEG and methods of their synthesis were proposed.

Oligomers and polymers with epoxy groups were obtained via radical polymerization in the solution using the synthesized ACEG as an initiator. Divinyl, isoprene and styrene were the monomers. The structure of the synthesized oligodienes with epoxy groups was confirmed by the spectroscopy. The synthesized oligomers were found to be stereonon-regular compounds, 80% of which were chains of 1,4-addition [4].

By means of gel-permeation chromatography the oligodienes polydispersity was found to be 2.12. To decrease the polydispersity and increase the yield of multifunctional oligomers we propose to synthesize the mentioned oligomers by metered supply of ACEG.

The resulting oligomer has molecular weight of 4000 g/mol, functionality of 1.86 and polydispersity of 1.58.

## References

- [1] Братичак М.М.: Аліфатичні азодинітрильні сполуки з функціональними групами. Синтез, властивості, застосування. Львівська політехніка, Львів, 2016.
- [2] Братичак М.Н., Березовская Н.И., Мокрый Е.Н. Особенности синтеза диэпоксидных азосоединений на основе 4,4'-азо-бис(4-цианпентановой) кислоты: Выбранные работы, т. 1, Львівська політехніка, Львів, 2016, с. 173-175.
- [3] Братичак М.М., Похмурська М.В. 2,2 -Азо-бис[5-(3-трет-бутилперокси-2-пероксипропокси)-(2-метилпентанонитрил)] — ініціатор радикальної полімеризації дієнових мономерів: Выбранные работы, т. 1, Львівська політехніка, Львів, 2016, с. 194-196.
- [4] Братичак М.Н., Березовская Н.И., Похмурская М.В. Синтез олигодиенов с концевыми эпоксидными группами в присутствии 4,4'-азо-бис-[(2,3-эпоксипропил)-(4-цианпентаноата)]: Выбранные работы, т. 1, Львівська політехніка, Львів, 2016, с. 196-200.

# SYNTHESIS OF IMIDAZOLIUM SALTS BASED ON LITHOCHOLIC ACID WITH HIGH SPECTRUM OF ANTIMICROBIAL ACTIVITY

*Agnieszka Hryniewicka*

*Department of Organic Chemistry, Faculty of Pharmacy with the Division of Laboratory Medicine,  
Medical University of Białystok, Mickiewicza, 2A, 15-222 Białystok, Poland;  
agnieszka.hryniewicka@umb.edu.pl*

Imidazolium salts (IMs) are very important imidazole derivatives that consist of discrete cation and anion pairs. They are widely utilized in organic synthesis, especially as ionic liquids or precursors of *N*-heterocyclic carbenes. They have tremendous potential in biological applications, because of their antitumor and antimicrobial activities or antioxidative properties. They are also widely utilized in bioengineering as drug/gene delivery systems or biosensors. IMs were also reported to exhibit fungicidal activity. These biological activities are related to their ionic structure, the presence of azole core, and various substituents attached to nitrogen atoms.[1] The intrinsic biological activity of an azole moiety is often expressed when it is introduced to some bioactive compounds. Moreover, it should be noted that combining two bioactive molecules as a way to improve the biological properties of starting compounds is an emerging practice in medicinal chemistry. In this context, it was expected that a hybrid compound formed by attaching an imidazole moiety to a biologically active bile acid derivatives may enhance the biological properties of both fragments. The basicity and hydrophilicity of an azole moiety might alter the biological function of bile acid. Lithocholic acid (LCA) was chosen because of its wide range of biological activities such as  $\alpha$ -2,3-sialyltransferase inhibition, vitamin D receptor modulation, antibacterial and antifungal effect, and antitumor activity. These interesting properties are connected with its large, rigid, and curved skeleton, enantiomeric purity, and unique amphiphilicity. The pharmacological interest in lithocholic acid is directly related to the fact that liver cells can specifically recognize such a natural ligand, which makes LCA an ideal building block for the synthesis of novel molecules that can be recognized at the molecular level.[2] To the best of my knowledge, there is no report on the antimicrobial activity of imidazolium salts, especially bile acid derivatives substituted at C-24 in the side chain.

Imidazolium salts based on lithocholic acid (LCA-IMs) were prepared in straightforward, efficient synthesis (Fig. 1).[3,4] LCA was subjected to reduction with lithium aluminum hydride followed by *p*-tosylation of the 24-hydroxy group. Selective tosylation was achieved using tosyl chloride and triethylamine as a base at 0-4 °C in THF. The crude product needed chromatographic purification due to contamination by 3,24-ditosylate (20%) then was isolated in 60% yield. The 24-iodide was synthesized by substitution of pure 24-tosylate with sodium iodide. The reaction of 24-iodide with an excess of anion generated in situ from imidazole with sodium hydride afforded *N*-steroid substituted imidazole in quantitative yield. The product was subjected to reaction with alkyl iodide of different chain lengths. In the case of methyl and ethyl substituted IMs reaction was carried out at room temperature for 24 h. By using high-boiling alkyl iodides (propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, dodecyl, and hexadecyl iodides), the reaction could be carried out at an elevated temperature (80 °C or 100 °C). This allows the reaction time to be shortened (to 2 h or even 15 min). Moreover, the yield of these reactions exceeded 70%, with only a few exceptions. As a result of these reactions, ten imidazolium salts were obtained, which all are new compounds.

It should be emphasized that the synthesis of new salts proved very efficient and quite convenient, especially in the last step, where chromatographic purification was not needed. Salts with sufficient purity were obtained after triple crystallization. They were air-stable solids and may be handled under normal laboratory conditions.

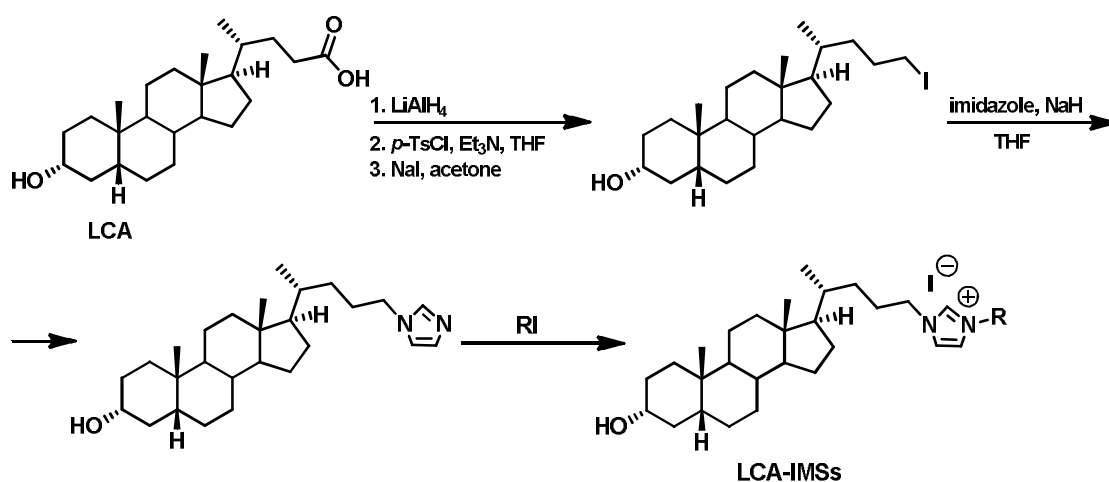


Fig. 1 Synthesis of LCA-IMSs

Table 1

Conditions and yields of reaction of LCA-based imidazole with alkyl iodide (RI)

	R	Temp.	Time	Yield
<b>Me-LCA-IMS</b>	CH <sub>3</sub>	r.t.	24 h	83%
<b>Et-LCA-IMS</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	r.t.	24 h	64%
<b>Pr-LCA-IMS</b>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	80 °C	2 h	74%
<b>Bu-LCA-IMS</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	80 °C	2 h	71%
<b>Pen-LCA-IMS</b>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	80 °C	2 h	72%
<b>Hex-LCA-IMS</b>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	80 °C	2 h	72%
<b>Hept-LCA-IMS</b>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	80 °C	2 h	70%
<b>Oct-LCA-IMS</b>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	80 °C	2 h	74%
<b>Dodec-LCA-IMS</b>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	80 °C	2 h	64%
<b>Hexadec-LCA-IMS</b>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	80 °C	2 h	55%

Several reports have recently shown that imidazolium salts possess promising biological activities.[1] All LCA-based IMSs were biologically assessed for their antifungal and antibacterial activity. Special emphasis in research was placed on determining the antifungal activity against the various pathogenic fungi. Moreover, the in vitro hemolytic activity on human red blood cells was assessed. In summary, new compounds showed a broad spectrum of activity and had promising antimicrobial activities, especially antifungal effects against either human pathogens, at a level comparable to commercial drugs. No toxicity was observed at the concentration at which the compounds were active against pathogens.

Acknowledgments: The author would like to thank Marta Malinowska for cooperation, Jacek W. Morzycki for fruitful discussion, K. Niemirowicz-Laskowska and T. Hauschild for biological assignments.

#### References:

- [1] Riduan S. N., Zhang Y.: Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 9055.
- [2] Chang K.-H., Lee L., Chen J., Li W.-S.: Chem. Commun., 2006, 6, 629.
- [3] Hryniewicka A., Malinowska M., Hauschild T., Pieczul K., Morzycki J. W.: J. Steroid Biochem. Mol., 2019, 189, 65.
- [4] Malinowska M., Sawicka D., Niemirowicz-Laskowska K., Wielgat P., Car H., Hauschild T., Hryniewicka A.: Int. J. Mol. Sci., 2021, 22, 12180.

# ВПЛИВ ВИХІДНОЇ СИРОВИНИ НА КОНВЕРСІЮ ОСНОВНИХ НЕНАСИЧЕНИХ КОМПОНЕНТІВ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ФРАКЦІЙ

*Дарія Кічура*

*Національний університет "Львівська політехніка",  
79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, ІХХТ, кафедра ТОП  
e-mail: dariia.b.kichura@lpnu.ua*

Hydrocarbon resins (HRs) are obtained from the liquid products of pyrolysis (LPP) or cracking formed in the processing of petroleum fractions or gas. The most progressive and effective areas of processing of LPP are: hydrogenation purification to obtain benzene, naphthalene, solvents, polymerization for the production of light and dark HRs, processing of heavy resin to obtain carbon black and coke.

Therefore, based on research, it is established that the fraction C<sub>9</sub> LPP gasoline provides a high yield of cooligomeric aircraft with functional groups, which are characterized by good quality and along with the fraction C<sub>9</sub> LPP diesel fuel, this fraction can be used as raw material for industrial production of such NPCs with functional groups. in particular: anhydride, ester, carboxyl, etc.

**Keywords:** liquid products of pyrolysis, hydrocarbon resins, coolyomerization, monomer.

Для забезпечення конкурентоспроможності одним з важливих напрямків науково-технічного розвитку є створення та впровадження нових технологій переробки вторинних ресурсів, для одержання продуктів певного призначення. Тривалий час різні наукові установи займаються дослідженням побічних продуктів нафтопереробки та нафтохімії одержуючи вуглеводневі олігомери, які ще називають нафтополімерними (НПС) чи вуглеводневими (ВС) смолами [1-4]. Для порівняння впливу вихідної сировини на вихід та фізико-хімічні характеристики коолігомерної НПС проведено дослідження з використанням як вихідної сировини, окрім фракції C<sub>9</sub> РПП дизельного палива, також фракцій: C<sub>9</sub> РПП бензину та інде-кумаронову (ІК). Як комомери використовували: малеїновий ангідрид (МА), акрилову кислоту (АК) та диалілфталат (ДАФ), які зарекомендували себе якнайкраще серед запропонованих ненасичених комономерів. Реакцію коолігомеризації проводили в оптимальних умовах: температура 453 K протягом 6 год у присутності 5...20 % мас. комомеру, концентрація ПДТБ 1 % мас.

У результаті проведених досліджень встановлено, що в усьому досліджуваному інтервалі концентрацій комомеру при використанні фракції ІК, вихід смоли не перевищував 40 % мас. Це пояснюється як відносно невисоким вмістом в фракції ІК реакційноздатних вуглеводнів – сумарний вміст складає 45,68 % мас., так і наявністю в її складі значної кількості кумарону, індену та його гомологів, які характеризуються невисоким ступенем перетворення в реакціях коолігомеризації.

Однією з основних вимог, що ставлять до ВС, є їх висока ненасиченість, що залежить від природи вихідної сировини. У результаті проведених досліджень встановлено, що смоли одержані на основі ІКФ мають набагато меншу ненасиченість у порівнянні зі смолами, синтезованими шляхом ініційованої коолігомеризації фракції C<sub>9</sub> РПП бензини. Якщо ж порівнювати фракції C<sub>9</sub> РПП бензини та C<sub>9</sub> РПП дизельного палива, то ненасиченість вища у смол, де як вихідна сировина застосовується фракція C<sub>9</sub> РПП бензини, це пояснюється вищим вмістом у даній фракції дієнових вуглеводнів. При використанні фракції C<sub>9</sub> РПП бензину вихід ВС практично наближується до виходу смоли одержаної на основі фракції C<sub>9</sub> РПП дизельного палива і становить 42...54, 45...56, 37...42 % мас. для МА, АК і ДАФ та 30...38, 32...40, 28...36 % мас. при використанні фракції ІК.

Це можна пояснити близьким вуглеводневим складом фракцій C<sub>9</sub> РПП дизельного палива та бензину – сумарний вміст реакційноздатних ненасичених вуглеводнів в яких складає: 65,77 і 69,99 % мас., відповідно. При цьому вміст основних смолоутворюючих компонентів, а саме, стиrolу та його гомологів, які характеризуються високою конверсією як у фракції C<sub>9</sub> РПП бензину, так і у фракції C<sub>9</sub> РПП дизельного палива дуже близький. Відмінність є лише у кількості у фракції C<sub>9</sub> РПП бензину ДЦПД, який дещо вищий, що і може спричиняти вищу ненасиченість смол синтезованих з використанням цієї фракції. На основі отриманих результатів запропоновано орієнтовний склад синтезованого вуглеводневого коолігомеру, який підтверджений хімічними та фізико-хімічними методами досліджень.

Таблиця 1

**Конверсія ненасичених вуглеводнів фракцій C<sub>9</sub> РПП бензину та ІК**

Найменування вуглеводня	МА	АК	ДАФ
стирол	83/78	87/83	80/76
алілбензол	72/69	76/73	70/66
o, m, p-вінілтолуоли	76/73	80/77	74/70
α,β-метилстирол	63/-	67/-	60/-
ДЦПД	87/-	89/-	83/-
кумарон	-/57	-/62	-/51
інден	46/49	51/54	43/47
метиліндени	37/44	41/46	35/33
неідентифіковані ненасичені	65/69	68/73	62/65
Сумарна конверсія	80/73	87/77	75/69

Отже, на основі проведених досліджень встановлено, що фракція C<sub>9</sub> РПП бензину забезпечує високий вихід коолігомерних ВС з функціональними групами, які характеризуються хорошими якісними показниками і поряд з фракцією C<sub>9</sub> РПП дизельного палива дана фракція може використовуватися як сировина для промислового виробництва таких НПС з функціональними групами, зокрема: ангідридними, естерними, карбоксильними тощо. Побічний продукт коксохімічної виробництва – ІКФ також може застосовуватись для синтезу функціоналізованих смол, але у порівнянні з фракціями C<sub>9</sub> РПП бензину та дизельного палива вихід та якісні показники одержаної ІК смоли є нижчими, що пояснюється відмінністю хімічного складу сировини. Оскільки, у порівнянні з синтезом подібних смол на основі фракції ІК отримані нами результати задовільні і розширюють області застосування ІКС з функціональними групами. Створення технології одержання ВС з функціональними групами на основі вуглеводневої сировини та її промислове впровадження досі актуальне й забезпечить потреби різних галузей промисловості України, таких як: гумово-технічну, лакофарбову, поліграфічну, целюлозно-паперову, необхідними компонентами, які можуть замінити дорогі та дефіцитні природні аналоги.

**Література:**

- [1]. Bratychak M., Grynshyn O., Astakhova O., Shyshchak O., Waclawek W. EC&ES. 2010, 17 (3), 309-315.
- [2]. Думский Ю. В., Но Б. И., Бутов Г. М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М., 1999. 302.
- [3]. Бекирова Л. Лакокрасочные материалы. 2008. 3. 88 – 95.
- [4]. Дзіняк Б. О. Автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.17.04, 2013. 40.



# ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ДІЯЛЬНОСТІ НАФТОПЕРЕРОБНИХ ЗАВОДІВ І НАФТОХІМІЧНИХ ПІДПРИЄМСТВ

## ECOLOGICAL ASPECTS OF PETROLEUM INDUSTRY AND PETROCHEMISTRY

### ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ БІТУМІВ, МОДИФІКОВАНИХ ФЕНОЛО-КРЕЗОЛО-ФОРМАЛЬДЕГІДНОЮ СМОЛОЮ

***Юрій Демчук, Сергій Пиш'єв, Володимир Гунька***

*<sup>1</sup>Національний Університет «Львівська політехніка», 79013 м. Львів, вул. С. Бандери 12,  
Україна, e-mail: yuriy\_demchuk@ukr.net*

Попередніми дослідженнями було доведено [1-9], що феноло-крезоло-формальдегідна смола (ФіКС-Ф), отримана з фенольної фракції кам'яновугільної смоли та синтезована методом поліконденсації «сирих» фенолів з формальдегідом, є ефективним модифікатором дорожніх нафтових бітумів. Введення в склад бітумів даного модифікатора дозволяє покращити експлуатаційні показники нафтових бітумів, першочергово адгезійні, що забезпечує повний, незворотний зв'язок між бітумним в'язучим та кам'яним матеріалом [5-8].

Однак ще не вивчався вплив води на бітум у складі якого є смола ФіКС-Ф з урахуванням його подальшого застосування у якості в'язучого в асфальтобетонах. Саме це й послугувало метою досліджень, викладених нижче.

Під час тривалої експлуатації дорожнього покриття, в'язучим якого є бітуми, модифіковані ФіКС-Ф, можливою є екстракція водою фенолів, які входять у склад одержаної смоли. Це може відбуватися як за рахунок того, що у смолі містяться несконденсовані феноли, так і внаслідок можливого розкладу смоли під час модифікування бітумів. Враховуючи, що феноли є надзвичайно шкідливими речовинами, необхідно дослідити чи буде відбуватися суттєве забруднення довкілля при застосуванні бітумів, модифікованих ФіКС-Ф. Допустимий вміст фенолу у стічних та інших водах нормується та встановлюється різними нормативними документами та може суттєво відрізнятися. Наприклад, згідно [9] допустимий вміст фенолу у стічних водах має не перевищувати 0,1 мг/дм<sup>3</sup>.

Тому наступним етапом досліджень було вивчення впливу води на екстракцію фенолів з одержаної ФіКС-Ф та бітуму модифікованого, цією смолою. Згідно методик [10] було визначена концентрація фенолу та його похідних у водних екстрактах з ФіКС-Ф і модифікованого нею бітуму. Результати цих досліджень наведені в табл.і 1.

## Результати аналізу проб водних екстрактів з ФіКС-Ф та бітуму модифікованого ФіКС-Ф

Проба	Масова концентрація, мг/дм <sup>3</sup>	
	Фенол	Похідні фенолу
Водний екстракт з вихідного бітуму	0,085	0,19
Водний екстракт зі смоли (перше промивання)	319	462
Водний екстракт зі смоли (друге промивання)	82,5	57,8
Водний екстракт зі смоли (третє промивання)	7,8	4,6
Водний екстракт з модифікованого бітуму (2,4 % мас.)	0,09	0,51

Як видно з отриманих даних, вільні феноли, які здатні розчинятися у воді є в самому товарному бітумі, що застосовується для виробництва доріг.

Вміст вільних фенолів у смолі, що застосовується для модифікування, значно перевищує їх вміст у самому бітумі. Варто відзначити, що за допомогою трикратного промивання можна зменшити вміст фенолів у бітумах у 40–100 разів. Тобто на виробництві смоли перед застосуванням (за потреби) можна промивати водою, яку потім необхідно піддавати очищенню від фенолів відомими методами.

Кількість фенолу у бітумі, модифікованому непромитою ФіКС-Ф, є майже такою самою як і у вихідному бітумі; кількості гомологів фенолу збільшується лише у 2,5 рази. Таким чином, при змішуванні смоли та бітуму кількість фенолу та його похідних майже не міняється і не співпадає з кількостями, розрахованими за правилом адитивності для суміші бітум/ФіКС-Ф. Пояснюється це тим, що вільний фенол та його похідні при модифікуванні бітумів зв'язуються останнім у вигляді водонерозчинних сполук.

Вміст фенолу при трикратному промиванні модифікованих бітумів водою становить 0,09 мг/дм<sup>3</sup> і не перевищує його допустиму концентрацію у водах, що можуть застосовуватися для зрошування та удобрення [9]. Іншими словами, застосування бітумів, які модифіковані ФіКС-Ф не буде призводити до помітного погіршення екологічної ситуації.

## Література

- [1] Demchuk Y., Gunka V., Pyshyev S., Bratyshak M.: Uglekhim. Zh., 2017, 5, 23.
- [2] Gunka V., Demchuk Yu., Pyshyev S. et al.: Pet. Coal, 2018, 60, 1199.
- [3] Demchuk Y., Sidun I., Gunka V. et al.: Chem. Chem. Technol., 2018, 12, 456.
- [4] Pyshyev S., Demchuk Y., Gunka V.: Uglekhim. Zh., 2019, 4, 27.
- [5] Pyshyev S., Demchuk Yu., Gunka V. et al.: Chem. Chem. Technol., 2019, 13, 212.
- [6] Demchuk Y., Gunka V., Pyshyev S. et al.: Chem. Chem. Technol., 2020, 14, 251.
- [7] Demchuk Y., Gunka V., Sidun I., Solodky S.: Proc. of EcoComfort, 2020, 95.
- [8] Gunka V., Demchuk Yu., Sidun I. et al.: Road Mater. Pavement Des., 2021.
- [9] Стічні води. Вимоги до стічних вод і їхніх осадів для зрошування та удобрення: ДСТУ 7369:2013. – [Чинний від 2013-08-22]. – К.: Держстандарт України, 2013. – (Національний стандарт України).
- [10] Води зворотні, поверхневі, підземні. Методика виконання вимірювань масової концентрації суми летких фенолів (у перерахунку на фенол) в стічних та зворотних водах фотометричним методом: МВВ № 081/12-0606-09. – [Чинний від 2010-02-03]. – Український науково-дослідний інститут екологічних проблем (УкрНДІЕП), 2010.

# BIOMONITORING OF ENVIRONMENTAL POLLUTION BY HEAVY METALS

*Maria Waclawek*<sup>1</sup>, *Pawel Świsłowski*<sup>2</sup>, *Małgorzata Rajfur*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Society of Ecological Chemistry and Engineering, Zawiszków St. 3/103, 45-288 Opole, Poland,  
email: maria.waclawek@o2.pl*

<sup>2</sup>*Institute of Biology, University of Opole, Oleska St. 48, 45-022 Opole, Poland, phone: +48 77  
401 60 42, email: pawel.swislowski@uni.opole.pl, rajfur@uni.opole.pl*

**Keywords:** biological monitoring, biomonitoring, biological material, heavy metals, atomic absorption spectrometry

The influence of environmental pollution on living organisms has been known for a long time, but it was not until the second half of the twentieth century that methodical studies on the influence of anthropopressure on changes in ecosystems began.

Biomonitoring studies are carried out with the passive method (passive biomonitoring), in which living organisms occurring in their natural environment are analyzed, and with active methods (active biomonitoring), in which, for example, plants living in the environment with low pollution are transferred and displayed in more polluted ecosystems e.g. heavy metals.

The analysis of trace elements, including heavy metals accumulated in algae, mosses and lichens used in biological monitoring provides a lot of information on, among others concentration and origin of pollutants and the directions of their spread. Biomonitoring is used to assess the level of contamination of selected ecosystems, as well as the impact of individual emitters on the environment. An important element in determining the concentrations of trace elements in biological material used in biomonitoring is the proper planning of the experiment, taking into account, among others: methods of collecting or exposing samples, selection of analytical methods and methods of evaluation and interpretation of results.

The aim of the presented long-term research, conducted by the Research Team of the University of Opole, was to show that analytical techniques using biota samples can provide reliable data on the past, present and future state of the environment. However, it should be remembered that in order for the results of biomonitoring studies to be reliable and comparable, the applied research methodologies should be consistent and repeatable.

In the presented research, *Palmaria palmata* and *Spirogyra* sp. algae, *Pleurozium schreberi* mosses, *Hypogymnia physodes* and bark of deciduous trees were used. In samples of biological material by the method of atomic absorption spectrometry, the concentrations of heavy metals, including Ni, Cu, Zn, Cd and Pb, were determined.

On the basis of the conducted research, it was unequivocally stated that the biomonitoring methods are a good complement to the classic methods of environmental quality assessment. The analysis of the elements accumulated in the biological material provides us with information about the quality of the examined ecosystems, the introduced pollutants and their potential sources. This information allows for the introduction of effective measures to improve the quality of the environment.

## ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ НАФТОВИДОБУТКУ

*Ірина Почапська, Юрій Хлібишин*

*Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, 79013, вул. Ст.Бандери, 12,  
e-mail: iryna.y.pochapska@lpnu.ua*

При видобутку нафти (особливо парафінистої), її транспортуванні і зберіганні утворюються тверді нафтові відклади (ТНВ), основою яких є високомолекулярні тверді вуглеводні, крім цього до складу ТНВ входять рідкі вуглеводні, смоли, асфальтени, вода, солі, пісок, глина. [1] Згідно статистичних даних, в розрахунку на 1 тону добутої нафти утворюється понад 5 кілограмів ТНВ. Якщо врахувати обсяги видобутку нафти, то проблема застосування чи утилізації ТНВ є актуальною, а застосування відходів нафтовидобутку сприятиме вирішенню екологічних проблем.

Частина нафтовідходів збирається на підприємствах і регенерується, а інша, через свої фізико-хімічні властивості, майже не має застосування і не утилізується. Відходи, які не підлягають регенерації, – найнебезпечніші забруднювачі довкілля. Вони утворюються двома шляхами (якщо виключити втрати при транспортуванні і зберіганні): безпосередньо в технологічному циклі підприємства і при очищенні промислових і стічних вод, складаючи консистенцію – рідкі нафтовідходи і нафтовмісні шлами.

Відомо, що нафтозбірні трубопроводи, в основному, працюють у напірному режимі (груповий збір газу та нафти), тому накопичення парафінових відкладів зумовлене факторами, що виникають при відкладенні в ліфтових трубах. Процес утворення відкладів зумовлений і частинками, які випали раніше, а також частинками, які утворюються при очищенні компресорних і помпових труб свердловин. Процес відкладення твердих вуглеводнів у трубопроводах відбувається по всій довжині, інколи має місцевий характер – на окремих ділянках. Звичайно ж, проблема їх очистки не є такою гострою, як при відкладенні в свердловинах, однак, основні чинники, які визначають кількість твердих відкладів, це, насамперед, довжина труби, її діаметр, місце прокладення трубопроводу (під землею чи на землі), кількість встановлених фітінгів або місць «стоячої» рідини, де можуть відкладатися тверді вуглеводні [2].

Відклади твердих вуглеводнів зустрічаються в резервуарах для зберігання нафти, що є результатом двох процесів: осадження зрівноважених частинок, які знаходяться в нафті, та подальшого випадання твердих вуглеводнів з розчину. Основна кількість завислих частинок, що знаходяться в нафті, випадають з розчину під час руху нафти трубопроводами, збірними колекторами, компресорними станціями тощо. Подальший процес виділення твердих вуглеводнів з нафти в резервуарах відбувається внаслідок охолодження та випаровування нафти, але їх кількість є незначною. Це залежить від часу перебування нафти в резервуарі. Чим більший буде відстій, тим більша кількість твердих вуглеводнів відкладеться на дно, тим щільнішими будуть відклади.

Нафтовідходи, що утворюються зі свіжих нафтопродуктів і потрапляють у стічні води або збираються на підприємствах, часто дуже відрізняються властивостями, що зумовлює методи їх обробки та впливає на склад утворюваного осаду.

При дослідженні хімічного складу твердих вуглеводнів, які виділені із малосірчистих нафт, озокеритів, гідрогеніатів оливних фракцій східних нафт, доведено, що склад твердих вуглеводнів залежить від природи нафти та температури википання фракції, з якої вони виділені [3, 4].

Для оцінки та порівняння хімічного складу вузьких дистилятних фракцій зразків ТНВ та озокериту проведено їх структурно-груповий аналіз, який показав, що для всіх зразків спостерігаються спільні тенденції до зростання вмісту вуглецю в алканових структурах (від 25-30 % до 70-90 %) та зменшення частки циклоалканових структур (від 50-70% до 1-10%) на всьому температурному проміжку відбору фракцій; найбільше аренових структур (20-30%) містять оливні фракції (350-400 °С,) ТНВ. Для озокериту найбільш ароматизованими є дизельні фракції (275-375 °С,). Кількість кілець у середній молекулі дистилятних фракцій, які википають до 400 °С, для всіх зразків ТНВ, залишається постійною (1,2-1,6), але при цьому зменшується частка циклоалканових та зростає – аренових. Для наступних фракцій сумарна кількість кілець залишається постійною у одних зразків або незначно зменшується у інших.

Проведені дослідження структурно-групового складу дистилянтної частини зразків ТНВ показали, що фракції, які мають однакові межі википання, але одержані із різних зразків ТНВ, незначно відрізняються за хімічним складом, відтак будуть мати близькі фізико-хімічні властивості та аналогічне застосування [3].

Дослідженнями встановлено, що оливні фракції ТНВ та озокериту містять від 32,6 до 65% твердих вуглеводнів, вміст яких зростає із підвищенням температури википання фракцій для всіх зразків.

Визначено оптимальний режим розділення сировини на фракції, які можна використати для отримання додаткових ресурсів нафтопродуктів у вигляді фракцій: п.к. 350 °С, 350–500 °С та залишку >500 °С. Показано, що фракцію п.к. 350 °С можна використати як компонент дизельного та пічного палива, фракцію 350–500 °С як сировину для одержання парафіну, або ж при виробництві захисного воску для гуми. Залишок >500 °С використано, як замітник церезину при виробництві канатних мастил, або для одержання церезину.

Можливість переробки і утилізації відходів сприятиме покращенню екологічної ситуації, а, отже, наблизить нас до виконання Директиви [5] про відходи, яка вважається рамковою, оскільки встановлює межі та шаблони для законодавства. Один із найважливіших прописаних у ній принципів – це принцип створення "ієрархії пріоритетів поводження з відходами". Отож, переробка ТНВ і ратифікація зазначеної Директиви повною мірою, мінімізує неюажаний вплив на довкілля, а також стимулюватиме створення повноцінної системи вторинної переробки виробленої продукції.

#### Література

- [1] Сыромятников Е.В., Новоселов В.В. Прогнозирование участков трасы конденсатороводов с образованием парафиновых отложений // Материалы IV международной конференции “Химия нефти и газа”. – Том 2. – Томск. – 2000. – С. 16-18.
- [2] Хлібишин Ю. Я. Дослідження розподілу твердих вуглеводнів у фракціях твердих нафтових відкладів / Ю. Я. Хлібишин, І. Я. Почапська, О. Б. Гринишин. // Вісті Донецького гірничого інституту. – 2017. – №41. – С. 89–94.
- [3] Хлібишин Ю.Я. Дослідження дистилянтної частини високосіркової нафти Орховицького нафтового родовища / Ю. Я.Хлібишин, М. Ш. Абд Ал-Амері, О. Б. Гринишин, І. Я. Почапська. // Вісник НУ „Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – №761. – С. 205–209.
- [4] Vasquez D., Mansoori G.A. Identification and Measurement of Petroleum Precipitates // J. Petrol. Sci. & Engineering. – 2000. – Vol. 26, No. 1-4. – P. 49-56.
- [5] Directive 2008/98/EC on waste

## ВИКОРИСТАННЯ КИСЛИХ ГУДРОНІВ ТА НАФТОВИХ ЗАЛИШКІВ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ БІТУМУ

*Юрій Хлібишин, Ірина Почапська, Олег Гринишин*

*Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, 79013, вул. Ст. Бандери, 12,  
e-mail: yurii.y.khlibyshyn@lpnu.ua*

Постійне збільшення обсягів споживання товарів різного призначення супроводжується відповідним збільшенням кількості відходів, що в свою чергу спровокувало критично небезпечне забруднення біосфери, в ряді центрів хімічної та нафтохімічної промисловості. Хімічні виробництва, в тому числі і виробництво олив, є головним джерелом надходження екотоксикантів в об'єкти навколишнього середовища [1].

Забруднення територій навколо підприємств нафтопереробного комплексу здійснюється за рахунок адсорбції атмосферних викидів і фільтрації екотоксикантів із забруднених стічними водами водойм, а також в результаті накопичення і зберігання виробничих відходів [2]. У зв'язку з цим велику екологічну небезпеку становлять ставки, що містять кислі гудрони (КГ), утворені в процесі очищення оливних фракцій сірчаною кислотою.

За статистичними даними 2014 р. сукупна кількість КГ в ставках-накопичувачах на території країн колишнього СРСР становить приблизно 1,343 млн т, при цьому в рік утворюється понад 180 тис. т КГ.

Кислі гудрони належать до відходів 2 класу небезпеки, і на сьогоднішній день відсутні універсальні технології їх комплексної переробки, що створює певні труднощі при знищенні ставків-накопичувачів КГ. Кислі гудрони – великотоннажні проблемні для утилізації відходи нафтопереробної і нафтохімічної промисловості, що утворюються при очищенні спеціальних олив: конденсаторних, трансформаторних, гідравлічних, медичних, парфумерних і т.д., а також при виробництві флотаційних реагентів і присадок, сульфуванні окремих вуглеводнів і нафтових фракцій. В результаті очищення утворюється емульсія, верхній шар якої є кисла олива, а нижній шар – кислий гудрон, що складається з продуктів побічних реакцій, надлишку сірчаної кислоти і невелика кількість оливи, адсорбованого на різних твердих частинках.

На пострадянському просторі процес очищення різних фракцій нафти (оливних, гасово-газойлевих) за допомогою  $H_2SO_4$ , а також при отриманні товарних нафтопродуктів здійснюється понад 200 років.

Кислі гудрони відносяться до нафтових відходів, які найбільш важко утилізувати та за обсягом накопичення посідають друге місце після нафтових шламів. За фізико-хімічним складом – це смолоподібна високов'язка маса, що містить різноманітні органічні сполуки, сірчану кислоту і воду, яка утворюється в процесі сірчано-кислотного очищення дистилятів і залишкових олив, при отриманні сульфоокислот, при очищенні парафінів, у виробництві присадок, де застосовується сірчана кислота або олеум як реагент [2, 4].

Екологічна небезпека кислих гудронів полягає в тому, що їх хімічний склад фактично не дозволяє безпосереднє використання. Результатом цього є складування кислих гудронів в ставках-накопичувачах, що створює без належної утилізації значну екологічну небезпеку. При такому «захороненні» кислого гудрону відбувається забруднення навколишнього середовища, а саме закислення ґрунту та водойм, і, як наслідок, знищення флори і фауни. Ставки розташовані на великих площах та містять тисячі тонн відходів, їх загальна маса в Україні і за кордоном досягає мільйонів тонн. Так, тільки на території Львівської області знаходиться не менше 150 тис. м<sup>3</sup> кислих гудронів [4].

Переробка багаторічних накопичень кислих гудронів з метою мінімізації їх негативного впливу на навколишнє середовище є досить складним і актуальним завданням та потребує розробки інноваційних технологій і обладнання.

За тривалий період використання у нафтопереробній галузі методу очищення нафтопродуктів сірчаною кислотою, запропоновано багато варіантів утилізації утворених при цьому кислих гудронів. Це зумовлено тим, що кислі гудрони, як вже зазначалось, є небезпечними для навколишнього середовища та створюють значні екологічні проблеми. Також в ставках-накопичувачах кислих гудронів зосереджена велика кількість вуглеводнів та інших сполук, які, безсумнівно, повинні бути утилізованими з користю для промисловості [6].

В даний час процес очищення сірчаною кислотою хоч і замінюється на більш досконалі і ефективні – екстракційний і гідрогенізаційний, однак, проблема переробки накопичених кислих гудронів стоїть дуже гостро і вимагає екологічно обґрунтованого способу їх утилізації [6].

Сучасні технології утилізації КГ за принципом впливу на відходи запропоновано класифікувати наступним чином:

- піроліз під впливом високих температур (800-1200 °C) з отриманням  $H_2SO_4$ , тепла, високосірчаного коксу, активного вугілля ;
- низькотемпературне розкладання в межах 150-350 °C з отриманням бітумів;
- гідроліз водою або парою з отриманням розведеної  $H_2SO_4$  і компонентів палива;
- нейтралізація різними агентами з отриманням палива, ПАР, або для знешкодження відходів [1-2].

Природно, ця класифікація є умовною, так як для досягнення потрібного результату доводиться застосовувати комбіновані методи.

У країнах Європейського Союзу технології переробки КГ спрямовані на отримання з нього твердого палива в кусковому або гранульованому вигляді. У багатьох країнах основні розробки в цій галузі спрямовані на застосування продуктів утилізації КГ як будівельно-дорожніх матеріалів.

Однак основні технології утилізації, описані у літературі, стосуються так званого “свіжого”, отриманого щойно з виробництва кислого гудрону. Кислий гудрон, який перебуває на зберіганні в ставках-накопичувачах протягом десятків років за своїми властивостями відрізняється від “свіжого” гудрону [6] і, зазвичай, не підлягає утилізації описаними вище методами. У цьому дослідженні вивчено один з напрямів кваліфікованої переробки саме кислого гудрону, який тривалий час перебував на зберіганні в ставках-накопичувачах.

Метою проведення дослідження було встановлення впливу різних параметрів на процес переробки в нафтовий бітум кислого гудрону, що тривалий час перебував на зберіганні в ставках-накопичувачах.

Дослідження проводилися з кислим гудроном, який вже досить довгий час перебував у ставках-накопичувачах Львівського дослідного нафто-маслозаводу та мають характеристики [6]. Також об'єктами досліджень були гудрон виділений із західноукраїнських парафіністих нафт атмосферно-вакуумною перегонкою, відібраний на ПАТ «НПК-Галичина» (м Дрогобич) та залишок від перегонки газового конденсату східноукраїнських родовищ, відібраний на Шебелинському ВПГКН ДК «Укргазвидобування» НАК «НГУ».

Необхідно зазначити, що проводячи дослідження процесу одержання бітуму, насамперед, вивчали вплив співвідношення кислого та прямогонного гудронів на процес утворення бітуму при інших постійних умовах: температура при подачі кислого гудрону 150 °C, питома швидкість подачі гудрону 3г/хв.×кг, швидкість підвищення температури 3 °C/хв., кінцева температура 330 °C.

Дослідженнями встановлено, що із збільшенням вмісту в суміші кислого гудрону температура розм'якшення зростає, а дуктильність та penetрація знижується. Розчинність одержаних бітумів в бензолі є більше 99% та мало змінюється в досліджуваному діапазоні. Слід звернути увагу на те, що при значно більшому вмісті кислого гудрону в суміші для обох нафтових залишків, розчинність в бензолі знижується, внаслідок чого порушується гомогенність одержаного бітуму. В одержаних бітумах відсутні водорозчинні кислоти та луги, а вміст водорозчинних сполук є менше 0,2%. Встановлено, що вихід газоподібних продуктів зростає із збільшенням в суміші кислого гудрону, а інтенсивність виділення є найбільшою в інтервалі 290-330 °С.

Виходячи з результатів проведених дослідів, можна констатувати, що змінюючи співвідношення кислого та прямогонного гудрону в суміші можна змінювати якість бітуму в широкому інтервалі.

Проведене дослідження показало, що початкова температура в реакторі мало впливає на основні якісні показники бітуму: температура розм'якшення, дуктильність, penetрацію, розчинність в бензолі, вміст водорозчинних сполук, кислот та лугів. Проте початкова температура в реакторі впливає на перебіг процесу. При підвищенні температури в реакторі вище 160 °С спостерігається підвищене утворення піни та значне збільшення реакційної маси. Так при подачі кислого гудрону до прямогонного гудрону нагрітого вище 100°C починається реакція сірчаної кислоти з найбільш реакційно здатними компонентами гудрону. Продуктами цієї реакції є вода та сірчистий газ, які випаровуються та створюють бітумну піну. Об'єм реакційної маси збільшується в 2-3 рази порівняно з загальним об'ємом кислого та прямогонного гудрону при веденні процесу, коли початкова температура в реакторі 100-180 °С. При вищих початкових температурах в реакторі утворення газоподібних продуктів є ще вищим, що значно ускладнює проведення процесу та може привести до викиду реакційної маси із реактора. подача кислого гудрону в реактор при температурі вище 200 °С сприяє одержанню бітуму в якому порушена гомогенність та наявні продукти ущільнення в вигляді дрібних крупинок.

Ще одним важливим аспектом дослідження було визначити інтенсивність перебігу процесу. Швидкість подачі кислого гудрону в реактор буде визначати інтенсивність перебігу процесу, а тому важливим є дослідити цей чинник. Умови дослідів: кількість кислого гудрону 25%, температура в реакторі 160 °С, швидкість підвищення температури 3 °С/хв., кінцева температура нагріву 320 °С. подача кислого гудрону здійснювалась із швидкістю 1,5; 2; 3; 6 г/хв.×кг. Дослідженнями встановлено, що питома швидкість подачі кислого гудрону в реактор не має визначального впливу на якість одержаного бітуму. Так одержані зразки мають температуру розм'якшення 91-95 °С, дуктильність 3,2-4,0 см., розчинність у бензолі 99,4-99,6 % мас. Зростання питомої швидкості подачі кислого гудрону веде до інтенсифікації процесу та зростання виділення газу та утворення піни. При максимальній швидкості 6 г/хв.×кг відбувається значне збільшення реакційної маси та її викид із реактора.

Важливим чинником ведення процесу є інтенсивність нагріву реакційної маси або швидкість підвищення температури. При однакових постійних умовах швидкість підвищення температури в межах від 1 до 5,5 °С /хв. мало впливає на якість одержаного бітуму та плавність ведення процесу. Із зростанням швидкості нагріву, зростає швидкість реакції та інтенсивність процесу, що приводить до інтенсивного виділення парів та зростання реакційного об'єму.

Як показали результати досліджень, процес одержання бітуму із суміші кислого та прямогонного гудрону можна проводити при одноразовому їх змішуванні, при цьому



температура суміші має бути нижчою 100 °С. Слід зазначити, що наступний нагрів суміші має відбуватись із швидкістю підвищення температури в межах 1,5-2 °С/хв., тоді виділення парів та піноутворення відбувається не так інтенсивно, а реакційний об'єм збільшується лише в 2-3 рази. Однак в цьому випадку процес триває дещо довше, ніж при поступовій подачі кислого гудрону у прямогонний нагрітий вище 100 °С. Неможливість детально розглянути названі обмеження в рамках даного дослідження породжує потенційно цікавий напрям подальших досліджень. Вони, зокрема, можуть бути орієнтовані на виявлення і встановлення якнайкращих умов процесу з врахуванням швидкості подачі кислого гудрону і швидкості перемішування.

Однак неможливо не відмітити, що прямогонний і кислий гудрони є речовинами з високою в'язкістю, а тому інтенсивність масообміну буде значно впливати на інтенсивність та плавність проведення процесу. Отже, обов'язковою умовою проведення процесу є перемішування. Дослідження інтенсивності перемішування в межах від 50 до 250 обертів в хвилину показали відсутність такого впливу на якість одержаних бітумів за рівних початкових умов. Результатами проведених досліджень дозволяють стверджувати наступне: без перемішування одержується неякісна гетерогенна бітумна маса, а утворені асфальтени внаслідок високої молекулярної маси та високої адгезії осідають на стінках реактора. В результаті чого асфальтени піддаються дії високої температури та карбонізуються, перетворюючись в малорозчинний продукт, який перешкоджає нагріву всієї маси. Водночас, перемішування дає змогу не тільки уникнути осідання асфальтенів, а й дозволяє зменшити утворення піни і об'єм реакційної маси.

#### Література

- [1] Leonard, A., Sunday, Stegemann, Julia, A., & Roy, Amitava (2010). Characterization of acid tars. *Journal of Hazardous Materials*, 17, Issues 1–3, 382-392.
- [2] Дворянинов Н. А. Новые технологические решения для переработки кислых гудронов и нефтешламов в товарные виды продукции / Н. А. Дворянинов, А. Д. Зорин, Е. Н. Каратаев и др. // *Рециклинг отходов*. – 2007. – №4. – С. 12–15.
- [3] Поконова Ю.В. Масляные кислые гудроны как сырье для получения катионитов // *Химия и технология топлив и масел*. – 2004. – № 3. – С. 48–50.
- [4] Топільницький П.І. Проблеми утилізації ставкових кислих гудронів / Топільницький П.І., Приварська М.І., Романчук В.В. та ін. // *Збірник матеріалів 2-го Міжнародного конгресу «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування»* (вересень 2012 р., м. Львів). – Львів, 2012.- с.66.
- [5] Jafari, Ahmad, Jonidi, Hassanpour, Malek, Farzadkia, Mehdi (2016). Economic evaluation of recycling acidic sludge project of reprocessing industries to bitumen (A case study). *Environmental Technology & Innovation*, 5, 30-40.
- [6] Фридер І.В., Топільницький П.І., Гринишин О.Б., Використання кислих гудронів у виробництві нафтових бітумів // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка"*. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С. 452-457.

## СОРБЦІЯ НАФТИ ПРИРОДНИМ КЛИНОПТИЛОЛІТОМ

*Зеновій Знак, Роман Мних, Марта Пиріг*

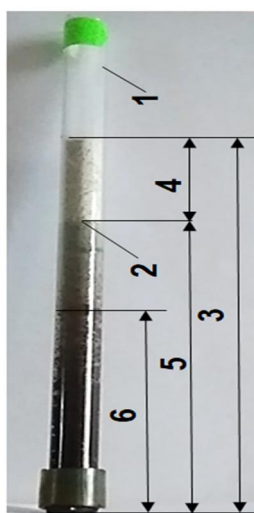
*Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, вул. С.Бандери, 12,  
znak\_zo@ukr.net*

Видобування, перероблення та транспортування нафти часто супроводжується її розливами. Серйозну загрозу довкіллю створюють аварії комунікацій чи технологічного обладнання. Це призводить до забруднення ґрунтів, ґрунтових вод, дорожніх покриттів тощо. Наприклад, вміст нафтопродуктів у ґрунтах на залізничних перегонах становить 2 г/кг, а на станціях – до 100 г/кг. Самоочищення цих середовищ може тривати роки. Тому пошук дешевих і ефективних способів вилучення нафти з цих середовищ або її іммобілізація є вельми актуальним завданням. Сорбційні методи є практично єдиними, що дають змогу очищати різні середовища від нафти і нафтопродуктів без виникнення вторинного забруднення.

Мета роботи полягала у встановленні сорбційної здатності природного клиноптилоліту щодо нафти для його застосування в процесах очищення ґрунтів та територій.

Дослідження з визначення сорбційної здатності клиноптилоліту щодо нафти Бориславського родовища виконували за власною методикою із застосуванням його фракцій 0,1...0,25; 0,25...0,5; 0,5...1,0; 1,0...1,5; 1,5...2,0 мм. У дослідженнях використовували клиноптилоліт без (нативна форма) та після термічної активації за температур 100±2 і 175±5 °С.

Сорбцію нафти клиноптилолітом досліджували з використанням скляних картриджів (внутрішній діаметр – 10 мм, висота – 200 мм) заповнених клиноптилолітом (висота шару цеоліту – 150±2 мм) (рис. 1).



*Рис. 1. Картридж:  
1 – скляний корпус;  
2 – фронт сорбції;  
шари цеоліту:  
3 – початковий; 4 – вільний («чистий»); 5 – працюючий;  
6 – «темний»*

Картриджі з цеолітом, нижні частини яких занурено у нафту, закріплювали вертикально у штативі, який розташовували у термостаті; дослідження сорбції нафти проводили за температури 25±0,1 °С.

Практично зразу ж після занурення картриджу в нафту спостерігалось забарвлення клиноптилоліту над рівнем нафти, що свідчило про дуже швидкий початок сорбції. Впродовж перших приблизно 5 год динаміка руху фронту сорбції шаром цеоліту для певної фракції цеоліту була практично однаковою (рис. 2). Цей процес практично в усіх випадках тривав 30-32 год, після чого приріст висоти працюючого шару був незначним (рис. 2). Водночас чіткої залежності швидкості переміщення фронту сорбції впродовж 4-6 год від дисперсності частинок клиноптилоліту не виявлено.

Так, для фракцій клиноптилоліту, мм: 0,1...0,25; 0,25...0,5; 0,5...1,0; 1,0...1,5; 1,5...2,0 вона дорівнювала 11,5; 8,1; 10,8; 3,75 і 4,1 мм/год відповідно. Це можна пояснити тим, що нафта – речовина багатокомпонентна, а окремі компоненти сорбуються з різною швидкістю. Це підтверджується різною інтенсивністю забарвлення окремих шарів клиноптилоліту.

Умовно можна виокремити «темний» шар (рис. 1, поз. 6), зумовлений сорбцією важчих фракцій нафти. Впродовж перших 4-6 год чіткої залежності висоти «темного» працюючого шару від дисперсності цеоліту не виявлено (рис. 3). Це, ймовірно, зумовлено тим, що окремі фракції нафти сорбуються по чергові: спершу – легші, які слугують розчинником для важчих і сприяють їх дифузії у верхні шари цеоліту. Такі міркування підтверджуються тим, що з часом все більш стає помітною різниця між загальною висотою забарвленого шару та висотою «темного» прошарку.

Можна припустити, що для більш дисперсних фракцій площа контакту частинок більша, тому формування фронту сорбції відбувається завдяки сорбції нафти здебільшого на поверхні частинок цеоліту. Тобто суттєву роль відіграє капілярний ефект.

І навпаки, зі збільшенням розмірів частинок та відповідно зменшенням площі їх контакту превалює дифузія фракцій нафти у їх внутрішні області. Тому як загальна висота працюючого шару, так і висота «темного» шару для фракцій 1,0...1,5 і 1,5...2,0 мм практично однакові.

Зі збільшенням дисперсності цеоліту маса сорбованої нафти зростає, що загалом корелює із величинами висоти працюючого шару та «темного» шару. Наприклад, маса нафти, поглинутої впродовж 30...32 год цеолітом фракції 1,5...2,0 мм дорівнює 1,6 г, а для фракції 0,1...0,25 втричі більше – 4,9.

Однак, з урахуванням висоти (маси) шару цеоліту, який поглинув нафту, динамічна сорбційна ємність для усіх фракцій клиноптилоліту відрізняється незначно. Так, для цеоліту з еквівалентним діаметром 0,175; 0,375; 0,75; 1,25 і 1,75 мм сорбційна ємність через 30..32 год становить 0,59; 0,47; 0,53; 0,70 і 0,65 г/см<sup>3</sup> відповідно. Найбільша сорбційна ємність притаманна цеоліту з більшими розмірами. Такий ефект зумовлений своєрідним хроматографуванням фракцій нафти: легші фракції швидше дифундують по шару цеоліту. Відповідно, питомий вміст цих фракцій, які можуть слугувати розчинником (елюентом) для важчих фракцій, зменшується. У фракціях 1,0...1,5 і 1,5...2,0 мм через значно меншу площу контакту між частинками легші фракції нафти повніше сорбуються частинками цеоліту, що сприяє сорбції важчих фракцій. У підсумку, сорбційна ємність цих фракцій є більшою, ніж високо дисперсних. Зменшення динамічної сорбційної ємності клиноптилоліту в часі є відносним, оскільки одночасно зі збільшенням маси поглинутої нафти зростає висота працюючого шару.

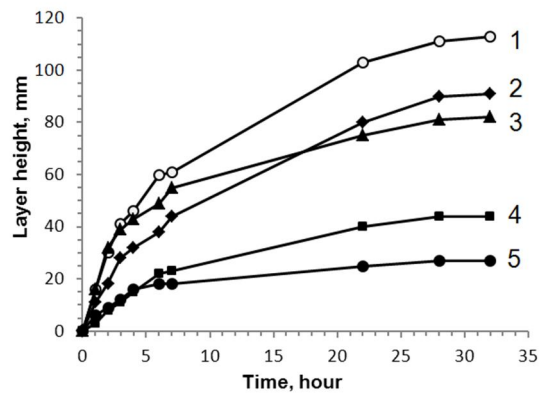


Рис. 2. Залежність висоти працюючого шару неактивованого цеоліту від часу; фракції, мм:  
1 – 0,1...0,25; 2 – 0,25...0,5;  
3 – 0,5...1,0; 4 – 1,0...1,5; 5 – 1,5...2,0

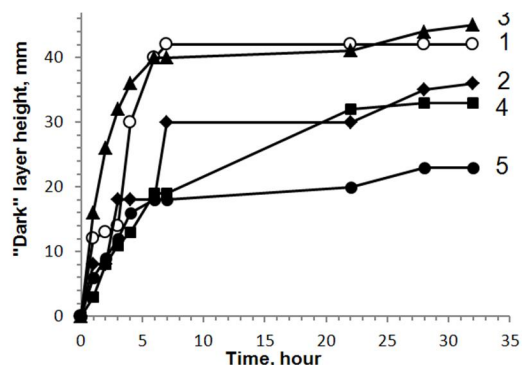


Рис. 3. Залежність висоти «темного» шару цеоліту від часу для фракцій, мм:  
1 – 0,1...0,25; 2 – 0,25...0,5; 3 – 0,5...1,0;  
4 – 1,0...1,5; 5 – 1,5...2,0

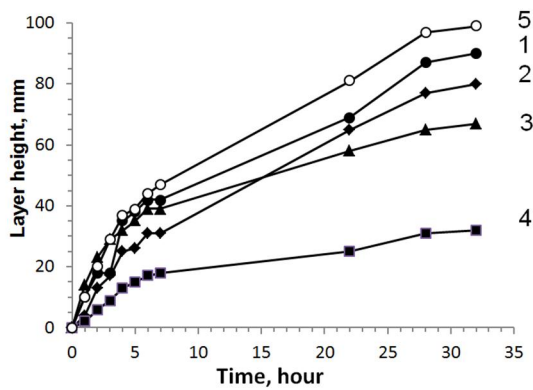


Рис. 4. Залежність висоти працюючого шару активованого цеоліту від часу для фракцій (мм); температура активації:  $100 \pm 2$  °C: 1 – 0,1...0,25; 2 – 0,25...0,5; 3 – 0,5...1,0; 4 – 1,0...1,5;  $175 \pm 5$  °C: 5 – 0,1...0,25

40 %. Хоча сорбційна ємність для фракції 1,0...1,5 мм як активованого, так і вихідного клиноптилоліту була практично однаковою.

За необхідності ліквідації свіжих проливів нафти важливою є швидкість її сорбції. Збільшення еквівалентного діаметра цеоліту (зменшення дисперсності його частинок) призводить до зменшення швидкості руху фронту сорбції шаром клиноптилоліту (рис. 5).

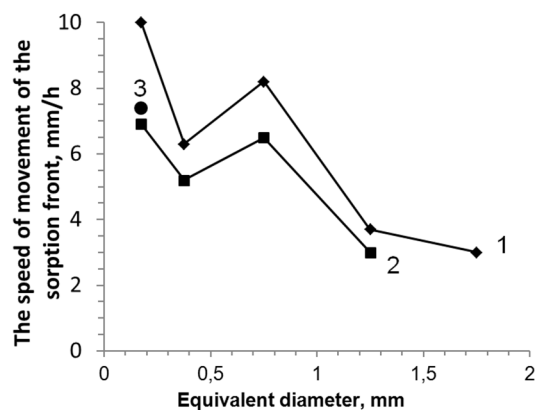


Рис. 5. Залежність швидкості переміщення фронту адсорбції нафти від еквівалентного діаметра клиноптилоліту: 1 – неактивований; 2 – активований за  $100 \pm 2$  °C; 3 – активований за  $175 \pm 5$  °C

Окрім того, подрібнений цеоліт варто використовувати для формування захисних дамб водойм біля нафтопереробних підприємств, нафтобаз, АЗС.

Природний клиноптилоліт у нативній формі містить фізично сорбовану та хімічно зв'язану воду, яка може негативно впливати на сорбцію нафти. Тому надалі досліджували сорбцію нафти клиноптилолітом, дегідратованим за температур  $100 \pm 2$  та  $175 \pm 5$  °C. Характер зміни висоти забарвленого (працюючого) шару від часу та значення його загалом були схожими, як і для нативної форми клиноптилоліту (рис. 4).

Водночас маса сорбованої термічно активованим цеолітом нафти була дещо меншою, ніж початковим. Так, для фракцій цеоліту, активованого за  $100 \pm 2$  °C, 0,1...0,25; 0,25...0,5; 0,5...1,0 та 1,0...1,5 мм вона дорівнювала (г) 3,9; 3,4; 2,5 і 2,2, що менше, ніж для його нативної форми на 11...40 %. Абсолютне значення сорбційної ємності нативної форми цеоліту більше, ніж для активованого від 8 до

40 %. Хоча сорбційна ємність для фракції 1,0...1,5 мм як активованого, так і вихідного клиноптилоліту була практично однаковою.

За необхідності ліквідації свіжих проливів нафти важливою є швидкість її сорбції. Збільшення еквівалентного діаметра цеоліту (зменшення дисперсності його частинок) призводить до зменшення швидкості руху фронту сорбції шаром клиноптилоліту (рис. 5). Швидкість поглинання нафти вихідним та термічно активованим клиноптилолітом із збільшенням його еквівалентного діаметра змінюється за подібними залежностями. Цікаво, що більша швидкість сорбції притаманна саме неактивованому клиноптилоліту. Швидкість сорбції нафти ( $\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{год}$ ) для фракцій 0,1...0,25; 0,25...0,5; 0,5...1,0 та 1,0...1,5 мм дорівнювала: – для нативної форми: 1,04; 0,79; 0,99 і 0,60; – для активованої за  $100 \pm 2$  °C: 0,85; 0,70; 0,90 і 0,66; – активованої за  $175 \pm 5$  °C – 1,13.

Отже, на підставі отриманих результатів досліджень сорбції нафти клиноптилолітом різної дисперсності можна рекомендувати такі головні способи застосування природного клиноптилоліту: високо дисперсний – для локалізації та ліквідації свіжих проливів нафти та нафтопродуктів; грубодисперсний – для застарілих проливів, зокрема, для очищення щебеня залізничного полотна.

# DEGRADATION OF BENZENE IN WASTEWATER USING HYDRODYNAMIC CAVITATION

*Zenovii Znak<sup>1</sup>, Yurii Sukhatskiy<sup>1</sup>, Roman Mnykh<sup>1</sup>, Parag Gogate<sup>2</sup>, Pooja Thanekar<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Lviv Polytechnic National University, Bandera Str. 12, Lviv 79013, Ukraine*

*<sup>2</sup>Institute of Chemical Technology, Matunga, Mumbai 40019, India*

*znak\_zo@ukr.net*

Aromatic pollutants such as benzene, toluene, naphthalene and xylenes (BTNX) are persistent and major causes of environmental concern. The existence of these pollutants in the environment is mainly due to release through underground storage tanks in the refineries, oil wells as well as leakage during transportation. Benzene has a significant ability to remain in the environment due to the strong chemical stability. Benzene, being carcinogenic compound causes many hazardous health effects such as cancer of blood forming organs, skin irritation, and redness, defects in the immune system which increases infection chances. Considering the high chances of occurrence and hazardous effects, it is important to develop an efficient approach for the complete removal of benzene.

An advanced technology called hydrodynamic cavitation (HC) is considered in the present work for the treatment of wastewater contaminated with benzene. In HC, cavitation generation is based on the local variations in the pressure and kinetic energy in the flowing liquid due to geometric constrictions such as nozzles, venturi or orifice. During cavitation, hot spots are generated with an extremely high temperature and pressure of about 5000 K and 1000 atm respectively. The generated hot spots along with intense turbulence can intensify the effects in oxidation of pollutants.

The HC reactor up mainly consists of feed tank, a reciprocating pump, cavitation chamber involving nozzle and control valves to adjust the flow through the cavitating device. The cavitation chamber is made up of quartz glass in the form of 3 nozzles, each of diameter 2 mm. The angle between the axis of the nozzles lies between 160-165°. The temperature of the solution was monitored by a thermometer. The air circulation in the reaction system was provided using air compressor and air flow was controlled by a rheometer.

Concentration of benzene in the solution was analyzed using UV-visible spectrophotometer (Specord 40 M and ULab 102) at regular intervals of time. For any analysis, fixed quantity of sample was taken and the absorbance measured at wavelength of 254 nm.

Experiments were performed at different inlet pressures in HC ranging from 0.18 to 0.39 MPa. The obtained results are depicted in Fig. 3 and it is seen that the extent of degradation of benzene was favored initially but decreased subsequently beyond the pressure value of 0.24 MPa, which can be established as optimum. The maximum degradation of 98.9% with rate constant of 0.078 min<sup>-1</sup> was achieved at an inlet pressure of 0.24 MPa. Subsequently, at inlet pressure of 0.39 MPa much lower degradation of benzene as 58% with rate constant as 0.019 min<sup>-1</sup> was achieved. The observed trend is attributed to the fact that, beyond the optimum value of inlet pressure (in this case 0.24 MPa), cavitation intensity reduces due to cavity cloud formation.

The effect of using air was studied by introducing air into the feed tank using compressor at varying flow rate between 40 to 120 mL/min at fixed inlet pressure of 0.39 MPa. The trends for the extent of degradation and rate constants obtained at different air flow rates have been depicted in Fig. 2. From the obtained results, it is seen that higher degradation is observed with an increase in the air flow rate from 40 to 60 ml/min however, further increase in the air flow rate to

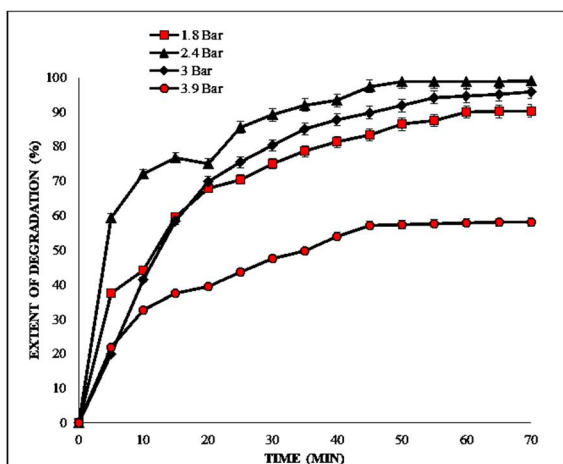


Fig. 1: Effect of inlet pressure on the extent of degradation of benzene under adiabatic conditions

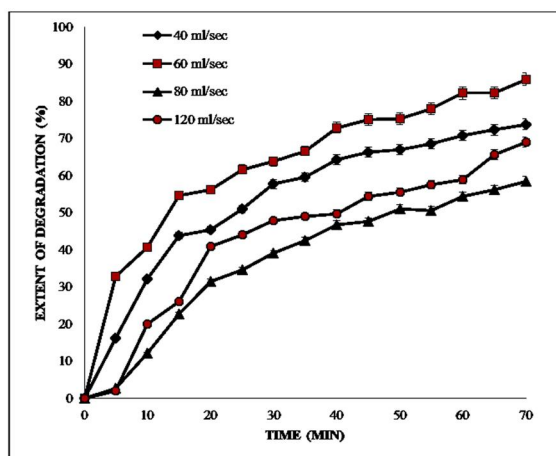


Fig. 2: Effect of the combination of HC with air on the extent of degradation of benzene under adiabatic conditions

80 ml/min reduced the extent of degradation. The maximum degradation of benzene as 86.7% with rate constant being  $0.029 \text{ min}^{-1}$  was achieved at air flow rate of 60 mL/min within 70 min of treatment.

In the present work, although only HC resulted in comparatively higher extent of degradation (98.9%) than that obtained when operated using the combination of HC with air, the formation of some intermediates were observed, meaning the mineralization extent is lower. However, the combination of HC with air resulted in no formation of intermediates, which means that the mineralization extent would be higher compared to only operation of HC.

Series of experiments were also performed under isothermal conditions at different inlet pressures ranging from 0.18 to 0.39 MPa.

Fig. 3 depict the results obtained for the benzene degradation and kinetic rate constants. The maximum degradation of 98% was achieved at pressure of 0.24 MPa, which decreased to 73.6% with a further increase in pressure to 0.39 MPa. The similar trend of increase in the inlet pressure increasing the extent of degradation till the optimum value is reported by many research scientists, though with different optimum as explained earlier for the case of adiabatic operations. Under isothermal condition, the combination of HC with air resulted in 83.5% of degradation at inlet pressure of 0.39 MPa when air was injected at flow rate of 60 mL/min whereas, the combination of HC with air resulted in 86.7 % under adiabatic condition at the

same inlet pressure as well as air flow rate. Also, under isothermal condition, the extent of degradation of 89% was achieved at inlet pressure of 0.39 MPa when air was injected at flow rate of 80 ml/sec whereas, under adiabatic condition, the combination of HC with air resulted in 98.8% of degradation at same inlet pressure as well as air flow rate. The presence of air (oxygen) also contributes to the oxidation of benzene under adiabatic conditions due to an increase in the temperature which ultimately enhances reaction rate. This is particularly observed within 30-40 minutes of the treatment time. However, under isothermal conditions, the role of oxygen decreases as the temperature is practically constant.

The extent of degradation obtained under adiabatic condition and isothermal conditions was also dependent on the pressure (Table). At lower pressures, adiabatic operation was found to be favorable possibly due to the fact an increase in the temperature favored the kinetics for degradation and hydroxyl radical formation.



At higher pressure, however, the extent of degradation was low (58%) for adiabatic conditions than that obtained under isothermal condition (72.6%) at the same inlet pressure of 0.39 MPa.

This can be attributed to the fact that under the adiabatic condition at inlet pressure of 0.39 MPa, the reaction temperature reached to 50°C which leads to generation of vaporous cavities collapsing less violently and ultimately reduces the extent of degradation. Typically it is observed that an increase in the solution temperature increases the extent of degradation only till an optimum value. Beyond the optimum value, the generation of vaporous cavities is responsible for lowering the cavitation intensity and hence, the extent of degradation. Under isothermal condition, the solution temperature was constant at 20-22 °C which resulted in an enhanced extent of degradation as compared to that obtained under adiabatic condition.

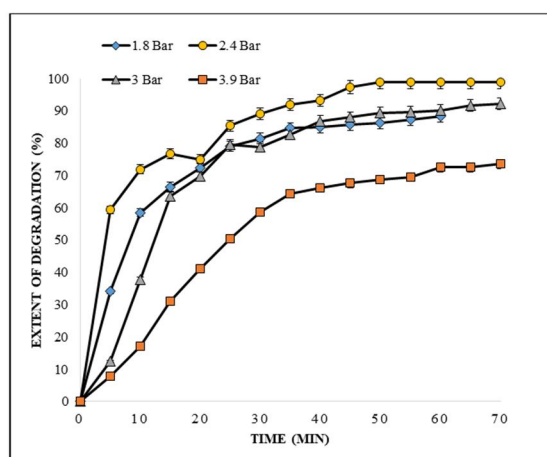


Fig. 3: Effect of inlet pressure on the extent of degradation of benzene under isothermal conditions

#### Comparison of final extent of degradation under adiabatic and isothermal conditions using HC alone

Inlet pressure, MPa	Extent of degradation under adiabatic conditions (%)	Extent of degradation under isothermal conditions (%)
0.18	90.2	88.3
0.24	98.9	98.9
0.30	96	92.3
0.39	58	73.6

The present work has clearly established the effectiveness of the HC alone as well as the combined treatment of HC with air for the degradation of benzene.

It has been also observed that the adiabatic condition is beneficial in terms of the enhanced degradation as compared to the degradation obtained under isothermal conditions. It was also observed that the use of cavitation for initial 30 min followed by only circulation of 40 min resulted in 92.8% of degradation at an inlet pressure of 0.39 MPa in presence of air circulated at flow rate of 80 mL/min.

Overall, from the obtained results, it can be established that the combined approach of HC with air under adiabatic conditions and optimized pressure is the best treatment approach for near complete removal of benzene from aqueous solution.

## ВИКОРИСТАННЯ РОСЛИННИХ ТЕСТ-СИСТЕМ ДЛЯ ОЦІНКИ ФІТОТОКСИЧНОСТІ НАФТОЗАБРУДНЕНИХ ҐРУНТІВ

*Лариса Черняк, Олександр Міхєєв*

*Національний авіаційний університет, м. Київ, проспект Любомира Гузара, 1,  
e-mail:specially@ukr.net*

Серед актуальних питань зменшення впливу техногенної діяльності людини на навколишнє середовище, є зниження рівня деградації та хімічного забруднення ґрунтів на територіях техногеннонебезпечних об'єктів. Як зазначається у «Концепції екологічного нормування допустимого антропогенного навантаження на ґрунтовий покрив» [1], на сьогодні значна кількість ґрунтового покриву на даних підприємствах забруднена важкими металами, нафтопродуктами та іншими техногенними викидами. До таких об'єктів належать, у тому числі, аеропорти та інші підприємства, де здійснюються технології приймання, зберігання та видачі нафтопродуктів для заправлення транспортних засобів [2-4]. У результаті різного характеру втрат (експлуатаційних та аварійних) відбувається потрапляння нафтопродуктів до навколишнього середовища і, зокрема, ґрунтового покриву, як на території даних підприємств, так і на прилеглих до них територіях. Тому, актуальним є завдання розробки системи постійного моніторингу рівня фітотоксичності ґрунтів на територіях аеропортів та на прилеглих до них територіях, з метою підвищення рівня екологічної безпеки даних техногеннонебезпечних об'єктів.

Серед основних джерел забруднення ґрунтів нафтопродуктами на території аеропорту є склади паливно-мастильних матеріалів (ПММ), служба ПММ, авіаційно-технічні бази та транспортні засоби. Відомо, що нафтохімічне забруднення ґрунтового покриву характеризується певними особливостями [1]. Ступінь проникнення нафтопродуктів до ґрунтового покриву залежить, у першу чергу, від виду та структури підґрунтового шару, гідрологічних умов, а також від властивостей ПММ (фракційного складу, в'язкості густини, та ін.). Що, зокрема, підтвердили результати наших експериментальних досліджень рівня фітотоксичності ґрунтів забруднених різними видами палив. Тому, підвищені рівні забруднення ґрунтів хімічними речовинами локалізуються переважно безпосередньо у місцях їх викиду до навколишнього середовища. Це, у свою чергу, може призводити до поступової зміни хімічного складу ґрунтового покриву, наслідком чого може бути порушення взаємозв'язків геохімічного середовища та живих організмів, у результаті чого ґрунти втрачають здатність до самовідновлення та поглиблюється ступінь їх деградації. З цієї причини, найважливішою проблемою у забезпеченні екологічної безпеки об'єктів паливо-заправних служб аеропортів є забезпечення постійного моніторингу рівня забрудненості ґрунтів нафтопродуктами. У результаті аналізу експериментальних досліджень рівня фітотоксичності ґрунтів, штучнозабруднених нафтопродуктами, у різній кількості по відношенню до ОДК (зокрема авіаційним керосином), нами запропоновано систему моніторингу стану ґрунтів на території сучасних аеропортів та на прилеглих до них територіях, з використанням рослинних



тест-систем (зокрема, *Lactuca sativa*). Використання даної системи моніторингу дозволить підвищити рівень екологічної безпеки ґрунтів на даних об'єктах.

#### Література

- [1] Джура Н.: Можливості використання рослинних тест-систем для біомоніторингу нафтозабруднених ґрунтів. Біологічні студії, 2011, Том 5/№3, 183-195
- [2] Франчук Г., Ісаєнко В.: Екологія, авіація і космос. НАУ, Київ, 2005.
- [3] Маджд С., Кальницька Д.: Визначення категорій екологічних аспектів підприємств цивільної авіації (на прикладі міжнародного аеропорту «Бориспіль»). Наукоємні технології, 2018, №1, С. 125–129.
- [4] Маджд С.: Оцінка рівня забруднення ґрунтових вод нафтопродуктами поблизу підприємств цивільної авіації. Вісник НАУ. 2015. № 1 (62). С. 80–84.

# ACTIVATED CARBONS FROM THERMOCHEMICAL TREATMENT OF HEMP STALKS

*Katarzyna Pstrowska<sup>a</sup>, Jan Kaczmarczyk<sup>a</sup>, Serhiy Pyshyev<sup>b</sup>, Marek Kulażyński<sup>a</sup>*

*<sup>a</sup> Department of Advanced Materials Technologies, Wrocław University of Science and Technology, Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław, Poland; katarzyna.pstrowska@pwr.edu.pl*

*<sup>b</sup> Institute of Chemistry and Chemical Technology, Lviv Polytechnic National University, Bandery 12, 79013 Lviv, Ukraine*

## 1. Introduction

Between 1750 and 2011, human activities have caused an increase of nearly 40% in the atmospheric concentration of CO<sub>2</sub> [1]. It is indisputable that action must be taken to protect the climate on a large scale. However, it should also be remembered that smaller-scale activities are essential and contribute to climate protection. The use of biomass, especially waste biomass, may contribute to limiting the use of nonrenewable energy sources [2], the use of petroleum derivatives for the production of, e.g., cosmetics [3], but it may also reduce the use of coal and wood biomass for the production of the active carbon.

So far, the use of hemp fibers for the production of active carbons has been carried out to a limited extent. Mo et al. [4] activated the hemp stalk with phosphoric acid at a temperature of 400 °C. Active carbon pore volume was measured at the level of 0.377 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, while the BET surface area was measured at approximately 944 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. The obtained material was used as catalyst support. Rosas et al. [5] used chemical activation with phosphoric acid to activate hemp fibers in the temperature range of 400-550 °C. Depending on the activation temperature and the acid ratio, the BET surface area value was measured in the range of 723-1355 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Lupul et al. applied phosphoric acid and a steam atmosphere for hemp stem activation [6]. The materials obtained are of high S<sub>BET</sub> value within 1580-2560 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Despite a well-developed porous structure, the authors pointed out a low yield of the materials (13-21%) obtained in the applied process parameters. NaOH and NaClO<sub>2</sub> solutions were used by Vukčević et al. [7] for the chemical activation of hemp fibers. BET surface area was determined at a level of 389-573 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> and the total pore volume at the level of 0.194-0.291 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>. The obtained materials were successfully applied in heavy metals adsorption from water solutions. KOH with a mass ratio KOH/sample in the range of 3:1 – 6:1 was the activation agent in the hemp stem activation prepared by Zhang et al. [8]. Active carbons were prepared in the temperature range of 700-900 °C. BET surface area value was measured up to the value of 2388 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> and the total pore volume at the level of 1.27 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>. This well-developed active carbon was obtained at the process temperature of 800 °C and a KOH/sample ratio of 4.5:1. The main objective of Vukčević et al. [7] was to find the optimal production parameters for the preparation of activated hemp fibers with good adsorption properties towards pesticides. The obtained materials were well developed, with the maximum BET surface area at the level of 2192 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> (activation temperature 900 °C, KOH/sample ratio 2:1).

This study aimed to prepare a set of active carbons from hemp stalks by chemical activation (700 °C, NaOH/sample ratio 2:1-4:1) and steam activation (700 °C up to 50% of organic mass loss). C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and CO<sub>2</sub> sorption methods characterized the porous structure of the obtained materials.

## 2. Materials & Methods

Hemp stalks (HS) were delivered by the Rogów Sobócki farm (western Poland). The samples were ground into pieces a few millimeters and thoroughly mixed. The raw materials prepared in this way were subjected to proximate analysis and thermochemical treatment, including low-temperature carbonization, physical and chemical activation.

The following analyses were utilized with the biomass material: proximate analysis (moisture content according to ASTM D3173–11, ash content according to ASTM D3174–12, volatile matter according to ASTM D3175 – 11), and thermogravimetric studies (described in our previous study [9]). The low-temperature carbonization process was carried out under an argon flow rate of 30 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup> and a heating rate of 10 °C·min<sup>-1</sup> up to the final temperature of 500 °C. At the final carbonization temperature, the experiment was held for 30 min. The obtained materials were cooled in the argon flow up to room temperature. Carbonized material was designated as CHS (carbonized hemp stalks). CHS was used for the preparation of the active carbons. Physical activation with steam was carried out at a temperature of 700 °C up to the 50% loss of organic mass of the material (calculated as daf – dry, ash-free) in the TG apparatus. After the scheduled weight loss was reached, the activating agent was replaced with argon, and the sample was cooled to room temperature. Active carbons were designated as CHS\_H<sub>2</sub>O. Chemical activation was carried out in the vertical carbonization oven, Czylok MRT – 4 (Poland), under an argon atmosphere with a flow rate of 30 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup> and heating rate of 5 °C·min<sup>-1</sup> up to the final temperature of 700 °C. At the final activation temperature, the sample was held for 1 h. The CHS sample was activated by solid NaOH (ACS reagent, ≥97.0%) in various mass ratios (carbonized material/NaOH): 1:2, 1:3, 1:4. The activated carbons obtained were neutralized by an excess of a hot 3M HCl solution (Sigma Aldrich). The filtered precipitate was washed with hot water until the chloride ions were removed. The final step of the activated carbon preparation was drying at a temperature of 100°C to a constant weight. The activated carbons obtained were marked as CHS\_2NaOH (activated hemp stalk carbonization product, where CHS:NaOH mass ratio was 1:2); CHS\_3NaOH; CHS\_4NaOH. The porous structure of the obtained materials was determined with the adsorption/desorption method of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and CO<sub>2</sub> [9].

### 3. Results and Discussion

The results of the approximate analysis of hemp stalks and carbonization products are presented in Table 1. HS is characterized by reasonably high moisture content of about 8%, a low ash content of about 2%, and a relatively high volatile matter content in the analytical state, amounting to almost 74%.

*Table 1*

**Proximate analysis results of hemp stalks and carbonization product**

Proximate analysis	Sample basis	Raw material	Carbonization products
		HS	CHS
Moisture [%]	analytical	8.16	1.75
Ash content [%]	analytical	1.76	4.58
	dry	1.96	4.66
Volatile matter [%]	analytical	73.85	20.06
	dry, ash free	81.98	21.42

Based on the analysis of the obtained HS TG curves (Fig.1), it was found that mainly moisture loss was observed from the temperature of 25 °C up to the temperature of 200 °C. The most intensive decomposition of organic matter was observed in the temperature range of 220 – 350 °C (approximately 70% of the mass). After 30 min of stabilization at a temperature of 900 °C, the total percentage weight loss calculated on a dry, ash free (daf) basis was 92.44 %.

The application of steam activation resulted in a significantly increased BET surface area compared to carbonized products. The CHS\_H<sub>2</sub>O S<sub>BET</sub> was measured at a level of 638 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>

(Table 3). The obtained results of the porous structure parameters of the steam-activated carbons are satisfactory. The results can be compared even to the chemically activated hemp samples analyzed by other authors. Rosas et al. [5] obtained, at a temperature of 450 °C with the phosphoric acid as the activation agent, a material of similar porous structure as in the case of the CHS\_H<sub>2</sub>O – BET surface area (approx. 600 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>), the volume of the CO<sub>2</sub> adsorbed by the materials (approx. 0.200 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>) is also similar.

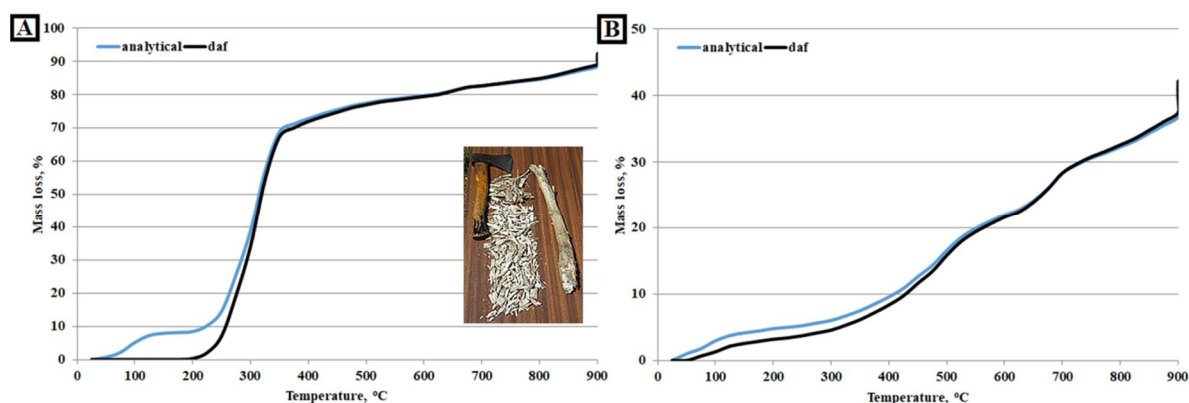


Fig. 1. Thermograms of the hemp stalks (A) and hemp stalks carbonized at 500 °C (B).

A significant difference was observed between the analyzed materials in the volume of mesopores. In the case of the steam-activated CHS product, the volume of the mesopores was about 300 times higher than in the case of the samples analyzed by Rosas et al. [5]. This difference is significant. Still, it was caused by the activating agent. Chemical activation primarily expands the micropore system, whereas steam activation has a more gentle effect on the expansion of the porous system, resulting in both the micropore and mesopore systems. The steam-activated materials presented in this paper are of comparable porous structure parameters to the chemically activated materials presented by Rosas et al. [5] and Vukcevic et al. [10]. In this case, steam activation is a much better solution. The above conclusion results from lower environmental harm at the activation stage of the materials. In the case of chemical activation, there is always waste resulting from washing and surface neutralization at the final stages of activation.

Table 2

**Micro- and mesopore volumes of the carbonized hemp stalks and active carbons obtained in the steam and NaOH activation processes.**

Sample	Micropores		V <sub>MIK</sub>	Mesopores				V <sub>MES</sub>	V <sub>m</sub>	V <sub>CO2</sub>
	[cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ]		[cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ]				[cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ]
	<0.4 nm	0.4-2 nm	0-2 nm	2-3 nm	3-5 nm	5-10 nm	10-50 nm	2-50 nm		
<b>Carbonization of hemp stalks (HS), 500°C</b>										
CHS	0.038	0.093	0.131	0.008	0.006	0.005	0.004	0.023	0.033	0.131
<b>CHS physical activation with steam, 700 °C up to the 50% organic mass loss of the material</b>										
CHS_H <sub>2</sub> O	0	0.252	0.252	0.098	0.072	0.053	0.051	0.274	0.231	0.198
<b>CHS chemical activation with NaOH, 700 °C</b>										
CHS_2NaOH	0	0.746	0.746	0.220	0.045	0.026	0.034	0.325	0.870	0.334
CHS_3NaOH	0	1.158	1.158	0.120	0.044	0.038	0.040	0.242	1.044	0.298
CHS_4NaOH	0	1.130	1.130	0.520	0.103	0.097	0.096	0.816	1.074	0.168

NaOH activation caused a significant improvement of the porous structure of carbonized hemp stalk. The use of the lowest excess of activating agent (2:1) resulted in  $S_{BET}$  at the level of  $2602 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (CHS\_2NaOH, Table 3). The increase in the NaOH caused an increase in the surface area up to the value of  $3519 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (CHS\_4NaOH, Table 3). For comparison, the highest value of the BET surface area of hemp active carbons published so far was  $2560 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [6], where the hemp stem was activated with the use of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  at a temperature of  $480 \text{ }^\circ\text{C}$ . The micropore volume was determined at the highest level in the case of the CHS\_3NaOH product ( $1.158 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ). The results obtained in the chemical activation are very satisfying. Nevertheless, it should be noted that increasing the proportion of NaOH in the preparation of activated carbon increases the amount of generated waste. When this is taken into account and considering that such a highly developed porous structure will have a negative impact on the mechanical strength of the product, the amount of the activating agent should be rationally selected.

Table 3

**Micro- and mesopore surfaces of the carbonized hemp stalks and active carbons obtained in the steam and NaOH activation processes.**

Sample	Micropores		$S_{MIK}$	Mesopores				$S_{MES}$	$S_{BET}$	$S_{CO_2}$
	[ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]		[ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	[ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]				[ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]		
	<0.4 nm	0.4-2 nm	0-2 nm	2-3 nm	3-5 nm	5-10 nm	10-50 nm	2-50 nm	[ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	[ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]
<b>Carbonization of hemp stalks (HS), 500°C</b>										
CHS	100	257	357	6.5	3	1.4	0.3	11.2	92	345
<b>CHS physical activation with steam, 700 °C up to the 50% organic mass loss of the material</b>										
CHS_H <sub>2</sub> O	0	695	695	81.5	38.8	16.1	4.8	142.2	638	520
<b>CHS chemical activation with NaOH, 700 °C</b>										
CHS_2NaOH	0	2571	2571	25.3	12.6	5.6	1.9	45.4	2602	1143
CHS_3NaOH	0	3298	3298	86.1	16.6	10.9	2.1	115.7	3088	1377
CHS_4NaOH	0	3936	3936	253.2	42.6	19.7	4.7	320.2	3519	784

#### 4. Conclusions

A series of active carbons of hemp origin were obtained in the activation of steam and NaOH. Steam activated products are typical of ca.  $638 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  BET surface area and are relatively well-developed microporous. The NaOH activation process at a temperature of  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  and the mass ratio of NaOH/carbonization product at the level of 2:1-4:1 allowed to obtain materials of the highly developed porous structure. BET surface area was measured in the range of  $2600\text{-}3600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , and the volume of the micropores was measured at the level of  $0.75\text{-}1.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . The well-developed porous structure obtained using simple methods and waste raw material indicated that hemp stalk is an attractive raw material for in-depth research, e.g., the sorption of low-molecular gases in the hemp origin activated carbons.

#### References

- [1] Shukla JB, Verma M, Misra AK (2017) Effect of global warming on sea level rise: A modeling study. *Ecol Complex* 32:99–110.
- [2] Clauser NM, González G, Mendieta CM, et al (2021) Biomass Waste as Sustainable Raw Material for Energy and Fuels. *Sustainability* 13:794.
- [3] Pirow R, Blume A, Hellwig N, et al. (2019) Mineral oil in food, cosmetic products, and in products regulated by other legislations. *Crit Rev Toxicol* 49:742–789.
- [4] Mo L, Zhou S, Yang S, et al. (2020) Hemp-derived activated carbon supported zero-valent iron as a heterogeneous Fenton catalyst for the treatment of pulping effluent. *BioResources* 15:4996–5011.

- [5] Rosas JM, Bedia J, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T (2009) HEMP-derived activated carbon fibers by chemical activation with phosphoric acid. *Fuel* 88:19–26.
- [6] Lupul I, Yperman J, Carleer R, Gryglewicz G (2015) Tailoring of porous texture of hemp stem-based activated carbon produced by phosphoric acid activation in steam atmosphere. *J Porous Mater* 22:283–289.
- [7] Vukčević MM, Kalijadis AM, Vasiljević TM (2015) Production of activated carbon derived from waste hemp (*Cannabis sativa*) fibers and its performance in pesticide adsorption. *Microporous Mesoporous Mater* 214:156–165.
- [8] Zhang J, Gao J, Chen Y, et al. (2017) Characterization, preparation, and reaction mechanism of hemp stem based activated carbon. *Results Phys* 7:1628–1633.
- [9] Pstrowska K, Kaczmarczyk J, Czapor-Irzabek H, Kułazyński M (2018) Characterization of activated beech wood char—Methane storage application. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia* 63:21-39.
- [10] Vukcevic MM, Pejic BM, Pajic-Lijakovic IS, et al. (2017) Influence of the precursor chemical composition on heavy metal adsorption properties of hemp (*Cannabis Sativa*) fibers based biocarbon. *J Serbian Chem Soc* 82:1417–1431.

# BIOCOMPONENTS OF DIESEL OILS OBTAINED IN THE PROCESS OF HYDROCONVERSION OF WASTE CANOLA OIL

*Rafał Łużny<sup>a</sup>, Marek Kulażyński<sup>a</sup>, Sylwia Hull<sup>a</sup>, Bartosz Marczak<sup>a</sup>,  
Łukasz Jęczmionek<sup>b</sup>, and Karolina Jaroszevska<sup>a</sup>*

*<sup>a</sup>Wrocław University of Science and Technology, Faculty of Chemistry, Department of Advanced  
Materials Technologies, 27 Wyspiańskiego Str., PL-50370 Wrocław, Poland  
rafal.luzny@pwr.edu.pl, karolina.jaroszevska@pwr.edu.pl*

*<sup>b</sup>University of Applied Sciences in Tarnów, 8 Mickiewicza Str., PL-33100 Tarnów, Poland  
lukasz.jeczmiunek@pwsztar.edu.pl*

The paper presents the hydroconversion of waste canola oil to biocomponents of diesel oil using hydrotreatment equipment. High content of long-chain n-paraffins characterises the obtained product. The efficiency of the process under different temperature conditions using a nickel-molybdenum and zeolite catalyst was compared. Additionally, it was found that the use of catalytic bed containing zeolite catalysts in hydroconversion leads to the production of aromatic fractions.

**Keywords:** HVO, waste canola oil, biocomponents, green diesel.

## 1. Introduction

The increase in energy demand caused by economic development and the decreasing resources of fossil fuels forces fuel producers to search for new technologies or develop existing solutions for the production of fuels from renewable sources. In the world, bioethanol production is dominant among biofuels; in the European Union countries, the biofuel market is dominated by Biodiesel, accounting for over 80% vol. overall biofuel production. The alternative technologies for the production of biofuels for compression ignition engines include, for example, gasification of biomass and then conversion of synthesis gas in the Fischer-Tropsch (F-T) synthesis to fuels (Synthetic Diesel) and the technology of hydroconversion of vegetable oils (HVO) to the so-called Green Diesel. While the F-T synthesis process is commonly known, the technology of converting vegetable fats with the hydrogen treatment is a developing technology. The existing installations in refineries can be used for the hydroconversion of vegetable fats. The main product is (bio) n-alkanes, which are the potential raw material for the production of biofuels. Unfortunately, they cannot constitute direct fuel biocomponents due to inadequate low-temperature properties, i.e., cloud point and cold filter blocking temperature. To meet the requirements of the Worldwide Fuel Charter 2013 regarding the low-temperature properties and cetane number of diesel fuels, research is conducted on the development of active catalysts for the hydroisomerisation of n-alkanes contained in biocomponents for iso-alkanes. One of the directions of research on the development of n-alkanes hydroisomerisation catalysts is the selection of the carrier. The hydroisomerisation of n-alkanes takes place with the participation of Pt catalysts on supports characterised by the presence of Brønsted acid centres, hence many attempts to use zeolite catalysts. The literature describes the use of ZSM-22, BETA, and SAPO-11 zeolites and amorphous aluminosilicates and mesoporous materials. The use of zeolites as hydroisomerisation catalysts also seems to be justified due to their stable, well-defined structure and the industrial production of these materials. However, a limitation in the use of zeolites as catalysts for the hydroisomerisation of n-alkanes may be the presence of strong Brønsted acid centres (then undesirable cracking reactions take place) as well as the size of the zeolite channels, which cause diffusion restrictions, in particular, of the hydroisomerisation products.

In the present study, two types of catalytic beds were tested in the hydroconversion of cooking canola oil. In the first series, consideration was given to the catalytic performance of a

commercial NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst under various process conditions. In the second one, canola oil hydroconversion has been investigated using a dual-bed consisting of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HZSM-5 catalysts. The aim of the study was to improve the low-temperature properties of obtained products and obtain different than long-chain alkanes typical to the HVO process.

## 2. Experimental

The HVO process was carried out in the laboratory scale continuous flow apparatus (**Fig. 1**) using cooking canola oil as a feed and two types of catalytic beds, one with only NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and the other with a combined catalytic bed which consists of HZSM-5 in the upper layer and NiMo in the lower layer. The volume of both catalytic beds was 4 cm<sup>3</sup>. Before hydroconversion tests, the NiMo catalyst was sulphided with H<sub>2</sub>S obtained by hydrogenolysis of diethyl sulphide in the hydrogen stream. To prevent desulphurisation of the catalyst during the HVO process, the canola oil with 500 ppm of sulfiding agent was used as a raw material. The summary of the tests is presented in Table 1.

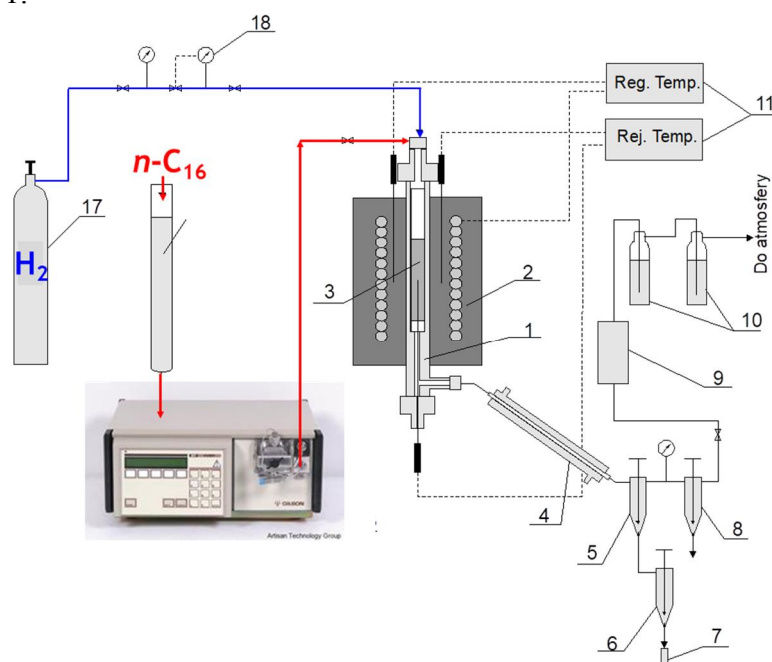


Fig. 1. Schematic view of HVO apparatus; 1 – reactor, 2 – heating furnace, 3 – catalyst bed, 4 – cooler, 5 – pressure separator, 6 – atmospheric separator, 7 – product receiver, 8 – drop catcher, 9 – flow meter, 10 – water scrubbers, 11 – system controlling and measuring the temperature in the reactor, 12 – a vessel with the raw material, 16 – a pump, 17 – a hydrogen cylinder, 18 – a hydrogen pressure control system.

Table 1

Summary of HVO process parameters and sample names.

Sample name	Temperature, °C	Pressure, bar	LSHV, h <sup>-1</sup>
NiMo_10_300	300	40	1.0
NiMo_10_320	320	40	1.0
NiMo_10_340	340	40	1.0
ZSM-NiMo_10_300	300	40	1.0
ZSM-NiMo_10_320	320	40	1.0
ZSM-NiMo_10_340	340	40	1.0
NiMo_05_300	300	40	0.5
NiMo_05_320	320	40	0.5
NiMo_05_340	340	40	0.5
ZSM-NiMo_05_340	340	40	0.5



The obtained products were analysed using infrared spectroscopy (Shimadzu IRAffinity-1 with the ATR Quest attachment by SPECAC) and gas chromatography with a mass detector (GC-MS 6800 by Skyray Instrument).

### 3. Results and discussion

The FTIR spectra of cooking canola oil and selected HVO products are presented in **Fig. 2**. The Canola oil spectrum shows typical edible oils absorption bands in the region of 1654–1746  $\text{cm}^{-1}$ , which can be ascribed to the double bond's stretching of the ester carbonyl functional group of the triglycerides and C=C stretching vibrations of *cis*-olefins. Moreover, in the fingerprint region, one can observe strong IR bands from stretching vibrations of the C–O esters groups at 1238 and 1163  $\text{cm}^{-1}$  and at 723  $\text{cm}^{-1}$  overlapping rocking vibration of  $\text{CH}_2$  and out-of-plane vibration of *cis*-disubstituted olefins.

The absence or significant reduction of these bands characteristic of oils may indicate that the hydroconversion of canola oil has taken place. It is also noticeable that the bands located in the range of 2870–3010  $\text{cm}^{-1}$ , which are related to the C-H stretching vibration of the *cis*-double bond, and symmetric and asymmetric vibration of aliphatic  $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_3$  groups are more prominent, which is expected from the product contained large amounts of alkanes. Also, at higher frequencies, e.g., 3400–3700  $\text{cm}^{-1}$ , all spectra show bands attributed to -OH stretching vibration of water or alcohols.

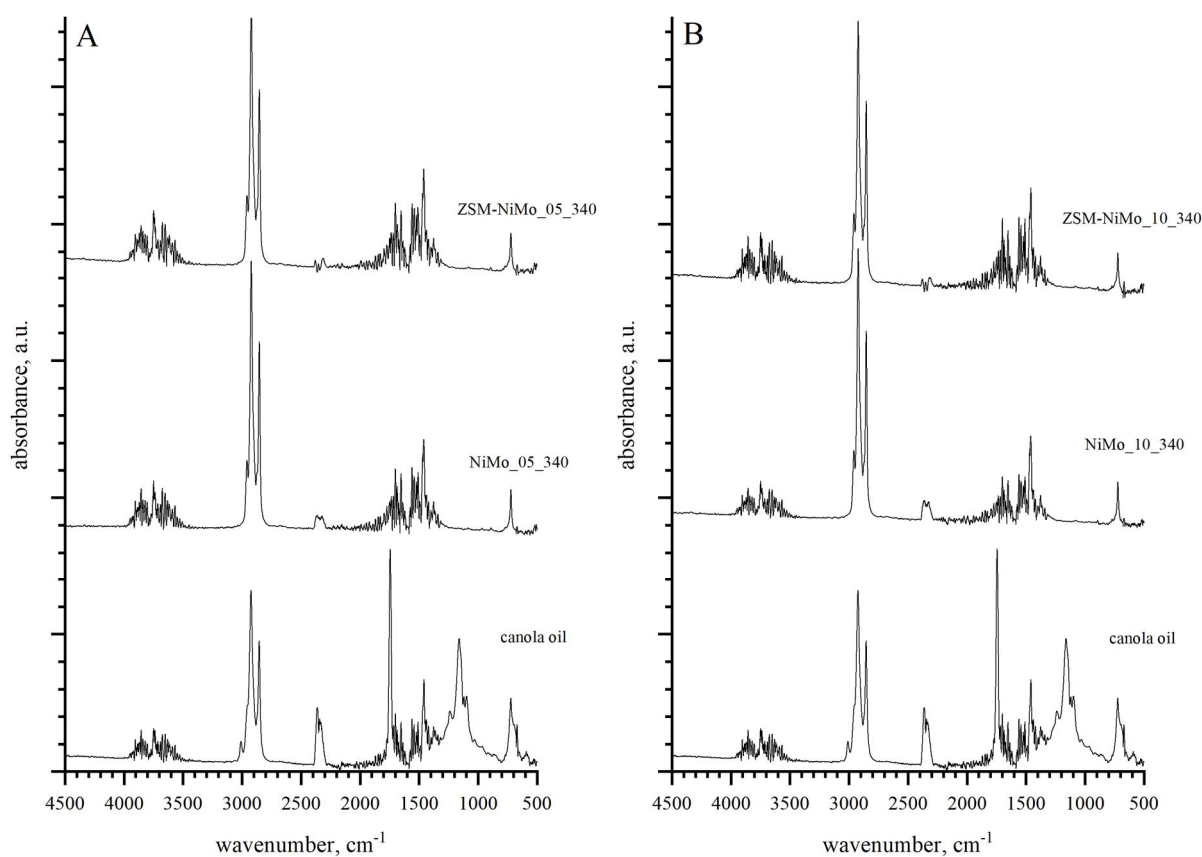


Fig. 2. FTIR spectra of canola oil and selected HVO products.

The catalytic performance of the catalysts examined in waste canola oil transformation is summarised in Table 2. As one can see, regardless of the reaction conditions, commercial NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst shows high selectivity towards alkane formation. At LHSV=1  $\text{h}^{-1}$ , irrespective of the reaction temperature, the alkane concentration in the final products exceeds 95 wt%. The lowest proportion in the product of the paraffin fraction and, at the same time, the highest amount of olefins is observed at 320  $^\circ\text{C}$ , which accounts for the decline of the catalyst activity.

Table 2

The composition (by GC-MS) of the products from HVO of waste canola oil

Sample name	Alkanes, wt%	Alkylbenzenes, wt%	Naphtenes, wt%	Alkenes, wt%	Others, wt%
NiMo_10_300	98.7	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0.9	0.5
NiMo_10_320	95.4	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	3.7	0.9
NiMo_10_340	100	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
ZSM-NiMo_10_300	52.0	39.3	2.6	6.1	<i>n.d.</i>
ZSM-NiMo_10_320	93.9	6.1	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
ZSM-NiMo_10_340	93.9	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	3.6	2.6
NiMo_05_300	98.9	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	1.1	<i>n.d.</i>
NiMo_05_320	95.8	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	3.2	1.0
NiMo_05_340	97.1	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	1.7	1.2
ZSM-NiMo_05_340	93.2	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	6.8	<i>n.d.</i>

*n.d.* – not detected

Carrying out the process at a temperature of 300 °C using a combined ZSM5-NiMo catalytic bed and LSHV equal to 1.0 h<sup>-1</sup>, a significant share of compounds from the group of alkylbenzenes amounting to 39.34 wt% can be observed. A slight (2.55 wt%) amount of naphthenes formed during the dehydrogenation of cycloparaffins obtained in the canola oil zeoforming process. The increase in the process temperature contributes to the shift of the process selectivity towards the production of alkanes at the expense of aromatic hydrocarbons. Nevertheless, in the product obtained at the temperature of 340 °C (ZSM-NiMo\_10\_340), the presence of olefins (3.57 wt%) and compounds that were difficult to identify denoted as others in the **Table 2** can be observed. Unsaturated hydrocarbons may be due to the breakage of aromatic rings, which can be observed in the product obtained at a lower temperature. At the same time, it is worth noting that the increase in the process temperature from 320 to 340 °C does not affect the amount of obtained paraffin – in both cases, the product contained about 94% saturated hydrocarbons.

#### 4. Conclusions

The research on the hydroconversion of canola oil in order to obtain biocomponents and liquid biofuels has shown that:

1. The optimal among the tested process conditions to obtain the largest possible amount of paraffin fraction are: (i) over the NiMo catalyst: temperature of 300°C, H<sub>2</sub> pressure of 40 bar, LSHV of 0.5 h<sup>-1</sup>, and run with excess hydrogen, and (ii) over the NiMo catalyst: 340°C, H<sub>2</sub> pressure of 40 bar, LSHV of 1.0 h<sup>-1</sup>, and run with excess hydrogen.

2. The process using a dual catalyst bed consisting of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZSM-5 at a temperature of 300°C with a LHSV of 1.0 h<sup>-1</sup> leads to the production of mainly alkylbenzenes, which may be an alternative to obtaining aromatic fractions.

3. Increasing the process temperature, regardless of catalysts and the reaction settings, provides a decrease in the proportion of C<sub>18</sub><sup>+</sup> paraffin, with an increase in the proportion of C<sub>17</sub> and C<sub>15</sub> alkanes.

#### Acknowledgements

The work was funded by a statutory activity subsidy (2022) from the Ministry of Science and Higher Education Republic of Poland for the Faculty of Chemistry (Department of Advanced Materials Technologies) of Wrocław University of Science and Technology.

# МОДИФІКУВАННЯ СОРБЕНТІВ ДЛЯ ВИДІЛЕННЯ СУЛЬФУРУ З НАФТОПРОДУКТІВ

*Вячеслав Трачевський*

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, Київ, 02155  
Україна, e-mail: meches49@ukr.net*

Збільшення викидів токсичних сполук, що містять сульфур, становить велику загрозу для навколишнього середовища. Зростання вмісту сполук сірки в повітрі призводить до погіршення здоров'я людей, а також негативних процесів у верхніх шарах атмосфери, що в свою чергу викликає негативні зміни клімату на Землі. Основним джерелом SO<sub>2</sub> та інших сполук сульфуру в атмосферу є продукти згорання автомобільного пального. Головними сполуками, які містять сульфур у нафтопродуктах, є такі сульфоароматичні сполуки: тіофен, бензтіофен, дибензтіофен, а також метильні похідні дибензтіофену.

Виділити ароматичний сульфур з нафтопродуктів до потрібного рівня за допомогою фракціонування практично неможливо. Останнім часом велику увагу приділяють можливості проведення високоселективної адсорбції сульфуровмісних сполук із нафтопродуктів. Іонообмінні рідини, які рекомендуються для процесів очистки нафтопродуктів, найближчим часом не знайдуть широкого застосування через дороговизну і складність синтезу.

Перспективним є модифікування сорбентів (цеолітів, силікагелів) іонами ряду металів з метою покращення їх сорбційних властивостей. Отримання металовмісних сорбентів, а саме відновлення та контроль металевих груп, досить складний процес. Інжекція активного металу у пористу структуру зазвичай здійснюється за рахунок обміну катіонів сорбенту й іонів відповідного металу з розчинів його солі. В результаті метал, що знаходиться в сорбенті, існує там в окисненій формі, що викликає необхідність його термічного відновлення. Переробка металовмісних сорбентів в умовах високих температур може призвести до часткового руйнування пористої структури. З іншого боку, негативний вплив має місце однорідність розподілу металу, а саме призводить до агломерації кластерів і його міграція на зовнішню поверхню матриці із закупоркою пор і зниженням ефективності сорбенту. Для введення в пори та нанесення на поверхню сорбентів каталітично активних компонентів використовують методи йонного обміну, просочування, співосадження, адсорбції з газової фази, внесення сполук у процесі синтезу сорбентів, адсорбцію парів металів, тощо. Проте всі ці способи не завжди дають можливість отримати сорбенти з наперед заданими експлуатаційними характеристиками.

Запропоновано метод модифікації поверхні сорбентів у низькотемпературному газовому розряді. Модифікацію поверхні сорбентів проводили за розробленим методом у високочастотному безелектродному плазмовому розряді за частоти 13,56 МГц в атмосфері ацетилацетонату міді. Ці хелатні сполуки за температур 70-°C сублімують, що дає можливість легко вводити їх у зону газового розряду.

Одержані результати показують, що на поверхні сорбентів утворюються нанорозмірні мідьвмісні частинки. Мідь є хорошим десульфуючим агентом і традиційно використовується як промотуюча добавка до каталізаторів процесів нафтопереробки. Експериментальні дані показали ефективність застосування модифікованих сорбентів для виділення сульфуру з нафтопродуктів.

Таким чином, застосування низькотемпературної плазми для синтезу металовмісних сорбентів призводить до ряду переваг. Перша – досягнення однорідних і, нарешті, дисперсних розподілів металевих кластерів на поверхні сорбенту. Іншою перевагою плазмохімічного методу є швидкість та дешевий спосіб модифікації сорбентів.

# ОЧИСТКА СТИЧНИХ ВОД НАФТОПЕРЕРОБНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОФЛОТАЦІЇ

*Вікторія Рібун, Любомир Челядин, Ірина Тарасюк*

*ПАТ «Укрнафта», прю Несторівський 3-5, м. Київ, [ribun.vika@gmail.com](mailto:ribun.vika@gmail.com)*

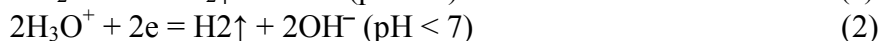
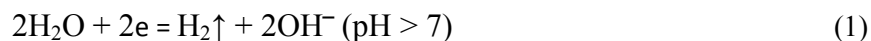
*ІФНТУНГ, вул. Карпатська, 15, Івано-Франківськ, [chelyadyn@ukr.net](mailto:chelyadyn@ukr.net)*

*НУ «Львівська політехніка», вул. Степана Бандери, 12, [rrinatarasiukk@gmail.com](mailto:rrinatarasiukk@gmail.com)*

Серед електрохімічних методів очищення стічних вод електрокоагуляція та електрофлотація з розчинним анодом на основі металів (Fe, Al та їх сплави) широко використовуються для обробки стічних вод, що містять іони металів, насамперед Cr(VI), а також для вилучення розчинних органічних сполук, поверхнево-активних речовин і барвників [1].

Електрокоагуляція використовується в технології водопідготовки з відстоюванням дисперсної фази в відстійниках, рідше з фільтрацією. При електрофлотації з розчинним анодом використовується анодно генерований коагулянт (гідроксид металу) та його електрофлотаційне вилучення домішок, які адсорбуються на поверхні свіжоутворених частинок флокулянту [2].

Основні процеси наведені нижче. При пропусканні електричного струму відбувається електроліз води на катоді:



На аноді відбувається процес розчинення металу, на відміну від використання нерозчинних анодів, де відбувається виділення кисню [3].



Продукти катодної реакції (йони  $\text{OH}^-$ ) реагують з утворенням нерозчинних гідроксидів  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  і  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Електрофлотація відбувається завдяки водню, що виділяється на катоді. Вищезазначений процес часто називають електрофлотокоагуляцією. Цей метод дозволяє одночасно здійснювати два процеси – змінювати агрегатний стан домішок за рахунок їх коагуляції під дією електричного поля продуктів електродних реакцій і закріплення бульбашок електролітичного газу на поверхні коагулюючих частинок, що забезпечує їх подальшу флотацію [4, 5].

Електрофлотація з розчинним алюмінієвим анодом для вилучення органічних забруднювачів широко використовується на практиці. Іноді використовується і електрокоагуляція (ЕК) і електрофлотація (ЕФ). Таких процес називають електрокоагуляційною флотацією (ЕКФ). Під час електролізу коагулянти утворюють гідроксиди металів. коагулянт з'єднується із забруднювачами і утворює осад. Цей метод ефективно використовується для різних видів очищення стічних вод. Концепція ЕКФ включає агрегацію забруднюючих речовин, видалення забруднюючих речовин флотацією та їх осадження [6].

Зважаючи на те, що алюміній є досить дорогим металом, було проведено очищення стічних вод нафтопромислових об'єктів з використанням залізного анода. Установка мала вигляд циліндричної конструкції з двома електродами. Залізний електрод розташовувався в центрі конструкції, а сам корпус слугував як катод. Під час електролізу залізний анод розчинявся з наступним утворенням гідроксидів заліза, які проявляють високі адсорбційні властивості щодо колоїдних та завислих частинок.

Перший етап очищення включає проходження промивальних вод протягом 30 хв у кількості  $5 \text{ дм}^3$  через електричний пристрій з напругою 10-12 В в тонкошаровий відстійник,

де легкі зважені частинки відокремлювались у верхній частині завдяки бульбашкам утвореного на катоді водню, а важкі зважені тверді частинки осідали в напрямку від його похилих площин відстійника до низу. Електрообробка перед відстійником сприяла флоатації завислих і органічних частинок у верхню частину тонкошарового відстійника. Очищення стічних вод на другому етапі проводилось методом фільтрації через крупнофракційний (табл. 1) та встановлено, що найефективнішим є використання цеоліту з більш крупною фазою.

Таблиця 1

**Характеристика використовуваних марок цеоліту**

№ з/п	Діаметр частинок фракції d, мм	Насипна густина, кг/дм <sup>3</sup>	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г
1	1 – 3	1,15	13,2
2	3 – 5	1,14	29,1
3	5 – 8	1,12	40,8

Після фільтрації визначали зміну вмісту завислих частинок та хімічне споживання кисню ХСК до електрохімічної обробки та після неї (табл. 2). Показник ХСК є найкраще репрезентує вміст органічних забруднювачів, тому визначення ступеня очищення  $\alpha$  за зміною ХСК відображає ефективність даного способу очистки стічних вод нафтопереробки саме від органічних сполук, які є основними поллютантами від нафтохімічної промисловості.

Таблиця 2

**Результати електрохімічного очищення стічних вод**

№ з/п	До очищення		Параметри		Після очищення		Ступінь перетворення
	Кількість завислих частинок, мг/дм <sup>3</sup>	ХСК <sub>1</sub> , мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	Напруга, В	Витрата, дм <sup>3</sup> /год	Кількість завислих частинок, мг/дм <sup>3</sup>	ХСК <sub>2</sub> , мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	
1	10,4	172,6	10	8	3,1	22,8	86,8
2	15,5	255,5	12	8	3,2	28,4	88,9
3	19,8	381,4	12	10	2,3	30,1	92,1
4	15,4	317,8	14	10	3,2	27,5	91,3
5	12,6	285,1	12	8	3,3	21,3	92,5

Значний вплив на ступінь очистки має збільшення часу обробки в електропристрої та зміна витрати стічних вод, які проходять через нього. Збільшення часу обробки на п'ять хвилин значно збільшує ступінь очистки. З таблиці 2 видно, що при очищенні стічних вод за розробленою технологією показник ХСК знижується на 86,8 – 92,5%.

Отже, в результаті досліджень встановлено, що якість стічних вод підвищується внаслідок зменшення в них шкідливих компонентів за рахунок флоатації на першій стадії очищення та фільтрації через цеоліт на другій стадії, що наочно підтверджується зменшенням показника ХСК та збільшенням ступеня очистки  $\alpha$ .

**Список використаних джерел**

- [1] Palomino-Romero, J.A., Salazar-Banda, G.R., and Rezende, M.O.: Sep. Sci. Technol., 2013, 48, 192.
- [2] Vu, T.P., Vogel, A., Kern, F., Platz, S., Menzel, U., and Gadow, R.: Sep. Purif. Technol., 2014, 134, 196.
- [3] Ghernaout, D., Benblidia, C., and Khemici, F.: Desalin. Water Treat., 2015, 54, 3328.
- [4] Moayedi, H., Kazemian, S., Vakili, A.H., Ghareh, S., and Nazir, R.: J. Dispersion Sci. Technol., 2014, 35, 273.
- [5] Ji, M., Jiang, X., and Wang, F.: Desalin. Water Treat., 2015, 55, 2044.
- [6] Chen, X.M., Chen, G.H., and Yue, P.L.: Environ. Sci. Technol., 2002, 36, 778.

# GREEN COMPOSITES BASED ON BIOMASS WASTE AND MAGNETIC NANOPARTICLES FOR WATER REMEDIATION

*Patrycja Hejduk<sup>1</sup>, Magdalena Warczak<sup>2</sup>, Phuong Thu Nguyen<sup>3</sup>,  
Paulina Pietrzyk<sup>1</sup>, Magdalena Osial<sup>1,4\*</sup>*

<sup>1</sup> Faculty of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland, e-mail: p.hejduk3@student.uw.edu.pl

<sup>2</sup> Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland, e-mail: mwarczak@ichf.edu.pl

<sup>3</sup> Institute for Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay District, Hanoi 10000, Vietnam, e-mail: phuongvktnd@gmail.com

<sup>4</sup> Department of Information and Computational Science, Institute of Fundamental Technological Research, Polish Academy of Sciences, Pawińskiego 5B, 02-106 Warsaw, Poland, e-mail: magdalena@osial.eu

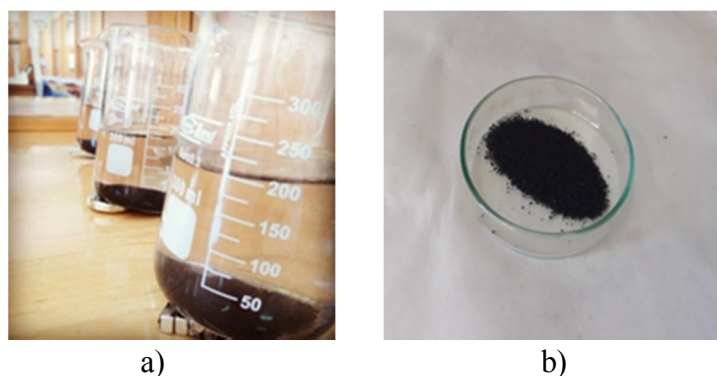
<sup>5</sup> Department of Theory of Continuous Media and Nanostructures, Institute of Fundamental Technological Research, Polish Academy of Sciences, Pawińskiego 5B, 02-106 Warsaw, Poland

Nowadays, water pollution is one of the most significant environmental problems that need to be solved. Besides many water remediation techniques, still, many of them are insufficient. So far, in dealing with this problem, novel, eco-friendly materials need to be developed and used in wastewater treatment.

Magnetite – iron oxide  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – seems to be promising candidate for this task. That material has a high surface area to volume ratio, non-cytotoxicity, strong adsorption capacities, fast kinetics, and photostability [1]. It also can promote the growth of phytoplankton, which lies in the bottom of the aquatic food chain [2]. When used as a bare sorbent or as a coat in core-shell composites, it improves effectiveness and versatility of the adsorbent employed in wastewater treatment [3]. Moreover, thanks to its ferromagnetic or superparamagnetic properties it makes it possible to remove it easily from the water just within magnets. As that material can be easily modified chemically or precipitated onto the other materials, it can be successfully used as a components for the wastewater treatment.

This work shows an efficient sorbent that can be used for water purification within the sorption of organic pollutants like dyes or pharmaceutical-based compounds. We present the magnetic composite synthesis and characterization based on the biomass sorbent and iron oxide nanoparticles. Composite was prepared with a co-precipitation technique in the alkali media, and its composition was characterized by spectroscopic methods. Depending on the content of the magnetic nanoparticles onto the sorbent, the composite revealed different sorption efficiency, so the morphology was investigated in detail to find out the optimal magnetic component content in the composite.

Fig. 1 shows as-synthesized composites before the purification, under the collection on the magnet, where the image a) shows the wet composite and b) dried composite.



*Fig. 1. Bare, as-synthesized composite (a); composite washed and dried after the synthesis (b)*

The morphology of the composite was investigated within the Scanning Electron Microscopy (SEM) revealing non-uniform but porous materials, see Fig. 2. SEM images clearly indicate the nanostructural form of the iron oxide onto the bulk waste biomass-based material, where the size of the particular grains is below 100 nm.

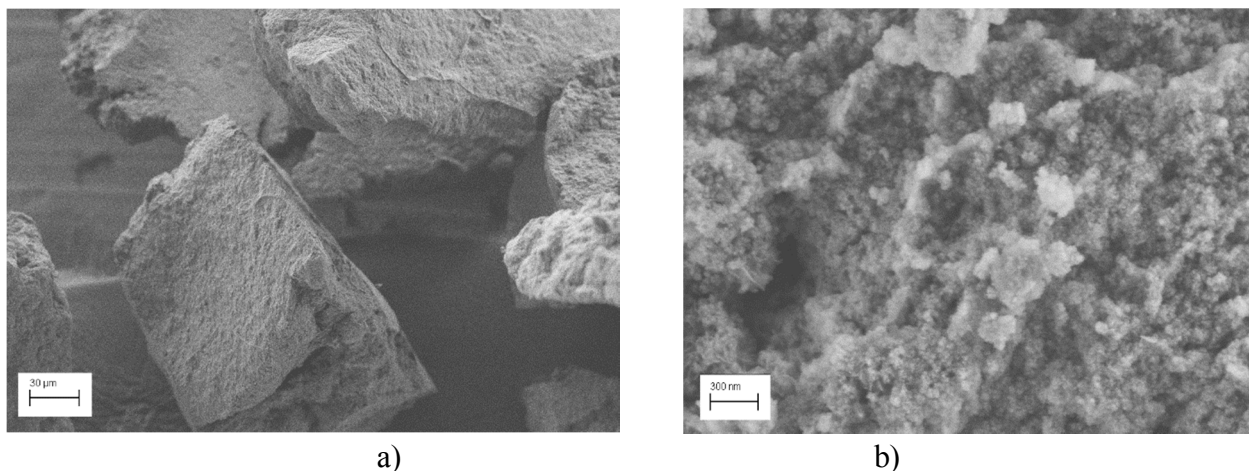


Fig. 2. SEM images of the composite based on the waste biomass coated with the iron oxide-based nanoparticles revealing: a – granules; b – nanoparticles deposited on the granules.

Next, the composite was used for water purification from the dyes or pharmaceutical-based compounds. The effectiveness of the sorption was investigated within the UV-vis spectrometry, where the drop of the drug was observed, see Fig. 3. The effectiveness of the water treatment with the proposed composite depends on the ratio between the core adsorbent and its magnetic coating. Measurements were performed in function of time, where the pollution was exposed onto the adsorbent, as well as in the function of sorbent content.

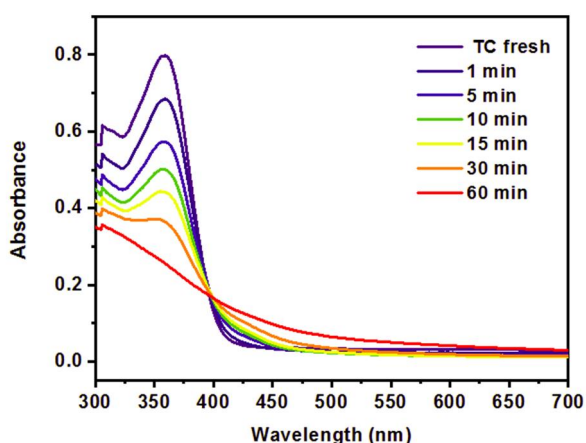


Fig. 3. UV-vis spectrum of the pharmaceutical-based compound removal from the water.

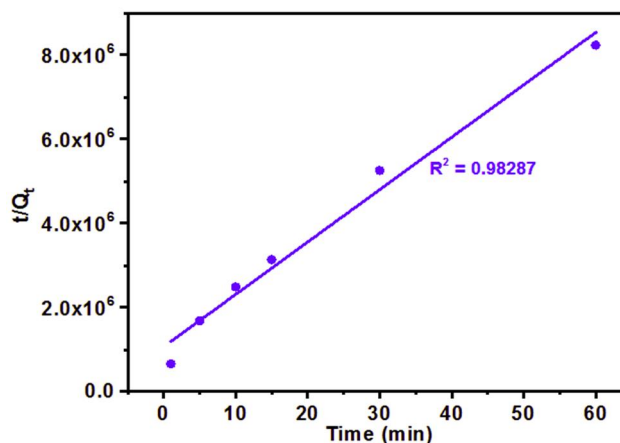


Fig. 4. Kinetics analysis of adsorption of pharmaceutical based compounds by adsorbent

Moreover, it was presented that the degree of activity was strictly related to the biomass type. In turn, kinetic studies were performed to estimate the adsorption order for the organic pollutants, where the  $t/Q_t$  in the function of time was demonstrated.

The broad and easy access to the organic waste biomass, magnetic nanocomposites based on natural sorbents, and iron oxide to remove organic pollutants from aquatic systems seems to be an economically and technologically practical solution to solving a major global issue. The proposed sorbent is effective for both pharmaceutical-based compounds and dyes, while it is also proposed to remove the polyaromatic hydrocarbons and other water pollutants.

Acknowledgements: M.O. would like to thank prof. M. Giersig from IPPT PAN to perform measurements in his laboratory.

**References:**

- [1] Sylvester P., Westerhoff P., Möller T., Badruzzaman M., Boyd O. *Environ Eng Sci.* 200724(1):104–12
- [2] Hazeem L.J., Waheed F.A., Rashdan S., Bououdina M., Brunet L., Slomianny, C., Boukherroub R., Elmeselmani W. A., 2015, *Environ Sci Pollut Res* 22, 11728–11739.
- [3] Gutierrez A. M., Dziubla T. D., Hilt J. Z., 2017. *Rev. Environ. Health.* 32(1–2), 111–117.



# ПОШУК ЕФЕКТИВНИХ РІСТРЕГУЛЯТОРІВ ТА БІОЦИДІВ ДЛЯ БОРОТЬБИ З ФІТОПАТОГЕННОЮ МІКРОФЛОРОЮ ПРИ ФІТОРЕКУЛЬТИВАЦІЇ НАФТОЗАБРУДНЕНИХ ҐРУНТІВ

*Наконечна А.В., Монька Н.Я., Василюк С.В., Баня А.Р., Карпенко О.В., Лубенець В.І.*

*Національний університет "Львівська політехніка",*

*79013, Україна, Львів, вул. С.Бандери, 12. e-mail: vlubenets@gmail.com*

Глобальною екологічною проблемою сьогодення, яка створює загрозу як довкіллю, так і здоров'ю населення є техногенні забруднення ґрунтів. Серед них особливе місце займають забруднення територій нафтою та продуктами її переробки. Такі забруднення ведуть до порушень структури ґрунтів, аерації, водного обміну, до змін в екосистемах та неможливості їх використання у промисловості і сільському господарстві. Ґрунт має здатність акумулювати забруднення, і в свою чергу стає джерелом вторинного забруднення повітря, поверхневих та підземних вод. Нафтові забруднення важко розкладаються через складну хімічну природу, низьку біодоступність, високу стійкість, гідрофобність та токсичність.

Особливого значення для вирішення таких проблем набувають перспективні, економічно вигідні та екологічно безпечні біотехнологічні методи відновлення забруднених територій. Вказані методи ґрунтуються на використанні мікробних, рослинних, кліматичних резервів екосистем, їх природних функцій.

У промислово розвинених країнах найбільш перспективним методом для очищення нафтозабруднених ґрунтів вважається фітореMediaція з використанням стійких рослин та регуляторів їх росту. Регулятори росту можуть виявляти стимулювальну дію на розвиток рослин, а також впливати на їхню стійкість до несприятливих умов, зокрема до забруднень ґрунту різної природи.

Перспективними стимуляторами фітореMediaції можуть бути тіосульфоестери (сполуки структурної формули  $R-SO_2S-R'$ ), оскільки деякі з них за низьких концентрацій впливають на ріст рослин, в тому числі й потенційних фітореMediaнтів та запобігають розвитку фітопатогенних мікроорганізмів, у процесі реMediaції ґрунтів, забруднених нафтою [1-3]. Однак, часто широке застосування тіосульфоестерів утруднюється їх низькою розчинністю у воді, зокрема це стосується ефективного біоциду та рістрегулятора S-етил-4-амінобензентіосульфонату. Іноді при тривалому зберіганні, за рахунок осадження діючої речовини, знижується стійкість його спиртововодних розчинів, що використовуються як регулятори росту та біоциди для обробки насіння та рослин. Крім того, осадження речовини веде до зниження її концентрації в розчині і відповідно до зниження ефективності дії рістрегулятора та біоциду. Запобігання осадженню діючої речовини збільшенням вмісту спирту у розчині є недоцільним, оскільки веде до збільшення токсичності і вартості таких препаратів.

Для вирішення окреслених проблем нами проведено пошук рістрегулятора та біоциду для боротьби з фітопатогенною мікрофлорою при фітореMediaції нафтозабруднених ґрунтів серед тіосульфоестерів, що за своєю структурою близькі до S-етил-4-амінобензентіосульфонату ґрунтуючись на тому, що обрана субстанція буде утворюватиме стійкі при зберіганні спиртововодні розчини забезпечуючи високу ефективність дії.

Такою субстанцією тіосульфонатного типу виявився алілтіосульфанілат [4]. Рістрегулюючий вплив алілтіосульфанілату (АТС) було досліджено нами на двох рослинах – райграс та ріпак, за умови вирощування їх на забрудненому нафтою ґрунті. При дослідженні

ростових параметрів для досліджуваних рослин спостерігався стимулюючий ефект за дії АТС. При цьому кращі результати було отримано для райграсу. Зокрема, маса рослин, що є інтегральним показником їх росту і розвитку збільшилася для пагона райграсу – на 26% у порівнянні з контролем. Також збільшилися і розміри рослин. При цьому для райграсу більша стимулююча дія спостерігалася по відношенню до пагона (довжина збільшилася на 11 % у порівнянні з контролем), а для ріпаку по відношенню до кореня (довжина збільшилася на 20% у порівнянні з контролем).

Однією з ключових реакцій рослинних клітин на негативну дію нафтового забруднення є накопичення активних форм кисню (АФК), зокрема  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Активні форми кисню за стресових умов викликають велику кількість первинних порушень у живих системах, зокрема індукують перекисне окиснення ліпідів (ПОЛ) у мембранах рослин. В результаті цього у мембранах зменшується вміст ненасичених жирних кислот, накопичуються продукти переокиснення ліпідів, в тому числі малоновий діальдегід (МДА).

Для оцінки інтенсивності окисно-відновних процесів, що характеризують вплив негативних факторів довкілля на рослини, нами проведено визначення вмісту пероксиду водню та малонового діальдегіду в рослинах (райграс, ріпак) вирощених на ґрунті з нафтовими забрудненнями. Отримані результати свідчать, що при вирощуванні рослин на забрудненому ґрунті активуються окисдаційні реакції (збільшення МДА й  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), проте після оброблення насіння розчином АТС ці показники знижуються, що може вказувати на зменшення впливу забруднення.

Однією з головних мішеней для активних форм кисню (АФК) є фотосинтетичний апарат рослин. Саме тому, при дії АФК порушуються структура і функції хлоропластів, знижуються активність ферментів, зменшуються концентрації хлорофілів та каротиноїдів. Пошкодження фотосинтетичного апарату рослин викликає ще більше накопичення АФК, а також провокує пошкодження мембран, цитоскелету, порушення водного обміну.

Порівняльні дані щодо впливу на окисно-відновні процеси та на вміст пігментів фотосинтезу в рослинах алілтіосульфанілату та S-етил-4-амінобензентіосульфонату показали, що за своєю ефективністю дії, яка полягає у зниженні негативної дії стресора, він не поступається відомій тіосульфатній субстанції.

Нафта і нафтопродукти потрапляючи у ґрунт в першу чергу впливають на його біологічну активність, зокрема змінюють чисельність та склад мікроорганізмів, структуру мікробіоценозів, знижують інтенсивність основних мікробіологічних процесів та активність ґрунтових ферментів. Жоден біологічний процес не здійснюється без участі широко розповсюджених у ґрунтових мікроорганізмів ферментів – дегідрогеназ, які каталізують реакції дегідрування органічних речовин і виконують функцію проміжних переносників водню, таким чином безпосередньо впливаючи на процеси розщеплення вуглеводнів.

Для підтвердження ефективності та конкурентоспроможності досліджуваної субстанції визначено дегідрогеназну активність нафтозабруднених ґрунтів, після проведення ремедіаційних прийомів з використанням рослин після їх обробки спиртововодними розчинами алілтіосульфанілату та S-етил-4-амінобензентіосульфонату.

Встановлено, що алілтіосульфанілат сприяє підвищенню дегідрогеназної активності ґрунту у порівнянні з контролем. При цьому, у варіанті із застосуванням ріпаку як фіторемедіанта, дегідрогеназна активність ґрунту при попередній обробці насіння розчином алілтіосульфонату була вищою, ніж при обробці розчином S-етил-4-амінобензентіосульфонату.

Підвищення активності дегідрогеназ у даному варіанті може виникати за рахунок стимулювання кореневої системи. Внаслідок цього коренева система рослин здатна покра-

щувати чисельність та склад автохтонної мікрофлори ґрунту формуючи симбіоз з рослиною та покращуючи ремедіаційні процеси у ґрунті.

Антимікробний потенціал алілтіосульфанілату було досліджено по відношенню до тестових мікроорганізмів-фітопатогенів: *Clavibacter michiganensis*, *Agrobacterium tumefaciens*. Отримані результати свідчать, що алілтіосульфанілат є ефективним біоцидом по відношенню до досліджуваних фітопатогенних мікроорганізмів.

Оцінку інгібуючої і фунгіцидної активності алілтіосульфанілату проведено методом серійних розведень на грибах *Candida tenuis* та *Aspergillus niger*. Проведені дослідження підтвердили стимулюючий ефект алілтіосульфанілату на ріст райграсу та ріпаку на ґрунтах, забруднених нафтою, а також вказує на те, що його використання пригнічує ріст мікроорганізмів, зокрема, грибів *Candida tenuis*, *Aspergillus niger* та фітопатогенів: *Clavibacter michiganensis* та *Agrobacterium tumefaciens*, що додатково сприяє росту рослин, які використовуються при фіторекультивації нафтозабруднених ґрунтів.

Таким чином, нами було показано, що алілтіосульфанілат, забезпечує ефективну антимікробну дію по відношенню до фітопатогенних мікроорганізмів, сприяє росту рослин потенційних ремедіантів нафтових забруднень та утворює стійкі при зберіганні спиртоводні розчини забезпечуючи їх високу ефективність дії та розширення асортименту агрохімікатів.

#### References:

- [1] Vasylyuk S., Komarowska-Porokhnyavets O., Novikov V., Lubenets V.: Chemistry and Chemical Technology, 2018, 12 (1), 24
- [2] A. R. Banya, O. Y. Karpenko, V. I. Lubenets, V.I. Baranov, V. P. Novikov, O. V. Karpenko.: Biotechnologia acta, 2015, 8 (5), 71.
- [3] Пат. 124324. Україна. В.І. Лубенець, С.В. Василюк, А.В. Наконечна, В.В. Швець, А.Р. Баня, О.В. Карпенко, В.П. Новіков; № u 2017 07007; Заявл. 03.07.2017; Опубл. 10.04.2018. – Бюл. № 7 від 10.04.2018.
- [4] Патент на винахід. 119218 Україна. Лубенець В. І., Василюк С.В., Наконечна А. В., Маліцька А. В. та ін./ Заявл. 29.05.2018; Опубл. 10.12.2018, бюл. № 23 від 10.12.2018.

## ФІЛЬТРАЦІЙНЕ СУШІННЯ ПИВНОЇ ДРОБИНИ

*Олександр Іващук, Володимир Атаманюк, Роман Чижович,  
Софія Кіяєва, Василь Дулеба, Андрій Ковальчук*

*Національний університет «Львівська політехніка», Україна, Львів,  
вул. Степана Бандери 12; sofia.kiiaieva.xt.2018@lpnu.ua*

Екологічна ситуація у цілому світі різко погіршується. Одним із факторів є нераціональне використання природних ресурсів, паливних зокрема. Традиційні тверді палива, такі як деревина та кам'яне вугілля, повинні бути замінені альтернативними паливними джерелами, зважаючи на тотальне знищення лісових господарств та виснаження ресурсів корисних копалин. Широко використовуються альтернативні палива на основі рослинної сировини – міскантуса, енергетичної верби та інших. Додатковим перспективним шляхом є розроблення альтернативних твердих палив на основі відходів харчової промисловості, наприклад кукурудзяної післяспиртової барди [1].

Пивна дробина зернового походження також може бути використана як джерело для альтернативного твердого палива. Проте вихідна вторинна сировина має високу вологість (~70%), що вимагає обов'язкового попереднього осушення для тривалого зберігання. Зважаючи на це, було досліджено особливості фільтраційного сушіння ячмінної пивної дробини. Метод фільтраційного сушіння є високоефективним [2], що дозволить зменшити ціну підготовки вихідної вторинної сировини.

Були проведені дослідження кінетичних закономірностей фільтраційного сушіння пивної дробини за методикою описаною у [2]. Досліджено вплив температури теплового агента, швидкості теплового агента та висоти шару матеріалу. Вплив зміни температури теплового агента за висоти шару 120 мм показано на рис. 1.

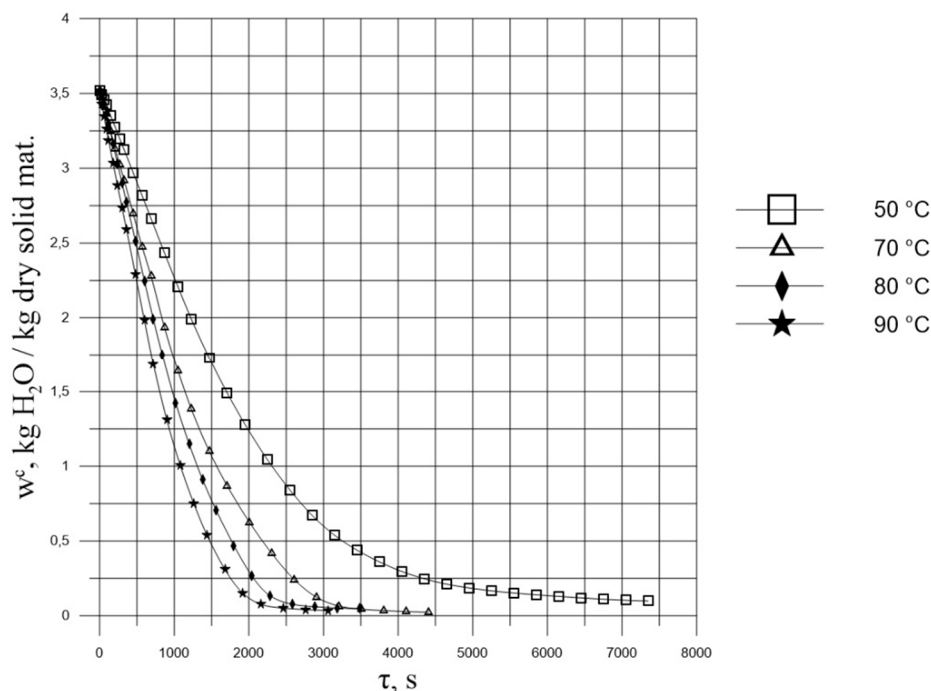


Рис. 1. Зміна вологовмісту матеріалу від часу сушіння  $w_c = f(\tau)$  за висоти шару  $H = 120$  мм.

Ряд дослідів показав, що за однакових параметрів сушильного агента, потенціал сушіння залишається сталий. Визначено, що швидкість видалення вологи за фільтраційного сушіння не залежить від висоти шару матеріалу.

**References:**

- [1] Ivashchuk O., Atamanyuk V., Chyzhovych R. et al. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2022, 1, 54-59.
- [2] Ivashchuk O., Atamanyuk V., Gnativ Z. et al. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2021, 4, 58-65.

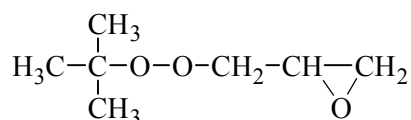
**ПОЛІМЕРИ, КОМПОЗИТИ І НАНОКОМПОЗИТИ**  
**POLYMERIC MATERIALS, COMPOSITES**  
**AND NANOCOMPOSITES**

**OBTAINING OF POLYSTYRENE**  
**WITH FUNCTIONAL EPOXY GROUPS**

*Mykhailo Bratyshak Jr., Victoria Zemke, Natalia Chopyk*  
*Lviv Polytechnic National University*  
*mbratyshak@gmail.com*

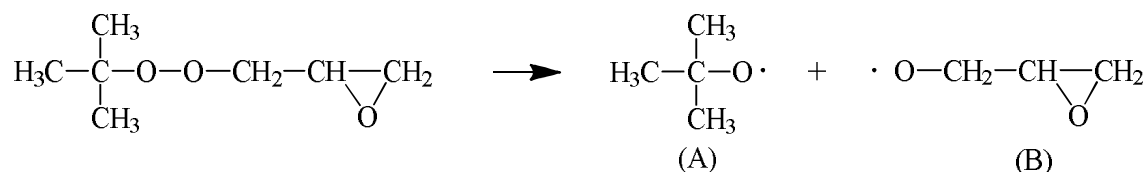
Polystyrene is widely applied in various industries. However, the styrene molecule does not contain functional groups that would allow it to be combined with other macromolecular compounds such as thermoplastics (epoxy resins, phenol-formaldehyde resins, etc.). It is known that the combination of different nature polymers allows to obtain the products which possess the properties of macromolecular compounds containing in such a product. In order for polystyrene molecules to chemically bind to molecules of another compound they need to contain the functional groups which would react.

It is proposed to obtain polystyrene with epoxy groups by radical polymerization in mass using a compound which, along with -O-O- bonds contains an epoxy group, i.e., 1,2-epoxy-3-tert-butylperoxypropane (epoxy peroxide) of the following formula:



The EP molecule contains two reactive groups. One of them is peroxide, capable of decomposing with the formation of free radicals when heated to 60 °C and above. The epoxy group under these conditions is stable and therefore together with the radical fragment will be part of the structure of the formed polymer.

The decomposition of epoxyperoxide can be presented as follows:



Both of mentioned radicals can initiate the styrene polymerization reaction. Moreover, the radical (B) leads to the formation of a polymer that will have in its structure epoxy groups.

Polymerization of styrene in mass (block) was studied by dilatometric method. The reaction temperatures were 65, 70 and 75 °C. The epoxyperoxide concentration was 0.6; 1.0 and 1.4 wt%. As the initiator increases, the monomer conversion increases as well. Similarly, increasing the

temperature can increase the yield of the polymer. For example, in order to achieve a styrene conversion of 1.5% in 30 minutes the necessary temperature is 70°C and the amount of initiator – 1.4% wt%. A conversion of 2.5% can be achieved in the same time, but at T = 75°C and less initiator (1% wt.).

The obtained value of the reaction order by the initiator corresponding to 0.53 indicates that such reaction is subject to the basic laws of radical polymerization using epoxyperoxide as an initiator.

In order to determine the magnitude of the reaction order of the monomer which is 1.48 the polymerization reaction of styrene in solution has been studied.

Toluene was applied as the solvent, ie a compound capable of dissolving both the initial monomer and the polymer obtained on its basis. The amount of initiator in all cases was the same and was 1% of the mass. according to the initial monomer.

The styrene: toluene ratio was 4:1, 1:1, 1:4, respectively. The temperature of polymerization reaction was 70 ° C.

The dilatometric method of studying the basic laws of the styrene polymerization reaction in the presence of EP cannot be applied for higher temperatures. Above mentioned can be explained as follows. The amount of initiator used for the reaction makes (0.6 – 1.4 wt.%). This amount of the proposed initiator is necessary in order to obtain a polymer with a low molecular weight and a sufficient content of epoxy groups. This is due to the need to further use it to create mutually compatible compositions. The large amount of EP with increasing temperature leads to the intensive release of gaseous products that complicates accurately determination the decrease in volume during polymerization. Therefore, the polymerization of styrene was conducted in ampoules of 8.4 ml each capacity, at T = 95 ° C for 6 hours. Before loading, the initiator was dissolved in the monomer. The initiator concentration was 0.6; 1.0 and 1.4 wt%. per 100 g of monomer. Subsequently, the polymer was isolated from the ampoule, determined the yield and its molecular weight (see Table 1).

*Table 1*

**The dependence yield and molecular weight of polystyrene on the initiator amount**

Number of EP per 100g of MMA	Yield, G (%)	Mol. mass, Mm × 10 <sup>-3</sup>
0,6	88,1	1091,8
1,0	93,4	844,1
1,4	96,2	663,4

Therefore, the basic kinetic regularities of the styrene polymerization reaction using 1,2-epoxy-3-tert-butylperoxypropane as an initiator have been studied. It was found that the order of reaction by initiator makes 0.53, by the monomer – 1.48. The method and the synthesized polystyrene containing epoxy groups are offered. The molecular weight of the synthesized polymer was determined.

# КАТІОННІ ПОЛІСАХАРИДИ ЯК ФЛОКУЛЯНТИ ДЛЯ ОСАДЖЕННЯ БИЧАЧОГО СИРОВАТКОВОГО АЛЬБУМІНУ

*Ольга Будішевська, Ірина Юринець*

*Національний університет «Львівська політехніка», 12, вул. С.Бандери,  
м. Львів, Україна, 79013*

Катіонні полісахариди хітозан (Хіт) і катіонізований кукурудзяний крохмаль (КК) з амонійними фрагментами триетил-2-гідроксипропіл амоній хлориду із ступенем заміщення 0,21 використані як флокулянти для осадження бичачого сироваткового альбуміну з водних колоїдних розчинів. Показано, що флокуляція і осадження БСА під дією Хіт і КК відбувається при рН більших за ізоелектричну точку БСА- рН 6-11. При використанні як флокулянта КК із ступенем заміщення СЗ 0,21 можна досягти осадження БСА більше 60 %

**Ключові слова:** катіонний крохмаль, хітозан, бичачий сироватковий альбумін, флокулянти

Очищення стічних вод як після виробничих процесів, так і побутових є одною з нагальних проблем сьогодення.

Для очищення стічних вод, зокрема харчових і сільськогосподарських виробництв, сьогодні намагаються використати все більш ефективні та економічно вигідні полімерні матеріали, які повинні мати такі якості як біосумісність і ефективність дії, були би не токсичними і забезпечували необхідні виробничі та інші функції. Разом з тим вони повинні бути біодеградабельними, що вимагає екологічна безпека і захист природного середовища, а також мати невисоку вартість у порівнянні з синтетичними матеріалами, доступність і поширеність у природі, невичерпність природних джерел і їх відтворюваність.

З огляду на вищенаведене дослідження, спрямовані на використання катіонних крохмалів як флокулянтів білкових сполук, одержаних в Україні простим і дешевим методом у технології очищення відходів харчових виробництв є актуальним питанням.

У даній роботі предметом дослідження є процес флокуляції і осадження бичачого сироваткового альбуміну (БСА) з водних колоїдних розчинів під дією флокулянтів з амонійними фрагментами на основі полісахаридів. Як флокулянти для досліджень використані катіонний крохмаль (КК) і хітозан (Хіт).

БСА, який використовували для досліджень, був одержаний фракціонуванням при осадженні холодним спиртом, з Мм 66460 Да, вміст нітрогену 15,9%, виготовлений з пастеризованого серуму. Ізоелектрична точка БСА біля рІ 4,8.

Катіонний крохмаль одержували взаємодією кукурудзяного крохмалю з амінуючим реагентом 2-гідрокси-3-хлоропропіл-триетиламоній хлоридом у присутності натрій гідроксиду за методикою [1]. КК містив у ланках макромолекул фрагменти триетил-2-гідрокси-пропіл амоній хлориду. У водному середовищі представляє собою полікатіон. Вміст нітрогену у КК [N]=1,46 %, ступінь заміщення атомів гідрогену у глюкопіранозній ланці на фрагмент з амонійною групою – СЗ=0,21.

Як флокулянт також використано низькомолекулярний хітозан – полі[ $\beta$ -1,4-(2-дезоксид-2-аміно-D-глюкопіраноза)] із ступенем деацетилювання 82% і молекулярною масою 30100 Да. Хіт розчиняли у 1% розчині оцтової кислоти і отримували розчин Хіт з рН 3,8. У одержаному водному середовищі макромолекула Хіт представляє собою полікатіон.

Процес флокуляції БСА під дією флокулянтів досліджували турбідиметричним методом за допомогою світлофотометра UNICO 1200/1201у скляних кюветах вимірюванням абсорбції світла при  $\lambda$  560 нм.



Показано, що процес флокуляції і утворення осаду БСА суттєво залежить від рН водного середовища. При рН менше ізоелектричної точки БСА (рІ БСА~4,8) флокуляція під дією Хіт не спостерігається, очевидно, унаслідок позитивних значень  $\zeta$ -потенціала макромолекул БСА [2] і відсутності їх взаємодії з макрокатоінами Хіт. При використанні як флокулянта КК при рН менше ізоелектричної точки БСА утворення осаду також не спостерігали.

При рН у середовищі більше рІ БСА після додавання розчинів флокулянтів Хіт або КК розрахованих концентрацій до розчину БСА спостерігали спочатку швидке зростання абсорбції світла, зумовлене утворенням флокул з наступним повільним утворенням осаду і освітленням середовища (із зменшенням абсорбції світла).

Встановлено, що найефективніше флокуляція БСА під дією Хіт відбувається при оптимальній концентрації біля 35 мг/л. При збільшенні концентрації флокулянта Хіт до 74 мг/л кількість осаду зменшується, що можна пояснити утворенням стійких до осадження міжмолекулярних комплексів БСА-Хіт.

При збільшенні концентрації флокулянта КК від 35 мг/л до 660 мг/л спостерігали збільшення абсорбції світла у перші секунди після змішування розчинів БСА і КК. Після цього відбувалось освітлення середовища, що свідчить про утворення великих флокул, які осідають і про відсутність процесу утворення стійких до осадження міжмолекулярних комплексів БСА-КК.

Отримані турбідиметричним методом результати підтверджені визначенням повноти довільного осадження БСА сталої концентрації (кількості утвореного осаду) в залежності від концентрації Хіт і КК протягом 6 діб.

Визначено, що осадження БСА під дією Хіт при оптимальній концентрації Хіт і рН 6,0 складає 43 % від початкової кількості БСА у водному середовищі.

Кількість утвореного осаду БСА під дією КК збільшується від 11% до 62% при зростанні концентрації КК від 160 мг/л до 660 мг/л при рН 10.

Таким чином встановлено, що за допомогою катіонних полісахаридів можна здійснювати осадження БСА з водних середовищ при рН, більших за ізоелектричну точку БСА – рН 6-11. При використанні як флокулянта катіонного крохмалю із ступенем заміщення СЗ 0,21 можна досягти осадження БСА більше 60 %

#### Література

- [1] Kostyk, O. A., Budishevska, O. H., Vostres, V. B., Nadashkevych, Z. Y., Voronov S. A. (2019). Cationation of starch with an aminating reagent based on triethylamine and epichlorohydrin. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 6, 113 □ 120.
- [2] Т.Н. Носенко, В.Е. Ситникова, И.Е. Стрельникова, М.И. Фокина Практикум по колебательной спектроскопи. – СПб: Университет ИТМО, 2021. – 173 с.

# ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ СОРБЦІЇ/ДЕСОРБЦІЇ ЗНЕБОЛЮВАЛЬНИХ РЕЧОВИН ГІДРОГЕЛЕВИМИ ПЛАСТИНАМИ

***Наталія Носова, Наталія Букартик, Ольга Майкович,  
Зоряна Надашкевич, Сергій Варваренко, Володимир Самарик***  
*Lviv Polytechnic National University, 12 Stepana Bandery St, Lviv, 79013, Ukraine*  
*nataliia.h.nosova@lpnu.ua*

Гідрогелі є сучасними медичними матеріалами, які застосовуються для лікування ран та ушкоджень шкіри різної природи. Однією з головних переваг гідрогелевих медичних засобів, які використовуються для місцевого лікування ран, є простота їх застосування та значна мінімізація побічних ефектів, що виникають при застосуванні інших засобів. Зрозуміло, що при пероральному або внутрішньовенному застосуванні різних лікарських речовин для лікування ран, їх концентрації, часто, мають дуже високі значення, що підвищує ризик виникнення значних ускладнень. Трансдермальний шлях введення лікарських речовин дозволяє звести до мінімуму варіабельність терапевтичного ефекту, знизити ефект пресистемного метаболізму в печінці, застосовувати речовини з вузьким терапевтичним індексом, а також виключити можливість передозування в початковий період терапії та пов'язану з цим частоту прояву побічної дії. Гідрогелеві лікувальні пов'язки зовнішнього використання дозволяють швидко створювати необхідну терапевтичну концентрацію лікарських речовин у крові, а в разі появи побічної дії — припинити їх введення. Жоден інший тип існуючих терапевтичних лікарських систем не забезпечує простого регулювання дози лікарської речовини. При використанні гідрогелевих пластин наповнених лікарськими препаратами, уся доза речовини, що знаходиться поза організмом, лише контактує з ним, тому цю лікарську форму можна розглядати як одну з найбільш простих і безпечних.

В даній роботі для проведення досліджень ми використовували синтезовані на основі природних гідрофільних полімерів полісахаридної або білкової природи гідрогелеві пластини, а саме пектинові, альгінатні, альгінатно-желатинові та желатинові пластини. Для їх використання, як лікувальних гідрогелевих пов'язок із знеболювальною дією, до їх складу, методом сорбції, вводили наступні препарати: кетанов; лідокаїн; кейвер; новокаїн; диклофенак натрію. Концентрацію лікарського препарату в готовому гідрогелі створювали в межах від 0,5% до 3% від маси гідрогелевої пластини згідно прийнятих рекомендацій по вмісту цих лікарських препаратів у виробках для зовнішнього застосування.

*Таблиця 1*

**Коефіцієнти сорбції знеболювальних препаратів гідрогелевими пластинами**

Тип гідрогелевої пластини	Коефіцієнт сорбції новокаїн, %	Коефіцієнт сорбції кейвер, %	Коефіцієнт сорбції диклофенаку натрію, %	Коефіцієнт сорбції лідокаїн, %	Коефіцієнт сорбції кетанов, %
желатинова	-	0,66	0,63	-	0,77
альгінатно-желатинова	0,31	-	0,72	0,85	-
альгінатна	0,37	0,82	0,78	0,90	0,61
пектинова	0,45	0,75	0,68	0,82	0,93

У табл. 1 наведено коефіцієнти сорбції знеболювальних препаратів гідрогелевими пластинами різного типу. За результатами досліджень показано, що сорбція досліджуваних речовин гідрогелевими пластинами проходить з різною швидкістю в залежності від будови та наявності функціональних груп в структурі речовин, що сорбуються.

Вивчення десорбції знеболювальних препаратів з гідрогелевих пластин різного складу проводили в середовище октанолу, фізіологічного розчину та модельного ексудату. Для прикладу, на рис. 1 наведені результати вивільнення кетанову з альгінатної гідрогелевої пластини.

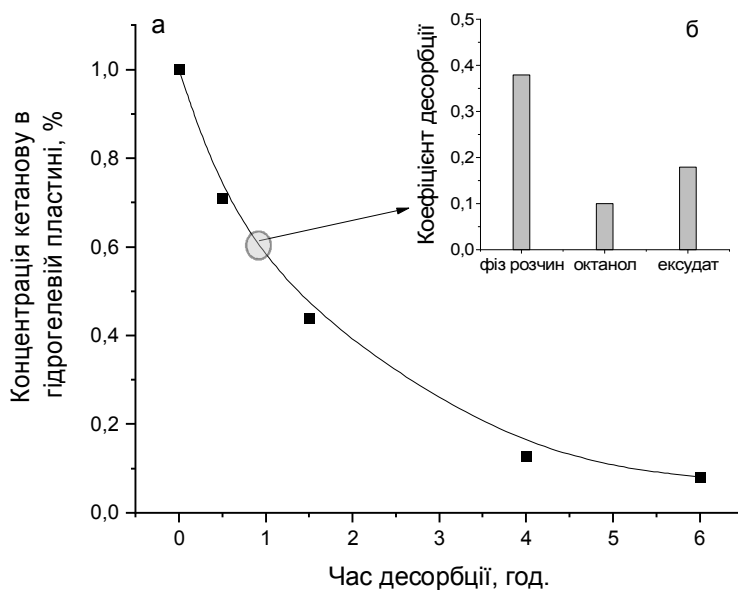


Рис. 1. Вивільнення кетанову з альгінатної гідрогелевої пластини в фізіологічний розчин (а); та величина коефіцієнта десорбції кетанову в різні середовища (б)

Встановлено, що вивільнення знеболювальних речовин протікає досить тривалий час, що забезпечує пролонговану доставку лікарських препаратів, і залежить від будови лікарського препарату та наявності в його складі функціональних груп здатних утворювати зв'язки з функціональними групами сітки гідрогелю.

Проведені дослідження дозволяють стверджувати, що можливо вводити ряд знеболювальних препаратів (кетанов, лідокаїн, кейвер, новокаїн, диклофенак натрію) у ряд гідрогелевих пластин, синтезованих на основі природних гідрофільних полімерів полісахаридної або білкової природи. Показано, що при цьому забезпечується пролонговане вивільнення цих речовин зі складу пластин зі збереженням їх вихідних параметрів (ступеня поглинання за водою та ексудатом та механічних властивостей).

# SYNTHESIS OF PHOSPHORUS-CONTAINING POLYESTERS BY THE STEGLICH REACTION AND THEIR SURFACE-ACTIVE PROPERTIES

*Anna Stasiuk<sup>1</sup>, Volodymyr Lyakh<sup>1</sup>, Solomiia Kapatsila<sup>1</sup>,  
Dmytro Ostapiv<sup>2</sup>, Volodymyr Samaryk<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Lviv Polytechnic National University, 12 Stepana Bandery St, Lviv, 79013, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Animal Biology NAAS, 38 V. Stusa St., Lviv, 79034, Ukraine

anna.v.stasiuk@lpnu.ua

Promising materials for biomedical applications are polyesters, which are biodegradable and biocompatible [1-2]. Considerable attention is paid to obtaining dispersed systems, based on them, for therapeutic drug delivery [3]. The use of polyesters based on dicarboxylic acids and diols is limited by the absence in its structure of functional groups capable of chemisorption of organic substances. Introducing such a group in the polymer chain of polyesters will create new forms of delivery of therapeutic drugs. Particularly promising is the introduction of phosphate groups into the polymer chain. Therefore, the synthesis of functionalized phosphate-containing polyesters is actual.

The most convenient method of obtaining phosphorus-containing polyesters is the interaction of N-derivatives of dicarboxylic  $\alpha$ -amino acids with diols by the Steglich reaction (fig. 1). For this purpose, polyoxyethylene glycols were previously synthesized, in the structure of which an ethyl phosphate group was introduced – dipolyethylene glycol ethyl phosphate [4].

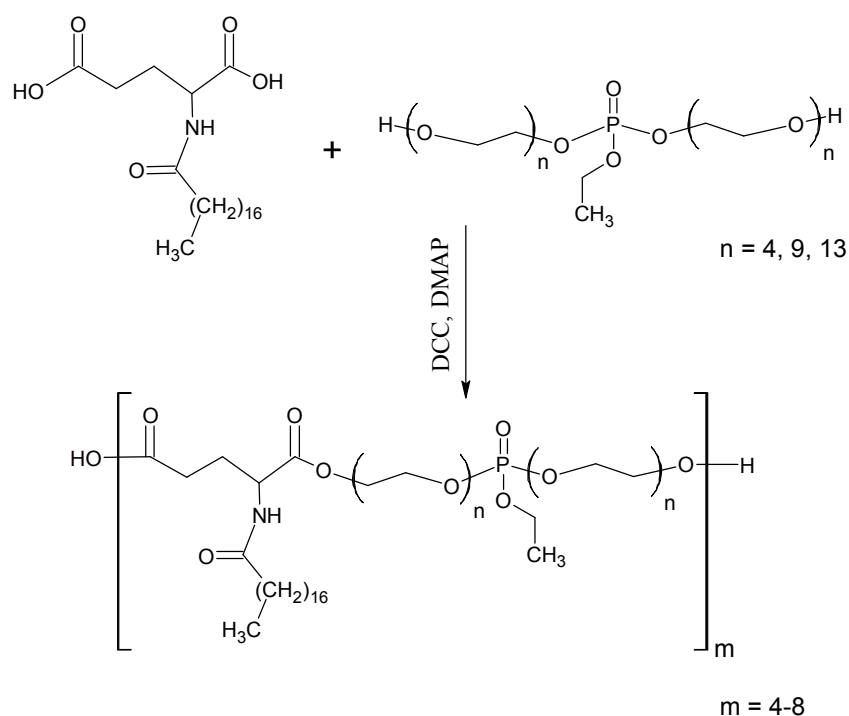


Fig.1. Scheme of synthesis of phosphorus-containing polyesters

The structure of the obtained phosphorus-containing polyesters was confirmed by IR, <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P NMR spectroscopy.

Phosphorus-containing polyesters are surfactants and reduce surface tension to 36 mN/m. Fig. 2 shows the isotherm of the surface tension of an aqueous dispersion of polyester based on N-steroylglutamic acid and dipolyethylene glycol ethyl phosphate with a molecular weight of 885

g/mol. There are two inflections, which can be interpreted as the presence of a critical concentration of micelles (0.011%) and a critical concentration of aggregation (0.1%).

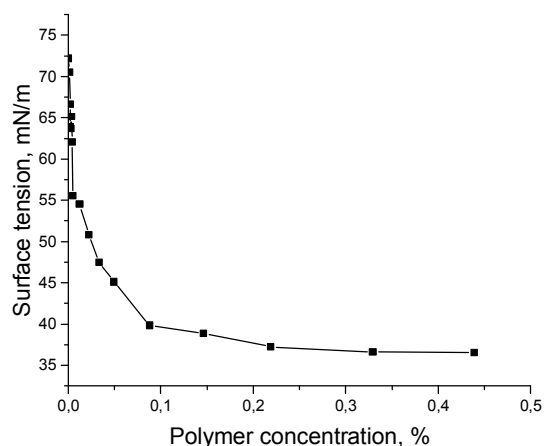


Fig. 2. Surface tension isotherms of phosphorus-containing polyesters

The polymers used for drug delivery systems should be non-toxic; therefore, the cytotoxicity of the obtained samples of phosphorus-containing polyesters was investigated. The cytotoxicity of the obtained PPE was studied using their effect on the survival of bull sperm and the activity of oxidative enzymes (table 1).

Table 1

**Sperm survival and the activity of their oxidative enzymes under the action of PPE (GluSt/DEP-4) with phosphate group (after hydrolysis) (n=8, M±m )**

Dosage, µg/ml	Survival, hours	Enzymes activity, units	
		Succinate dehydrogenase (SDH)	Cytochrome oxidase (CHO)
100	54,0±7,04	11,8±2,69	18,3±2,55
50	51,0±5,09	14,2±2,48	17,5±1,95
10	60,0±8,49	15,8±3,98	14,2±2,74
Correlation, η	0,148	0,256	0,301
Control	54,0±9,25	17,5±3,49	14,2±2,48

The introduction of polyesters into the nutrient medium in doses of 100 µg / ml does not reduce cell survival. It indicates the absence of cytotoxic effect of the resulting polyester. This conclusion is confirmed by additional studies – these doses of polyester also do not reduce the activity of oxidative processes.

Therefore, phosphorus-containing polyesters can be obtained by the developed method of polycondensation. They are capable of forming pseudo-micelles due to the presence of hydrophilic and lipophilic fragments in the structure, have surfactant properties, and are non-toxic making them promising materials for the production of dispersed systems for drug delivery.

**References**

- [1] Urbánek, T.; Jäger, E.; Jäger, A.; Hrubý, M. *Selectively*. Polymers 2019, 11, 1061.
- [2] Varvarenko, S.; Tarnavchuk, I.; Voronov, A.; Fihurka, N.; Dron, I.; Nosova, N.; Taras, R.; Samaryk, V.; Voronov, S. *Chem. Chem. Technol.* 2013, 7, 161-168.
- [3] Da Costa, R.C.; Pereira, E.D.; Silva, F.M.; De Jesus, E.O.; Souza Jr., F.G.. *Chem. Chem. Technol.* 2018, 12, 473-487.
- [4] Stasiuk, A.; Fihurka, N.; Vlizlo, V.; Prychak, S.; Ostapiv, D.; Varvarenko, S.; Samaryk, V. *Chem. Chem. Technol.* 2022, 16, 51-58.

# СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЦІАНУРАТУ І АМІНО-ПОСС

Крістіна Гусакова, Ольга Григор'єва, Діана Шульженко,  
Ольга Старостенко, Олександр Файнлейб

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна  
e-mail: [polymernano@ukr.net](mailto:polymernano@ukr.net)

Органо-неорганічні полімерні наноккомпозити, що містять поліедральні олігомерні сілсесквіоксани (ПОСС), представляють значний науковий і практичний інтерес, оскільки характеризуються цінним та поліпшеним комплексом властивостей навіть за невеликого ( $\leq 1$  мас.%) вмісту ПОСС порівняно з відповідними мікрокомпозитами чи індивідуальними полімерами. У даній роботі синтезовано і досліджено структуру і властивості термостійких органо-неорганічних наноккомпозитів на основі сітчастого поліціанурату (ПЦ) та амінофункціонализованого ПОСС, визначено вплив умов диспергування нанонаповнювача на комплекс властивостей таких систем.

Для синтезу сітчастої ПЦ-сітки було використано 1,1-біс (4-ціанатофеніл)етан (диціановий естер бісфенолу Е, ДЦБЕ, марка PRIMASET™ LECy Lonza, Базель, Швейцарія) з  $M \sim 264$  г/моль і  $\rho_{20^\circ\text{C}} = 1,196$  г/см<sup>3</sup> (рис. 1а). Як нанонаповнювач використовували амінофункціоналізований ПОСС: *N*-феніламінопропіл ПОСС (NPAP-POSS, Hybrid Plastics Inc., Hattiesburg, MS, США) з  $M \sim 1490$  г/моль і  $\rho_{20^\circ\text{C}} = 1,20$  г/см<sup>3</sup> (рис. 1б).

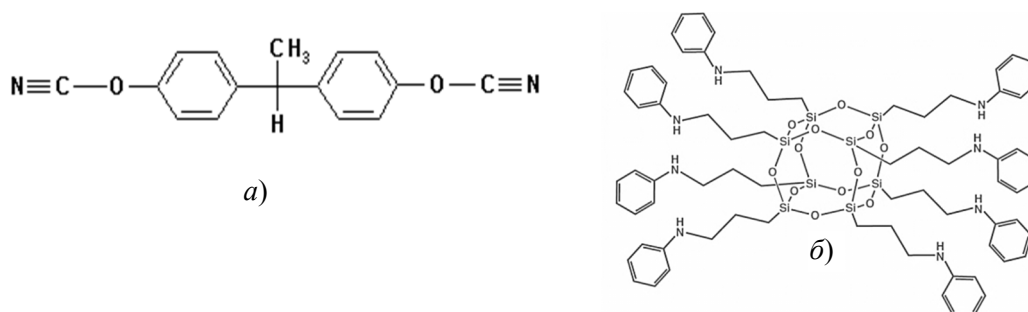


Рис. 1. Структурні формули (а) ДЦБЕ і (б) NPAP-POSS

Синтез наноккомпозитів здійснювали *in situ* методом наступним чином. Нанонаповнювач NPAP-POSS у кількості 0,025 мас.% диспергували у ціанатному мономері (ДЦБЕ) протягом 2 год за різних умов перемішування (табл. 1), після чого одержані композиції піддавали твердненню шляхом динамічного нагрівання від 20 до 300 °C зі швидкістю 0,5 °C/хв. Для порівняння було синтезовано зразок індивідуального ПЦ в аналогічному температурному режимі тверднення.

Хімічну будову синтезованих зразків визначали за допомогою методу ФТІЧ спектроскопії, ІЧ-спектри реєстрували на спектрометрі Tensor 37 в області хвильових чисел 700-4000 см<sup>-1</sup> з роздільною здатністю 4 см<sup>-1</sup>, відносна похибка вимірювань < 2%. В'язкопружні властивості досліджували методом ДМТА за допомогою TA Instruments DMA Q800 аналізатора в температурному діапазоні від 150 до 350 °C і швидкості нагрівання 3 °C/хв за частоти 10 Гц. Температуру склування зразків визначали за максимумом залежностей  $\tan \delta = f(T)$ . Стійкість до термічної деструкції зразків ПЦ і ПЦ/NPAP-POSS наноккомпозитів досліджували методом ТГА (в атмосфері азоту) на обладнанні TA Instruments TGA Q50 у температурному інтервалі від 20 °C до 800 °C і швидкості нагрівання 20 °C/хв.

Умови змішування/диспергування компонентів системи

Зразок	Метод змішування	Температура, $T$ , °C
ПЦ	–	–
ПЦ <sub>МЗ-1</sub>	МЗ*	165
ПЦ/НРАР-POSS <sub>МЗ-1</sub>	МЗ	165
ПЦ/НРАР-POSS <sub>МЗ-2</sub>	МЗ	65
ПЦ/НРАР-POSS <sub>УЗ</sub>	УЗ**	65

\* Механічне змішування (МЗ), магнітна мішалка, швидкість ~ 1300 об/хв  
 \*\* Ультразвукове змішування (УЗ), ультразвукова баня, частота 35 кГц

Відомо, що аміногрупи є дуже реакційноздатними по відношенню до ціанатних груп ДЦБЕ, тому при змішуванні НРАР-POSS з ДЦБЕ відбувається хімічна взаємодія між вказаними реакційноздатними групами (схема на рис.2.), що в подальшому (під час *in situ* синтезу зразків) зумовлює вбудовування наночастинок НРАР-POSS у ПЦ сітку, що формується.

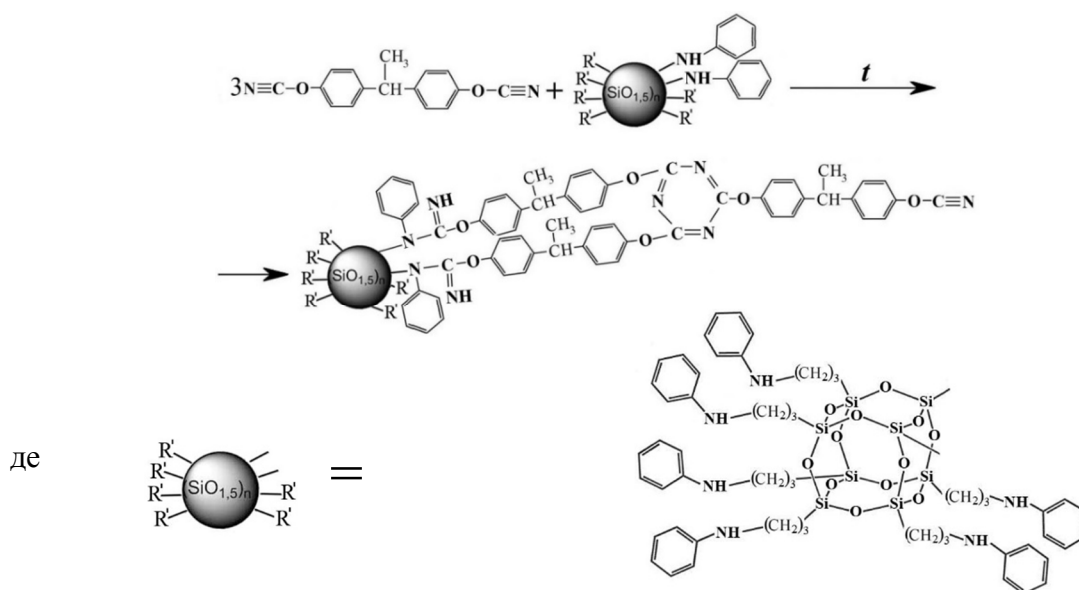


Рис. 2. Схема прищеплення НРАР-POSS до ДЦБЕ

На рис. 3 наведені ФТІЧ спектри вихідних компонентів та синтезованих зразків ПЦ і ПЦ/НРАР-POSS нанокомпозитів за різних умов диспергування нанонаповнювача. На спектрі ДЦБЕ (рис. 3, крива 1) спостерігаються характеристичні смуги поглинання з максимумами при  $\nu \sim 2266$  та  $\nu \sim 2237$   $\text{cm}^{-1}$ , що відповідають валентним коливанням  $-\text{C}\equiv\text{N}$  зв'язку ціанатних груп, і при  $\nu \sim 1190$  та  $\nu \sim 1167$   $\text{cm}^{-1}$ , що відповідають коливанням  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  зв'язку. Смуги поглинання при  $\nu \sim 1601-1603$   $\text{cm}^{-1}$  і  $\nu \sim 1500-1507$   $\text{cm}^{-1}$ , а також при  $\nu \sim 1015$   $\text{cm}^{-1}$  і мультиплети в області  $\nu \sim 900-760$   $\text{cm}^{-1}$ , що відповідають валентним коливанням  $\text{C}=\text{C}$  і  $\text{C}-\text{H}$  зв'язків і деформаційних коливань  $\text{C}-\text{H}$  бензольних циклів, відповідно, присутні на спектрах як ДЦБЕ, так і НРАР-POSS (рис. 3, криві 1 і 2) [1-3]. Найбільш інтенсивні максимуми на ФТІЧ спектрах НРАР-POSS зафіксовані за частоти  $\nu \sim 1120$   $\text{cm}^{-1}$  та  $\nu \sim 3413$   $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3, крива 2), що характеризують валентні коливання  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  та  $\text{N}-\text{H}$  зв'язків, відповідно [Помилка! Джерело посилання не знайдено.3].

Аналіз спектрів зразків після повного циклу високотемпературного тверднення (рис. 3, криві 3-6) показав, що реакція поліциклотримеризації пройшла повністю, про що свідчить як наявність смуг поглинання з максимумами при  $\nu \sim 1563$   $\text{cm}^{-1}$  і  $\nu \sim 1363$   $\text{cm}^{-1}$ , які

відномють, відповідно, до валентних коливань  $-C=N-C$  і  $N-C-O$  груп поліціанурату, так і відсутність смуги поглинання з дублетом при  $\nu \sim 2266-2237 \text{ cm}^{-1}$ , що відповідають валентним коливанням ціанатних груп мономера ДЦБЕ.

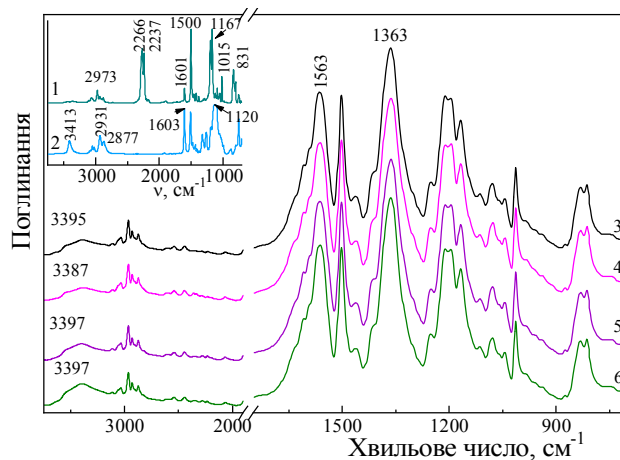


Рис. 3. ФТІЧ спектри вихідних ДЦБЕ (1) і NPAP-POSS (2), а також синтезованих зразків ПЦ (3), ПЦ/NPAP-POSS<sub>у3</sub> (4), ПЦ/NPAP-POSS<sub>М3-1</sub> (5) і ПЦ/NPAP-POSS<sub>М3-2</sub> (6)

На рис. 4 наведені ТГА і відповідні їм ДТГ криві для зразків ПЦ, ПЦ<sub>М3-1</sub> і ПЦ/NPAP-POSS нанокомпозитів, термічні характеристики наведені у табл. 2. Порівнюючи ТГА індивідуальних ПЦ за різних умов перемішування та нанокомпозиту ПЦ/NPAP-POSS<sub>М3-1</sub>, можна зробити висновок, що попереднє механічне змішування/диспергування сприяє суттєвому підвищенню (на 28 °С) температури початку деструкції  $T_{д1\%}$  для обох досліджених зразків (табл. 2). Окрім того, для ПЦ<sub>М3-1</sub> величини  $T_{д5\%}$  і температури максимальної деструкції  $T_{д макс}$  зсуваються в область більш високих температур на 8 °С і 5 °С, відповідно, порівняно з ПЦ. Введення нанонаповнювача NPAP-POSS спричиняє ще більше підвищення термостійкості гібридної поліціануратної матриці, загалом у порівнянні з ПЦ на 10 і 5 °С для  $T_{д5\%}$  і  $T_{д макс}$ , відповідно (табл. 2). Очевидно, при попередньому диспергуванні NPAP-POSS у ДЦБЕ за  $T = 165 \text{ °C}$  відбувається не тільки хімічна взаємодія між аміногрупами наночасток нанонаповнювача і ціанатними групами ДЦБЕ (рис. 2), але й починається синтез димерів, тримерів, n-мерів ДЦБЕ, у тому числі з прищепленими неорганічними наночастинками NPAP-POSS, які за рахунок високошвидкісного

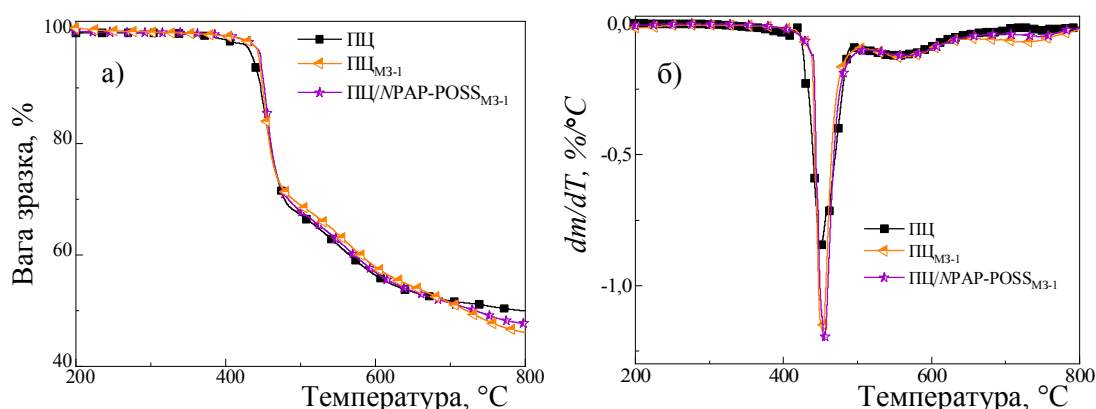


Рис. 4. ТГА (а) і відповідні ДТГ (б) криві зразків ПЦ, ПЦ<sub>М3-1</sub> та ПЦ/NPAP-POSS<sub>М3-1</sub> нанокомпозиту (вказано на рисунку)



Термічні властивості зразків ПЦ та ПЦ/НРАР-POSS<sub>МЗ-1</sub> нанокompозиту

Зразок	$T_{0\ 1\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{0\ 5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{0\ \text{макс}}, ^\circ\text{C}$	Коксовий залишок, %
ПЦ	390	437	450	49
ПЦ <sub>МЗ-1</sub>	418	445	453	46
ПЦ/НРАР-POSS <sub>МЗ-1</sub>	418	447	455	47

перемішування (1300 об/хв) здатні рівномірно розподілитись у матриці. Це можна назвати певним структуруванням суміші ДЦБЕ/НРАР-POSS, яке у подальшому сприяє формуванню більш упорядкованої і, отже, більш густозбитої сітчастої структури гібридної органічно-неорганічної сітки. Це зумовлює підвищення термостійкості даного нанокompозиту. Висновок щодо вище зазначеного структурування стосується також зразка ПЦ<sub>МЗ-1</sub>.

На рис. 5 наведено результати ДМТА досліджень синтезованих зразків. З одержаних даних можна зробити наступні висновки. По-перше, при введенні надмалої кількості (0,025 мас.%) НРАР-POSS, незалежно умов синтезу, спостерігається значне зростання модуля пружності  $E'$  для усіх синтезованих ПЦ/НРАР-POSS нанокompозитів у всьому температурному діапазоні досліджень (табл. 3). По-друге, введення нанонаповнювача в ПЦ матрицю сприяє суттєвому підвищенню температури склування  $T_{\text{ск}}$  (за  $\tan \delta$ ) на  $\sim 14\text{--}34\ ^\circ\text{C}$  в залежності від способу диспергування нанонаповнювача. Тому, можна зробити висновок, що зазначені зміни можуть бути обумовлені тим, що введення наночастинок аміно-ПОСС, які хімічно вбудовуються у структуру поліціануратної сітки, зумовлює утворення нових вузлів зшивки (органічних та неорганічних), які зменшують амплітуду просторової рухливості кінетичних сегментів макромолекул гібридної ПЦ сітки, внаслідок чого зростає величина  $T_{\text{ск}}$ . Отже, можна зробити висновок, що за даними ДМТА оптимальними способами диспергування нанонаповнювача є ультразвукове змішування компонентів за  $T = 65\ ^\circ\text{C}$ , зразок ПЦ/НРАР-POSS<sub>УЗ</sub>, та механічне змішування компонентів за  $T = 165\ ^\circ\text{C}$ , зразок ПЦ/НРАР-POSS<sub>МЗ-2</sub>.

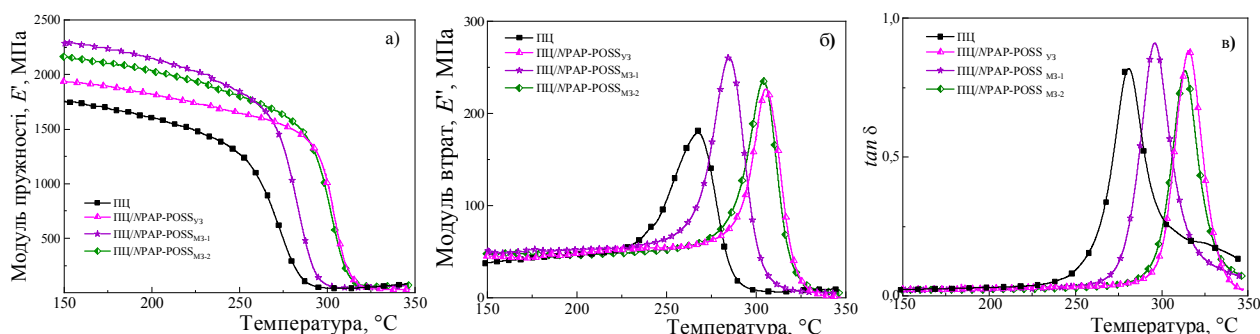


Рис. 5. Температурні залежності (а) модуля пружності,  $E'$ , (б) модуля втрат,  $E''$ , і (в) тангенса кута механічних втрат,  $\tan \delta$ , для зразків ПЦ та ПЦ/НРАР-POSS нанокompозитів

Таблиця 3

**Вплив умов диспергування нанонаповнювача на в'язкопружні властивості ПЦ/НРАР-POSS нанокompозитів**

Зразок	$E'$ , МПа (за $T = 150^\circ\text{C}$ )	$E''$ , МПа (за $T = T_{\text{ск}}$ )	$T_{\text{ск}}, ^\circ\text{C}$ (за $\tan \delta$ )	$h_{\tan \delta}$
ПЦ	1754	179	282	0,84
ПЦ/НРАР-POSS <sub>УЗ</sub>	1936	227	316	0,88
ПЦ/НРАР-POSS <sub>МЗ-1</sub>	2286	261	296	0,91
ПЦ/НРАР-POSS <sub>МЗ-2</sub>	2164	235	313	0,81

Отже, проведені дослідження показали, що при синтезі ПЦ/MPAP-POSS нанокомпозитів застосування різних способів попереднього диспергування нанонаповнювача у ДЦБЕ та застосування надмалого вмісту (0,025 мас.%) MPAP-POSS зумовлює підвищення термостійкості і в'язко-пружних властивостей досліджених ПЦ/MPAP-POSS нанокомпозитів.

**Література:**

- [1] Hamerton I., ed.: Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins, Chapman & Hall, Glasgow, 1994.
- [2] Файнлейб А. М., Гусакова К. Г., Лавренюк Н. С.: Укр. хім. журнал, 2016, 82 (1), 52.
- [3] Członka S., Strakowska A., Strzelec K., Adamus-Włodarczyk A., Kairyte A., Vaitkus S.: Polymers, 2019, 11, 336.

# STUDY OF POSSIBLE NEGATIVE IMPACT OF NEW WOOD COMPOSITE CONTAINING HAY, STYROL AND TRIETHOXYSILYL (4-VINYLFENETHYL) SILANE ON A LIVING SYSTEM

*E. Tavidshvili, E. Markharashvili, M. Berulava,  
G. Nakhutsrishvili, L. Londaridze, D. Dzidziguri*

<sup>1</sup> *Iv. Javakhishvili Tbilisi State University, Department of Biology, Tbilisi 0179,  
Chavchavadze Ave.*

<sup>3</sup> *Sukhumi State University, Polytkovskaia str. 9, 0186, Tbilisi, Georgia.  
E-mail: elene.tavidshvili@tsu.ge*

Nowadays the development of new composites based on woody thermoplastic polymeric matrices became of a particular importance. The raised interest towards such composites is explained by their environmental friendly and economically profitable nature [1], which is because of their physical and mechanical properties, as well as the low cost of such materials [2]. With this respect the best mechanical, thermal and water-absorbing properties were demonstrated by composites obtained from the raw material of plant origin and thermoreactive polymers, thermoplasts [3]. These materials are also attractive due to their renewable and biodegradation properties, low density and high endurance [4].

Among various thermoplastic matrices, the polystyrol is generally used to obtain plastic/wood composites [5]. It is very popular due to its non-transparency, fluidity and good electro-isolating properties [6].

According to literature, polysterol used as a binder for the ceiling, does not have any harmful effect and complies with the American standard (ASTM) [3,7]. The woody composite materials can be made of different lignin-cellulose compounds, such as pine, poplar, maple, oak, corn straw, bamboo, leaves, etc., that are used as fillers. Thermoplastic polymers like polyethylene, polypropilene, polyvinyl chloride and others can be used as binder raisins [8, 9, 10]. In this regard the new composite material on the basis of ecologically pure hay, styrol, and triethoxy (4-vinylfenethyl) silane is especially perspective for being used, though it has not been shown yet whether it has any negative effect on a living organism. Thus, the aim of the present study is the investigation of the potential adverse effect of the new composite material on various tissues of adult white mice.

## EXPERIMENTAL PART

**Materials and Methods.** The study was conducted on white adult mice (25–30 g). The following materials were used for the study: hay, styrol and triethoxysilyl (4-vinyl) silane based composite and the tissues of adult mice (blood, liver). Changes in the tissue histoarchitectonics were assessed by microscopic observation of paraffin embedded tissue sections. To assess proliferative activity, the mitotic index was determined. Goriaev camera was used to count the total number of leukocytes in the blood. The duration of experiments was 30 days.

For the determination of the total count of leukocytes in peripheral blood, 20 µl of blood taken from the tail of animals anesthetized with diethyl ether were transferred into 400 µl of 3% acetic acid and kept at room temperature for 20 min. A certain volume of the sample was placed in a Goryaev chamber, the number of leukocytes was counted according to a standard protocol using a light microscope (low magnification, lens 20, eyepiece 10).

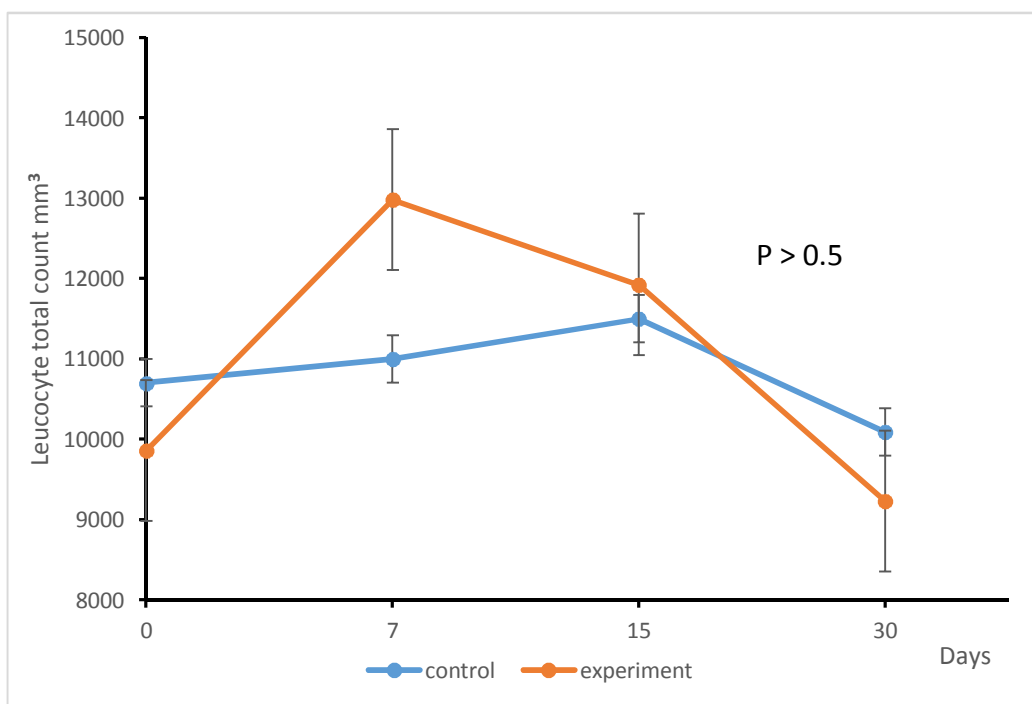
**Statistical analysis.** The data are expressed as mean  $\pm$  SD. Students' t-test was used for comparison among the different groups.  $P < 0.05$  was considered statistically significant.

**Results and Discussion.** We have previously shown that wood composites in which organic and organosilicon polymers were used as binders did not adversely affect the morphofunctional activity of various tissues in adult mice [11]. Therefore, at the initial stage of the study, we conducted a similar experiment to evaluate the effectiveness of the hay, styrol and triethoxysilyl (4-vinyl) silane based composite. Experimental animals were divided into 2 groups:

1. Control group – intact animals.
2. Experimental group – animals kept in cages covered with the test composite for 30 days.

The experiment lasted 30 days. The research material (peripheral blood) was periodically (on 7<sup>th</sup>, 15<sup>th</sup> and 30<sup>th</sup> day) taken from the tails of animals and the total number of leukocytes was counted in the Goryaev chamber.

Fig. 1 shows the change in the total number of leukocytes in the peripheral blood of animals in the control and experimental groups. The graph clearly shows that the new composite does not cause changes in the total number of leukocytes in the blood of white mice as the number of leukocytes in the blood fluctuates within the normal range.



*Fig. 1. The effect of the studied composite on the total number of leukocytes in the peripheral blood of adult mice*

In parallel, changes in the histoarchitectonics of tissues of animals in the control and experimental groups were studied. Fig. 2 shows the images reflecting the histoarchitectonics of the liver of animals in both, control and experimental groups. In particular, the image (2a and 2b) clearly shows the characteristic histoarchitectonics of intact liver tissue. The large binuclear hepatocytes are well distinguished in radial direction to the central vein, with sinusoidal capillaries and a visible space of Disse, between the rods. Single mitotic figures are observed in the liver parenchyma. It should be noted, that no morphological changes in the liver tissue of the animals of the experimental group were observed.

To investigate the possible negative effect of the composite on proliferation activity of liver cells, the mitotic index was calculated for the both groups of animals. The studies showed that the composite does not effect the mitotic activity of the hepatocytes. In particular, the mitotic index of hepatocytes in experimental animals ( $1,4 \pm 0,2 \text{ ‰}$ ) does not change in comparison to control animals ( $0,7 \pm 0,4 \text{ ‰}$ ).

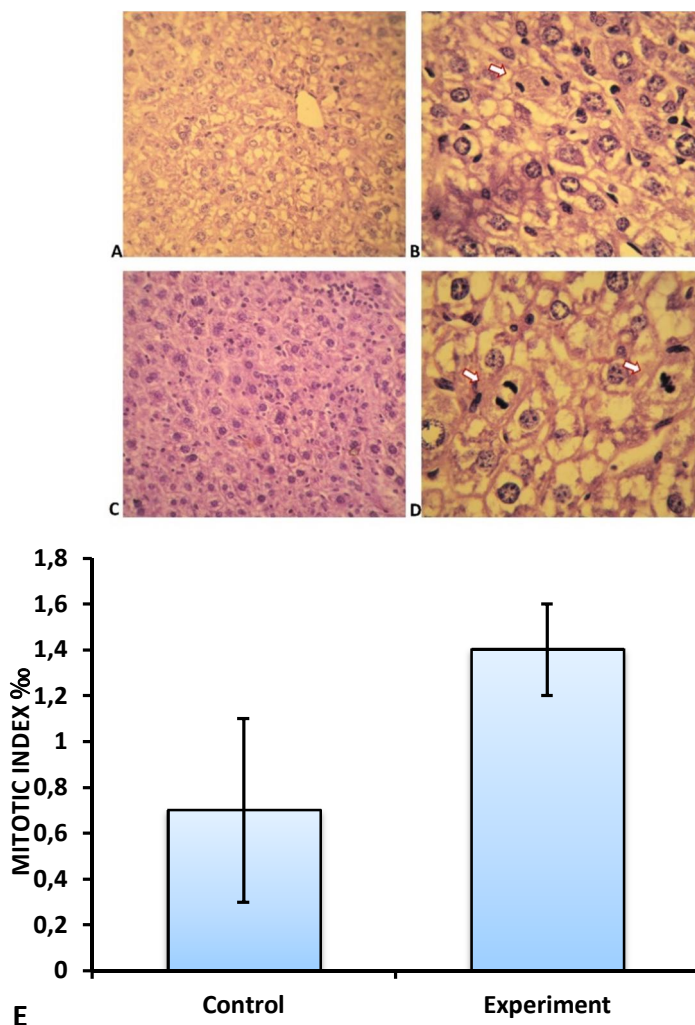


Fig. 2. Study of the effect of the composite on histararchitronics and proliferative activity of the liver in adult white mice. Micrographs of the liver tissue (H&E): A (X400), B (X900) – control animals, C (X400), D (X9000) – experimental animals (mitotic figures are indicated by arrows); E – change in the mitotic index ( $p > 0.05$ ).

### Summary

The obtained results show that the environmentally friendly hay, styrol, and triethoxy (4-vinylfenethyl) silane based composite tiles used in the experiment did not have a negative effect on the histoarchitronics and proliferative activity of tissues in adult white mice.

### References

- [1] Adamová, T.; Hradecký, J.; Pánek, M. Volatile Organic Compounds (VOCs) from Wood and Wood-Based Panels: Methods for Evaluation, Potential Health Risks, and Mitigation. *Polymers*, 2020, 12, 2289.
- [2] Wang, Y.C.; Wong, P.M.H.; Kodur, V. 2007. An experimental study of the mechanical properties of fibre reinforced polymer (FRP) and steel reinforcing bars at elevated temperatures. *Composite Structures*, 80, 131-140

- [3] Mohammad I., Khan Z.R., Sunil Kumar Srivastava, Gupta M.K. A state-of-the-art review on particulate wood polymer composites: A state-of-the-art review on particulate wood polymer composites: Processing, properties and applications. *Polymer Testing*, 2020, 89, 106721.
- [4] Ashori A. 2008. Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries. *Bioresources Technology* 99: 4661-4667
- [5] Arrakhiz, F.Z., Elachaby, M., Bouhfid, R., Vaudreuil, S., Essassi, M., Qaiss, A. *Materials and Design*, 2012, 35, 318. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2011.09.023>.
- [6] Rosa, S.M.L.R., Santos, E.F., Ferreira, C.A., Nachtigall, S.M.B. *Materials Research*, 2009, 12, 333.
- [7] Papadopoulos A. N. *Advances in Wood Composites*. Laboratory of Wood Chemistry and Technology, Department of Forestry and Natural International Hellenic University, GR-661 00 Drama, Greece; antpap@for.ihu.gr Received: 26 December 2019; Accepted: 26 December 2019; Published: 30 December 2019.
- [8] Adhikary, K.B., 2008. Development of wood flour recycled polymer composite panels as building materials. Ph.D. Thesis, University of Canterbury, Christchurch, New Zeland, 229 p.
- [9] Ayrilmis, N., Buyuksari, U., Dundar, T. 2010. Waste pine cones as a source of reinforcing fillers for thermoplastic composites. *J Appl Polym Sci.*, 117, 2324-2330.
- [10] Papadopoulos A. N.. *Advances in Wood Composites*. Laboratory of Wood Chemistry and Technology, Department of Forestry and Natural International Hellenic University, GR-661 00 Drama, Greece; antpap@for.ihu.gr Received: 26 December 2019; Accepted: 26 December 2019; Published: 30 December 2019.
- [11] Goliadze M., Bedineishvili N., Berulava M., Markarashvili E., Mukbaniani O., Dzidziguri D. New wood composites influence of the morpho-fuctional activity of the different tissues of adult and old white mice; *PolyChar 26 World Forum on Advanced Material*. 2019.

# INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF NICKEL-FILLED COPOLYMERS OF POLYVINYLPIRROLIDONE AND HYDROGEL MATERIALS BASED ON THEM

*Oleksandr Grytsenko<sup>1</sup>, Bogdan Berezhnyy<sup>1</sup>, Ludmila Dulebova<sup>2</sup>,  
Ivan Gajdos<sup>2</sup>, Petro Voloshkevych<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Lviv Polytechnic National University, 12, St. Bandera str., Lviv, Ukraine; ogryts@gmail.com

<sup>2</sup> Technical University in Košice, 74 Mäsiarska, Košice, Slovakia

Nowadays, composite hydrogels filled with Nickel (nano)particles are gaining the distribution due to their electrical, magnetic and catalytic properties with a combination of sorption capacity for solvents and low molecular weight compounds. In this work, the research results of properties of Ni(0)-filled composites on the basis of 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) with polyvinylpyrrolidone (PVP) copolymers and their hydrogels have been presented. Nickel-filled copolymers of HEMA with PVP (Ni(0)/pHEMA-gr-PVP) were synthesized by a developed method [1], which consists in simultaneous implementation of two processes: polymerization and chemical reduction of metal ions. The authors of the article are the first who propose the method to produce these materials by combining the processes of polymer matrix synthesis and reduction of Ni<sup>2+</sup> ions. Synthesis is carried out in one stage without complicated equipment and is technologically simple. Prerequisite for the implementation of developed method for the production of metal-containing pHEMA-gr-PVP copolymers is the high reactivity of HEMA/PVP compositions, possibility of polymerization in the presence of solvent with the achievement of high porosity of the polymer matrix, which provides the removal of the reduction reaction products from the volume of the composite, as well as exothermic effects of polymerization, the heat of which can be used to create the necessary temperature conditions for the reduction of nickel ions.

The influence of polymer-monomer composition formulation, content of metal-filler and conditions of Ni<sup>2+</sup> reduction reaction on physico-mechanical, sorption, electrical and magnetic characteristics of obtained materials has been established. Polymer hydrogels are distinguished from other materials because they have limited swelling abilities in water and aqueous solutions of various substances. However, without access to moisture, these materials are in vitreous state. Therefore, the properties of Ni(0)/pHEMA-gr-PVP copolymers were studied, respectively, in the elastic (swollen) and solid (dry) states.

Such obtained materials are characterized by a unique set of properties. The combination of polymer and metal phases provides a wide range of sorption (water content  $W=50\div 74\%$ ), strength and elastic characteristics in swollen (hardness number  $H=27\div 106$  kPa, elasticity number  $E=47\div 89\%$ ) and solid (surface hardness  $F=115\div 258$  MPa) states and contributes electrical conductivity (specific volume electrical resistivity  $\rho_v=453$  k $\Omega \div 1,2$  M $\Omega$ ) and magnetic susceptibility with small values of coercive force ( $H=3\div 5,6$  kA $\cdot$ m<sup>-1</sup>). By using the developed method, the filling of pHEMA-gr-PVP copolymers provides the specific volume resistivity of composites within  $\rho_v=1,2\div 20,3$  k $\Omega$  with a filler content of 1 $\div$ 4 wt.%, while similar values of  $\rho_v$  for composites, obtained, for example, by polymerization filling with metal powders, can be achieved at a filler content of 50 $\div$ 80 wt.%. It was established that Ni(0) particles in the Ni(0)/pHEMA-gr-PVP composite's structure demonstrate catalytic activity, particularly, in the hydrolysis process of sodium borohydride.

## References:

- [1] Grytsenko O., Gajdos I., Spišák E., Krasinsky V., Suberlyak O.: Materials, 2019, 12, 1956.

# NEW POLYMER COMPOSITES ON THE BASIS OF RESIDUAL POLYETHYLENETEREFTALATE

*Lana Shamanauri<sup>1</sup> and Natia Shengelia<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*R. Dvali Institute of Machine mechanics; 10, Mindeli St., 0186 Tbilisi, Georgia;  
e-mail lana-shamanauri@mail.ru*

<sup>2</sup>*Sokhumi State University; 12 Politkovskaya St., 0186 Tbilisi, Georgia;  
e-mail Natiashengelia85@yahoo.com*

The polymer composites attract great attention of scientists and engineers. High monitoring of the exploitation properties in wide interval, high durability, stability to aggressive media, lightness, easy technology of obtaining and finally low cost are the fundamental characteristics of these materials. The noted factors lead to the high competitiveness to such tradition materials as metals, ceramics, wood and skin. Currently the polymer (synthetic or natural) composites with different mineral fillers are widespread [1-7]. Thanks to these fillers many properties of the composites are improved: the durability and rigidity increases, the shrinkage during hardening process and water absorption decrease, thermal stability, fire proof and dielectric properties increase and finally the price of composites is reduced [3-5]. It is known that in general high molecular substances as “soft materials” reveal hydrophobic properties, high elasticity and durability in a wide range of filling and temperatures and consequently introduction of these materials to the polymer blends, in general, can increase compatibility of ingredients and respectively increase the mineral filler concentration in the composites [6, 7].

The purpose of the presented work is the investigation of the effect of modify by tetraethoxisilane of some minerals spread in Georgia on some physical properties of the composites. Besides of we tried enhancing the composite characteristics with use of synergistic effect (enhancing composite characteristics at definite proportion of two or more filler types).

Chemical analysis of obtained products was conducted on the spectrometer FTIR. Spectra were recorded on a Jasco FTIR-4200 device. Modify of the minerals with silicon-organic compounds tetraethoxisilane (TEOS) were used. The silanization reaction of minerals surface with TEOS were carried out by means of three-necked flask supplied with mechanical mixer, thermometer and dropping funnel. For obtaining of modified by 3 wt % mineral to a solution of 50 g grind finely mineral powder in 80 ml anhydrous toluene the toluene solution of 1.5 g (0.0072 mol) modifier in 5 ml toluene was added. The reaction mixture was heated at the boiling temperature of used solvent toluene. Than the solid reaction product was filtrated, the solvents (toluene and ethyl alcohol) were eliminated and the reaction product was dried up to constant mass in vacuum. Other product modified by 5 % modifier was produced via the same method.

The composites based on polyethyleneterephtalate (PETP) with different content of filler were obtained after careful mixing of components in mixer. The blend of ingredients was placed in the spatial (in accordance with ISO standards) forms and was heated till softening temperature. The concentration of fillers was changed in the range of 10–60 wt %.

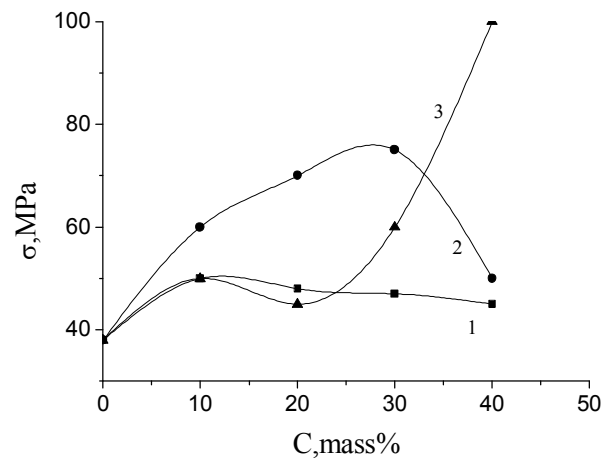
Following characteristics of the obtained composites were defined: ultimate strength (on the stretching apparatus of type “Instron”), temperature dependence of the softening (by method Vica)

From mechanical parameters of the composites with bentonite the ultimate strengthening was investigated. The curves presented on the Fig. 1 allow us to make a conception that this parameter increases till definite maximal significances after which decreases. The position of the



maximums is defined with content of composite. The *curve 1* corresponds to composite containing the filler without modifier. The shape of this curve reflects well known dependence for filled polymer composites. The mechanical strengthening of this composite with unmodified bentonite has the maximum at relatively low concentration of the filler (between 10 and 20 wt %), while this maximum for analogical composite with modified by TEOS (3 and 5 wt %) bentonite the noted maximum shares to more high concentrations of this filler (Fig.1, *curves 2 and 3*). This result has practically important meaning – the higher is mineral filler concentration in the composite the lower is its cost. The *curve 3* of this figure shows that the maximum in this case must be at filler concentrations higher than 40 wt %.

*Fig. 1. Dependence of the ultimate strength of the composite PETP + bentonite on the concentration of the filler: unmodified bentonite (1); bentonite modified with 3 wt % of TEOS (2) and bentonite modified with 5 wt % TEOS*

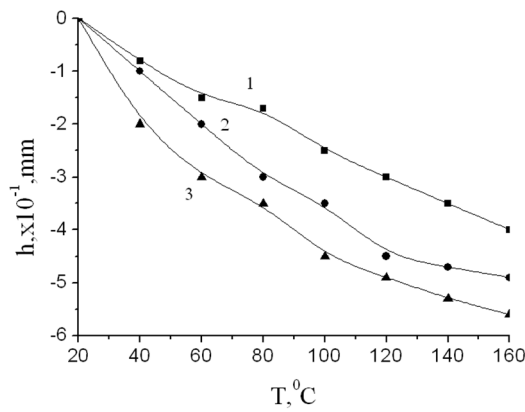


The curves of dependence of mechanical strengthening of the composites with modified and unmodified bentonite show that modifier molecules displaced on the filler particle surface increases its activity (expressed with enhancing of composite material in result of chemical reactions between active groups of ingredients) till definite concentrations of the filler, higher which the mechanical characteristics of composite decreases. One of the main reasons of this phenomenon is the formation of number structural defects (mechanical cracks, empties) in result of formation of the surfaces non reacted with organic part of the binder, amount of which increases with increasing of filler concentration. It is due to so called effect of high filling (or the Rebinder effect).

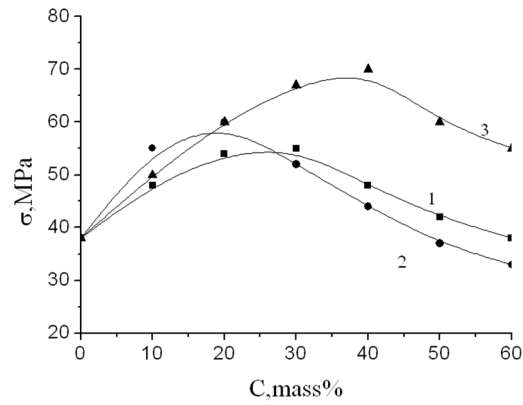
The phenomena described above appear at investigation of the composite thermal mechanical properties.

From the curves presented in Fig. 2 it is seen that modified with TEOS bentonite as filler in the composite effects to definite extent on the thermal stability of the composite. Namely the softening of the composites containing modified by TEOS bentonite begins at relatively high temperatures than in case of ones containing unmodified filler. This result is in good agreement with ones obtained at investigation of the mechanical properties of corresponding materials.

The dependence of ultimate strength on the content of diatomite (modified and unmodified) presented in Fig. 3 shows that it has an extreme character. However the positions of corresponding curves maximums essentially depend on amount of modified agent TEOS. The general view of these dependences is in full conformity with well known dependence of  $\sigma - C$  [8]. The shifting of the maximum of curve for composites containing 5 % of modified diatomite from the maximum for the analogous composites containing 3 % modifier to some extent is due to increasing of the amount of the bonds between filler particles and macromolecules at increasing of the concentration of the filler.

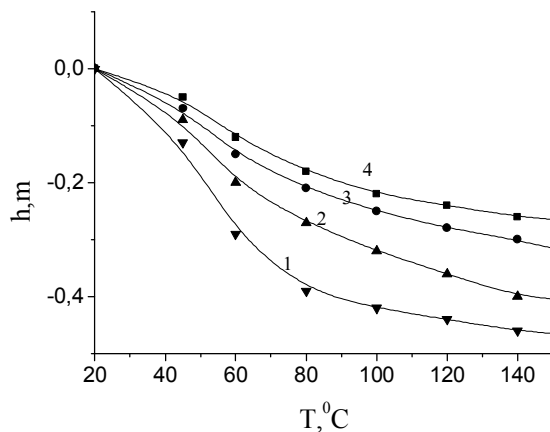


**Fig. 2.** Dependence of the softening on the temperature for composite with modified by 5 wt % (1) and 3 wt % TEOS (2), and for composite with unmodified filler (3); concentration of the bentonite in all samples 30 wt %



**Fig. 3.** Dependence of ultimate strength of the composites based on PETP with unmodified (1) and modified by 3 wt % (2), and 5 wt % (3) TEOS diatomite

Investigation of composite softening temperature was carried out by Vicat apparatus. Fig. 4 shows the temperature dependence of the indenter deepening to the mass of the sample for composites with fixed (20 wt %) concentration of unmodified and modified by TEOS.



**Fig. 4.** Temperature dependence of the indenter deepening in the sample for composites containing 0 (1); 20 wt % (2); 20 wt % modified by 3% TEOS (3), 20 wt % modified by 5wt % TEOS (4) diatomite

Based on the character of curves (see Fig. 4) it may be proposed that the composites containing diatomite modified by TEOS possesses thermo-stability higher than in case of analogous composites with unmodified filler. Probably the presence of increased interactions between macromolecules and filler particles due to modify agent leads to increasing of thermo-stability of composites with modified diatomite.

The obtained experimental results may be explained in terms of composite structure peculiarities.

Silane molecules displaced on the surface of diatomite and andesite particles lead to activation of them and participate in chemical reactions between active groups of TEOS and homopolymer. Silane molecules create the “buffer” zones between filler and the homopolymer. This phenomenon may be one of the reasons of increasing of strengthening of composites in comparison with composites containing unmodified fillers.

The mechanical strengthening of the composite on the basis of different minerals and PETP increases at increasing of the filler concentration at once (till definite significations). Practically

the dependence of the mechanical strengthening of the composite is coincided to well known dependence with maximum of the polymer composite with inorganic (*e.g.* mineral) filler. When we introduce the high dispersed mineral modified with TEOS the changes are appeared at relatively low concentration of modifier, the analogues composite containing modified by 3 wt % TEOS bentonite the maximum on the curve of dependence of ultimate strength on the filler concentration is shared to relatively high concentration of bentonite. This phenomenon is due to increasing of the compatibility of ingredients in the composite. TEOS decreases fragility of composites and increases in the same time the compatibility of ingredients, decreases the formation of the defects, as empties..

The structural peculiarities of composites display also in thermo-mechanical properties of the materials. It is clear that softening of composites with modified by TEOS composites begins at relatively high temperatures. This phenomenon is in good correlation with corresponding composite mechanical strength. Of course the modified filler has more strong interactions (due to modifier) with polymer molecules, than unmodified filler.

Comparison of the ultimate strength and softening temperature for polymer composites based on PETP with minerals bentonite and diatomite nanofillers leads to conclusion that modify agent tetraethoxysilane stipulates the formation of heterogeneous structures with higher compatibility of ingredients and consequently promote to enhancing of composites technical characteristics.

#### **Acknowledgments**

This work was supported by Shota Rustaveli National Science Foundation of Georgia (SRNSFG) under GENIE project [grant number YS -21-687).

#### **References**

- [1] Daud W., Bersee H., Picken S., Beukers A. *Composites Scientific Technology*, 2009, 69, 2285.
- [2] Alexandre M., Dubois P., Sun T., Garces, Jérôme R. *Polymer*, 2002, 43, 2123.
- [3] Gorrasi J., Tortora M., Vittoria V, Pollet E. *Polymer*, 2003, 44(8), 2271.
- [4] Chen H., Giannelis E.P., Sogah D.Y. *Journal of American Chemical Society*, 1999, 121, 1615.
- [5] Shipp DA.: *Direct Synthesis of Dispersed Nanocomposites by in Situ Living Free Radical Polymerization Using a Silicate-Anchored Initiator*. Elsevier, Potsdam, NY, USA, 2010.
- [6] Vo L.T. and Giannelis E.P. *Macromolecules*, 2007, 40, 8271-8282.
- [7] Pavlidou S. and Papaspyrides C.D. (2008) *Progress in Polymer Science*, 2008, 33, 1119.
- [8] Zelenev Y. and Bartenev G.: *Fizika polymerov. Vysshaya Shkola, Moskva*, 1978.

# ВОДНО-ЕМУЛЬСІЙНА ОЛІГОМЕРИЗАЦІЯ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C<sub>9</sub>, ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ НАФТОПЕРЕРОБКИ

*Аріна Данилів, Оксана Оробчук, Роман Субтельний, Богдан Дзіняк*

*Національний університет "Львівська політехніка", кафедра технології органічних продуктів, Україна, Львів, вул. С. Бандери, 12 oksana.m.orobchuk@lpnu.ua  
roman.o.subtelnyi@lpnu.ua*

Досліджено синтез вуглеводневих смол низькотемпературною емульсійною олігомеризацією фракції C<sub>9</sub> рідких продуктів піролізу в присутності ініціатора калію персульфату та аніоноактивного емульгатора прямої дії. Досліджено вплив характеристик води на вихід та фізико-хімічні характеристики олігомерів. З метою забезпечення максимального перетворення ненасичених вуглеводнів фракції C<sub>9</sub> олігомеризацію в емульсії запропоновано як додаткову стадію до термічної чи ініційованої олігомеризації в розчиннику.

Низькотемпературні технології синтезу вуглеводневих смол є доволі перспективними поряд з основними промисловими, такими як ініційована, каталітична та термічна олігомеризація фракції C<sub>9</sub> [1, 2]. Методика дисперсійної олігомеризації вуглеводневих фракцій передбачає використання води як дисперсійного середовища та створення емульсії чи суспензії [3]. У фракції C<sub>9</sub> міститься до 60% здатних до олігомеризації вуглеводнів, в першу чергу – стирен і його гомологи з часткою в суміші 22-25 % мас., дициклопентадієн і його гомологи в практично тій же кількості. Решту несмолоутворювальних складових є розчинником для суміші ненасичених вуглеводнів [4].

Компоненти олігомеризації в емульсії: дисперсійна фаза (вуглеводні фракції C<sub>9</sub>), дисперсійне середовище (вода, розчинні в ній ініціатор і стабілізатор емульсії). Низька енергозатратність є істотною перевагою низькотемпературної олігомеризації в емульсії (температура процесу 303–333 К) [4]. При цьому одержують вуглеводневі смоли з низьким показником кольору, вузьким за величиною молекулярно-масовим розподілом, оскільки в умовах олігомеризації реакційно здатним є стирен і його гомологи.

Проведено дослідження олігомеризації в емульсії з використанням ініціатора персульфату калію. Встановлено, що підвищення концентрації ініціатора вище 1,0 % (у перерахунку на фракцію) не має значного впливу на перебіг процесу, і подальше підвищення концентрації призводить до приросту виходу олігомеру в межах похибки вимірювання. Оптимальна концентрація емульгатора повинна відповідати його критичній концентрації міцелоутворення (ККМ). ККМ аніоноактивного промислового емульгатора Е-30 у водному середовищі 0,7 % мас. Дисперсійне середовище – вода, очищена від різних домішок, забезпечує відмінну теплопередачу і низьку в'язкість реакційного середовища. Кількість дисперсійної фази становить до 300 % від маси мономерів або 60-80 % від маси емульсії.

У промисловості воду для використання у хімічних синтезах піддають очищенню шляхом дистиляції, демінералізації та ін [1]. Найбільший вплив на процес олігомеризації вуглеводнів в емульсії має кисень, розчинений у воді. Позитивний вплив кисню полягає безпосередній участі у ініціюванні процесу при наявності пероксидних ініціаторів. Однак, велика кількість кисню може також гальмувати (інгібувати) реакцію, в результаті обриву ланцюгів і приєднання його до вільних зв'язків радикалів [3].

Для оцінки впливу якості води на перебіг процесу емульсійної олігомеризації фракції C<sub>9</sub>, а також основні характеристики олігомерів, здійснено ряд досліджень при попередньо

встановлених оптимальних умовах [4] зі спеціально підготовленою водою. Олігомеризацію в емульсії проводили з використанням протічної, дистильованої та знекисненої води.

Емульсійну коолігомеризацію здійснювали при об'ємному співвідношенні дисперсної фази (фракції С<sub>9</sub>) та води 1:2, концентрації ініціатора персульфату калію 1,0 % мас., концентрації емульгатора Е-30 – 0,7 % мас., температурі реакції 323К і тривалості 180 хв. Результати досліджень наведено в табл. 1.

Порівнюючи ефективність води різної якості, ми отримали коолігомери із співставним виходом, який знаходиться в межах похибки (17-18 % мас.)

Таблиця 1

**Залежність виходу і фізико-хімічних характеристик коолігомеру від якості води (Т=323 К; τ=3 год; С<sub>ін</sub>(ПК)=1,0 %мас.; С<sub>ем</sub>(Е-30)=0,7 %мас.; об'ємне співвідношення [фракція С<sub>9</sub>:вода]÷ [1:2]; швидкість перемішування 1600 об/хв.)**

Характеристика коолігомеру	Дисперсійне середовище		
	Вода дистильована	Вода знекиснена	Вода водопровідна
Вихід, %мас.	17,7	18,0	17,3
Бромне число, г Вг <sub>2</sub> /100 г	31,6	30,4	32,2
Колір за ЙМШ, мг І <sub>2</sub> /100 мл	20	20	20
Температура розм'якшення, К	353	354	353
Молекулярна маса	690	695	690

Досліджено вплив характеристик води на вихід та фізико-хімічні характеристики олігомерів. Слід відзначити, що у всіх випадках одержано стиренові олігомери з низьким показником кольору за ЙМШ та виходом, співставним з вмістом стирену і його похідних. Ефективність ініціатора та технологічний режим проведення процесу дозволяють позиціонувати його як додаткову стадію до термічної чи ініційованої олігомеризації в розчиннику з метою забезпечення максимального перетворення ненасичених вуглеводнів фракції С<sub>9</sub>. Використання дистильованої і знекисненої води як дисперсійного середовища не є виправданим, оскільки вихід та їх фізико-хімічні властивості олігомерів незначно залежать від цього фактору. Отже, наявні у воді домішки незначно впливають на перебіг емульсійної олігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції С<sub>9</sub>.

#### Література

- [1] Mildenberg, R., Zander, M., Collin, G.: Hydrocarbon resins. John Wiley & Sons, 2008.
- [2] Zohuriaan-Mehr M. J., Omidian H.: Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 2000, 40 (1), 23.
- [3] Нижник В.В., Волошинець В.А., Юхименко Н.М. Полімеризація в гомо- та гетерогенних системах і властивості розчинів полімерів, Київ, Фітосоціоцентр, 2010, 254.
- [4] Fuch U., Dzinyak B., Subtelnyy R.: Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2015, 4 (6 (76)), 54.

# TOWARDS BIOMEDICAL APPLICATIONS OF HYDROGELS: SYNTHESIS OF MODIFIED GLYCIDYL METHACRYLATE-ETHYL METHACRYLATE OLIGOMERS, THEIR PHYSICO-CHEMICAL AND BIOLOGICAL CHARACTERISTICS

*Adam Chyzy*<sup>1</sup>, *Damian Pawelski*<sup>1</sup>, *Vladyslav Vivcharenko*<sup>2</sup>, *Agata Przekora*<sup>2</sup>, *Michael Bratychak*<sup>3</sup>, *Olena Astakhova*<sup>3</sup>, *Joanna Breczko*<sup>4</sup> and *Marta E. Plonska-Brzezinska*<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Organic Chemistry, Faculty of Pharmacy with the Division of Laboratory Medicine, Medical University of Białystok, Mickiewicza 2A, 15-222 Białystok, Poland; *adam.chyzy@umb.edu.pl* (A.Ch.); *damian.pawelski@umb.edu.pl* (D.P.); *marta.plonska-brzezinska@umb.edu.pl* (M.E.P.-B.)

<sup>2</sup> Independent Unit of Tissue Engineering and Regenerative Medicine, Chair of Biomedical Sciences, Medical University of Lublin, Chodzki 1, 20-093 Lublin, Poland; *vlad.vivcharenko@gmail.com* (V.V.); *agata.przekora@umlub.pl* (A.P.)

<sup>3</sup> Lviv Polytechnic National University, 12, St. Bandera str., 79013 Lviv, Ukraine; *mbratychak@gmail.com* (M.B.), *olena.brat@gmail.com* (O.A.)

<sup>4</sup> Faculty of Chemistry, University of Białystok, Ciołkowskiego 1k, 15-245 Białystok, Poland; *j.luszczyn@uwb.edu.pl* (J.B.);

\*Correspondence: *marta.plonska-brzezinska@umb.edu.pl* (M.E.P.-B.); Tel.: +4885-748-5687

Recently, we developed chemical procedures for the formation of HGs containing ethyl methacrylate (EMA) and glycidyl methacrylate (GMA) oligomers (P(EMA-*co*-GMA)).<sup>1</sup> Their covalent functionalization with hydrophilic moieties leads to modification of the oligomeric chain, which makes it possible in the final stage, to convert this hydrophobic oligomer into 3D network of HGs. Additionally, the physicochemical properties of the non-modified and the modified P(EMA-*co*-GMA) materials, the possibility of using them as a matrix for immobilizing model compounds (drugs) with hydrophilic and hydrophobic properties and their cytotoxicity were presented.

To obtain the desired HGs, a suitable oligomer was first prepared, consisting of two components: GMA and EMA (P(EMA-*co*-GMA)). Then, the oligomeric chain was modified with ethanolamine (ETA) (without (1) or with DMF (2)), xylitol (Xyl), or L-ornithine (Orn) (with DMF (1) or DMSO (2)) to obtain the hydrophilic 3D *co*-oligomers.

The standard method for the preparation of methacrylic acid ester oligomers/polymers is based on a radical polymerization reaction (initiated with 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile), AIBN), usually carried out in toluene solution, followed by precipitation of the resulting oligomer or polymer with methanol and further purification of the product [1]. Herein, the reaction was performed in heptane solution, that reduces the dispersion of the obtained product due to the dependence between the length of the oligomeric chain and its solubility in the reaction medium [2]. The ratio of EMA to GMA reagents and to initiator (AIBN) was experimentally selected and it was determined to be 1:2.6:0.2 (EMA:GMA:AIBN, respectively).

Further, the functionalization of the P(EMA-*co*-GMA) was performed. We have developed a post-modification method of P(EMA-*co*-GMA) using microwave assisted microwave synthesis, resulting in the formation of the modified P(EMA-*co*-GMA) oligomers. The synthesis was based on the reaction of the P(EMA-*co*-GMA) oligomer with ETA, Xyl or Orn, used as a reactant dissolved in the different medium.

Synthesis of the P(EMA-*co*-GMA) and their further modification with moieties containing –OH and –NH<sub>2</sub> groups (Xyl, ETA or Orn), gave the products white or slightly yellow solid powders. The addition of water, to the P(EMA-*co*-GMA), enabled the formation of HGs through physical interactions between the functional groups of the oligomers and the solvent.

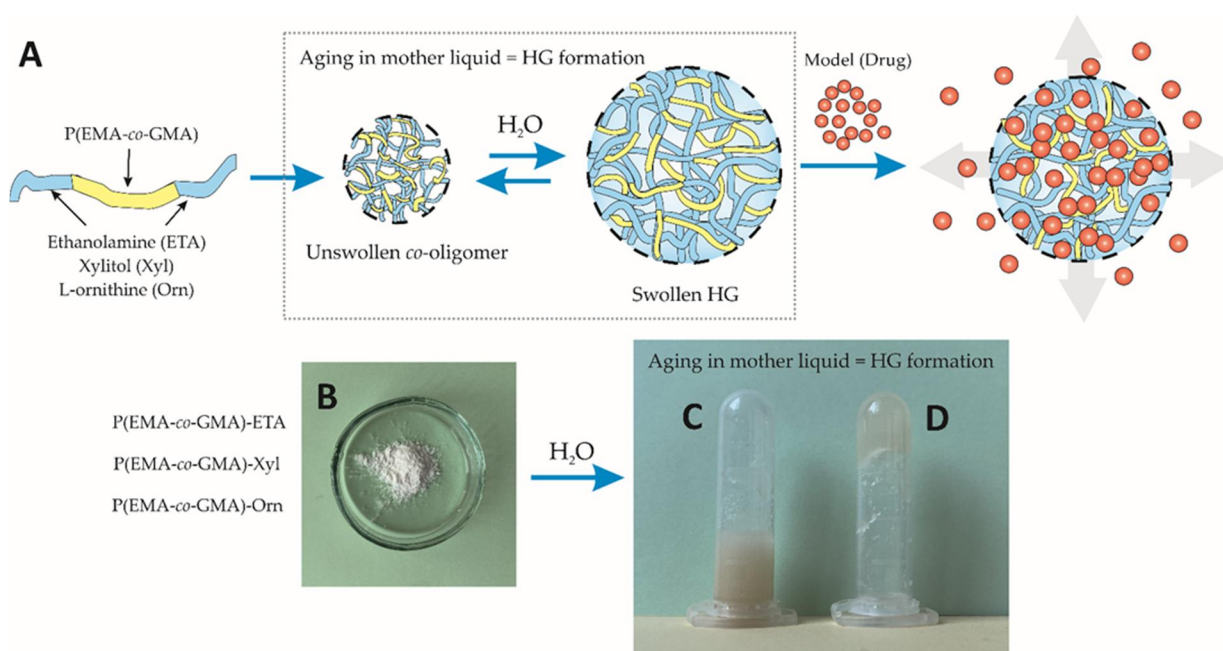


Fig. 1. (A) Graphical representation of HG's preparation. Photographs of (B) co-oligomer, (C) co-oligomer with  $H_2O$ , and (D) co-oligomer after aging (HG).

Due to the fact that the HG used as a matrix for immobilizing of the active substances should have a "compact structure" of the polymer chain, where the polymer material must have adequate mechanical stability and stiffness, a small amount of 10% agarose was added for release of model compounds from HG's matrix. The study was carried out at 37 °C simulating the average body temperature. Methylene blue was used as a model substance to study the release from the gel matrix, due to its hydrophilic properties and easy determination by spectrophotometric methods. Methylene blue studies were carried out for all the obtained modified oligomers. The results show that the release of the model substance loaded into the gel is highest and fastest during the first 6 hours (Fig. 2). After this time, the release is reduced until it reaches the equilibrium phase, which was observed during 48 hours of the experiment. The greatest amount of dye was released from P(EMA-co-GMA)-Orn(1), indicating that this oligomer has the greatest predisposition for further study, in regard to release of the active substance. However, in consideration of the cytotoxicity test, it is important to consider an oligomer P(EMA-co-GMA)-Xyl which did not show cytotoxicity, but in the release test showed quite good ability to release the potential active substance. Such a difference between P(EMA-co-GMA)-Orn(1) or (2) and P(EMA-co-GMA)-ETA(1) or (2) may be due to the different method for the preparation of ornithine and ethanolamine oligomers, which resulted from the use of different solvents for the synthesis. The obtained results indicate that the obtained oligomers can

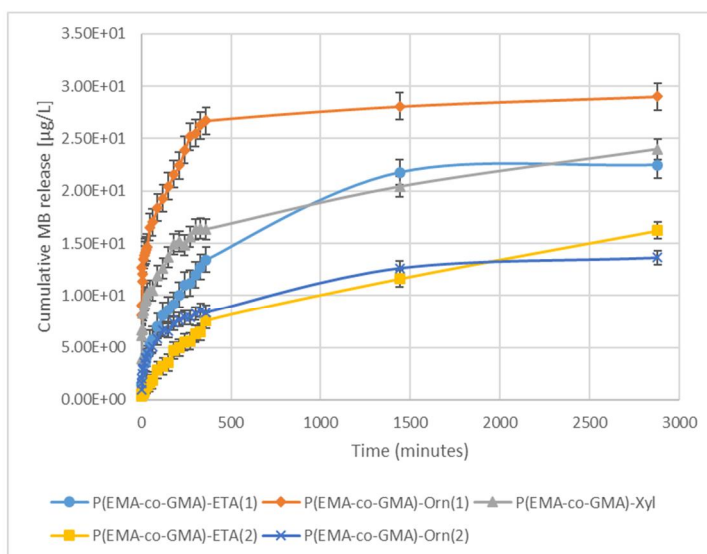


Fig. 2 Release profiles of MB from obtained oligomers.

be used in the future to develop materials for controlled, prolonged release of hydrophilic active substances.

The cytotoxicity test showed non-toxicity of only non-modified P(EMA-co-GMA) and P(EMA-co-GMA)-Xyl (Fig. 2). Cells exposed to extracts of mentioned oligomers exhibited high viability that was near 100% throughout the full length of the experiment. Other samples were characterized by high cytotoxicity since cell viability was significantly reduced to approx. 20% for P(EMA-co-GMA)-ETA(1) and P(EMA-co-GMA)-Orn(1), to 35% for P(EMA-co-GMA)-ETA(2) and to 7% for P(EMA-co-GMA)-Orn(2). Moreover, the extension of exposure time to 48 hours resulted in further reduction in cell viability. Based on the cell culture experiment it may be concluded that only P(EMA-co-GMA) and P(EMA-co-GMA)-Xyl have the potential to be used in biomedical applications as drug carriers.

#### Acknowledgments

The authors of the publication would like to thank Dr. Agnieszka Wilczewska from the University of Bialystok for the TGA measurements and a fruitful scientific discussion. We gratefully acknowledge the financial support of the National Science Centre, Poland, grant #2017/25/B/ST5/01414 to M.E.P.-B.

#### References

- (1) Chyzy, A.; Pawelski, D.; Vivcharenko, V.; Przekora, A.; Bratychak, M.; Astakhova, O.; Breczko, J.; Drozdal, P.; Plonska-Brzezinska, M. E. Microwave-Assisted Synthesis of Modified Glycidyl Methacrylate–Ethyl Methacrylate Oligomers, Their Physico-Chemical and Biological Characteristics. *Molecules* **2022**, *27* (2), 337. <https://doi.org/10.3390/molecules27020337>.
- (2) Abdollahi, H.; Najafi, V.; Amiri, F. Determination of Monomer Reactivity Ratios and Thermal Properties of Poly(GMA-Co-MMA) Copolymers. *Polym. Bull.* **2021**, *78* (1), 493–511. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03123-5>.
- (3) Nakan, U.; Bieerkehazhi, S.; Tolkyin, B.; Mun, G. A.; Assanov, M.; Nursultanov, M. E.; Rakhmetullayeva, R. K.; Toshtay, K.; Negim, E.-S.; Ydyrys, A. Synthesis, Characterization and Antibacterial Application of Copolymers Based on N,N-Dimethyl Acrylamide and Acrylic Acid. *Materials* **2021**, *14* (20), 6191. <https://doi.org/10.3390/ma14206191>.
- (4) Kawaguchi, S.; Ito, K. Dispersion Polymerization. In *Polymer Particles*; Okubo, M., Ed.; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2005; Vol. 175, pp 299–328. <https://doi.org/10.1007/b100118>.



# ХІМІЧНЕ МОДИФІКУВАННЯ МАЛЕЇНІЗОВАНОГО БІТУМУ СТИРОЛОМ

*Ольга Поляк, Володимир Гунька, Михайло Братичак*

*Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, вул. Ст. Бандери, 12.*

*olha.y.poliak@lpnu.ua*

На сьогодні, товарний нафтовий бітум не забезпечує всіх вимог, які характеризують транспортно-експлуатаційні характеристики асфальтобетонів. Для одержання бітуму з покращеними експлуатаційними характеристиками проводять його модифікування. зокрема хімічне, яке передбачає зміну хімічної структури в'язучого внаслідок дії модифікатора, як правило, у присутності каталізатора/ініціатора.

В даній роботі проведено дослідження використання монопероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-24 (ПО) як сполуки для модифікування нафтового бітуму, що містить у своїй структурі фрагменти малеїнового ангідриду, стиролом.

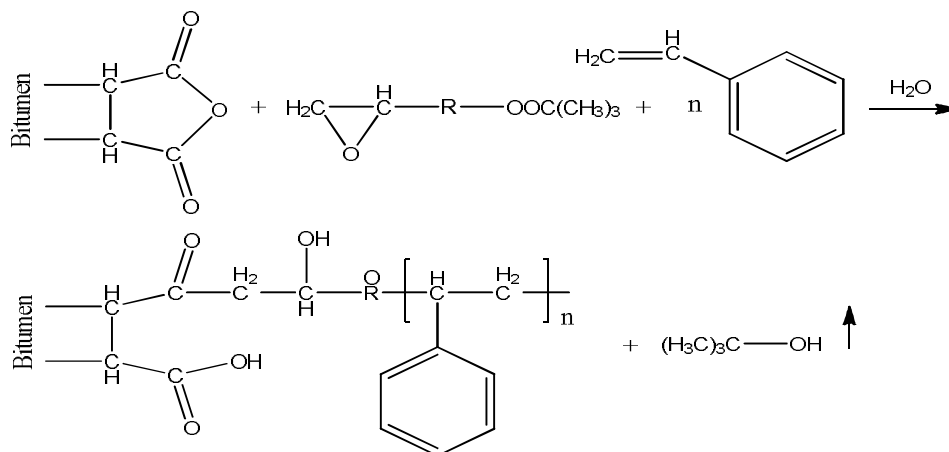
Для одержання в'язкого дорожнього нафтового бітуму способом хімічного модифікування бітуму модифікованого малеїновим ангідридом (БОМА) використовували наступні речовини:

– монопероксидна похідна епоксидної смоли ЕД-24 (ПО) – молекулярна маса 430 г/моль, активний кисень – 2,7 % та вміст епоксидних груп – 10 % (використовували як модифікатор/хімічний реагент процесу);

– стирол очищений – (використовували як модифікатор/хімічний реагент процесу).

Модифікування проводили шляхом термостатування у герметичних колбах за температур 130 та 170 °С, впродовж 2, 4, 6 та 10 год. Одержаний продукт сушили за температури 135 °С, впродовж 4 год під вакуумом.

На нашу думку хімізм взаємодії бітуму з ПО і стиролом можна зобразити за таким рівнянням реакції:



Вивчено вплив кількості ПО, стиролу, температури та тривалості процесу на вихід та основні експлуатаційні властивості модифікованого бітуму [1, 2]. Одержані результати наведені в табл. 1.

Аналізуючи експлуатаційні характеристики модифікованих бітумів можна зробити висновок, що отримані бітуми володіють кращою penetрацією (у порівнянні з немодифікованим). Однак, модифікування БОМА смолою ПО призводить до зменшення температури розм'якшеності і збільшення penetрації, що свідчить про те, що за вмісту ПО вище 2,0 %

мас. виступає, як пластифікатор. Тому оптимальна кількість ПО – 2 % мас. на БОМА (БОМА-ПО-1). При фіксованих значеннях інших чинників: вміст ПО – 2,0 % мас., 130 °С та 6 год, вивчали вплив стиролу на процес модифікування. Зі збільшенням вмісту стиролу вихід практично не змінюється, тому оптимальним вмістом стиролу є 4 % мас. З метою інтенсифікації взаємодії ПО та стиролу модифікування БОМА проводили за вищої температури – 170 °С. Із наведених результатів видно, що це призвело до інтенсифікації процесу хімічного модифікування, про що свідчать суттєво більші виходи продукту у порівнянні із температурою 130 °С. За 170 °С оптимальним вмістом стиролу є 10 % мас. Додавання стиролу понад 15 % мас. призводить до значного зменшення пенетрації, що є не допустимим. Також проведено дослідження впливу тривалості модифікування за фіксованих значень кількості стиролу – 5 г (вміст 10 % мас.) ПО – 2,0 % мас., та 170 °С. З наведених результатів видно, що проведення процесу понад 4 год не дозволяє суттєво збільшити вихід кінцевого продукту та покращити його експлуатаційні показники.

Таблиця 1

**Матеріальний баланс одержання та основні характеристики модифікованих бітумів**

Позначення	Маса БОМА, г	Маса ПО, г	Маса стиролу, г	Т, °С	τ, год	Маса одержаного продукту, г	Температура розм'якшеності за кільцем і кулею, °С	Пенетрація за температури 25°С, м·10 <sup>-4</sup>
БОМА	–	–	–	–	–	–	64,0	37
<b>Вплив кількості ПО</b>								
БОМА-ПО-1	46,68	1,07	–	130	6	47,54	65,6	46
БОМА-ПО-2	51,97	4,76	–	130	6	56,36	52,6	73
БОМА-ПО-3	49,41	8,57	–	130	6	57,65	49,8	112
<b>Вплив кількості стиролу за 130 °С</b>								
БОМА-ПО-С-1	50,44	1,16	2,11	130	6	51,35	59,2	40
БОМА-ПО-С-2	50,18	1,2	3,02	130	6	51,56	59,2	43
БОМА-ПО-С-3	50,88	1,06	4,06	130	6	52,22	58,4	47
<b>Вплив кількості стиролу за 170 °С</b>								
БОМА-ПО-С-4	50,84	1,08	2,45	170	6	53,27	49,6	55
БОМА-ПО-С-5	50,36	1,22	5,01	170	6	55,53	52,2	58
БОМА-ПО-С-6	50,61	1,22	7,49	170	6	58,1	55,2	51
БОМА-ПО-С-7	50,26	1,25	9,9	170	6	59,0	65,2	24
<b>Вплив тривалості процесу</b>								
БОМА-ПО-С-8	50,50	1,09	5,03	170	2	52,38	62,8	26
БОМА-ПО-С-9	50,54	1,03	5,02	170	4	54,01	62,8	26
БОМА-ПО-С-5	50,36	1,22	5,01	170	6	55,53	52,2	58
БОМА-ПО-С-10	50,27	1,08	5,01	170	10	54,62	62,2	28

Оптимальними чинниками процесу одержання БОМА-ПО-С необхідно вважати: вміст ПО – 2 % мас.; вміст стиролу 10 % мас.; температура – 170 °С; тривалість – 4 год.

**Література**

- [1] М.М. Братичак, Мих.Мих. Братичак. Пероксидні похідні епоксидних смол: Синтез, властивості, застосування. Львів: В-но НУ «Львівська політехніка»,– 2003, – 236с.
- [2] Kang Y. Reaction of asphalt and maleic anhydride: Kinetics and mechanism / Kang Y., Wang F., & Chen Z. // Chemical Engineering Journal – 2010. Vol. 164 (1). – P. 230–237.

# КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ СТРУКТУРУВАННЯ ПОЛІЕСТЕР-ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНИХ КОМПОЗИТІВ

*Діана Катрук<sup>1</sup>, Андрій Масюк<sup>1</sup>, Євгенія Серезько<sup>1</sup>, Левко Білий<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Національний університет "Львівська політехніка"*

*Кафедра хімічної технології переробки пластмас*

*м. Львів, пл. Св. Юра, 3/4, SamoiliukD@gmail.com*

*<sup>2</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, Львів*

Технологічність поліестерних композицій щодо їх конкретного практичного використання в значній мірі визначається проходженням процесу їх тверднення. Введення полімерного модифікатора полівінілхлориду (ПВХ) в поліестерну композицію дозволить регулювати процес тверднення зв'язного завдяки формуванню граничного шару з меншим ступенем структурування. З метою одержання інформації про проходження процесу структурування поліестер-полівінілхлоридних композитів використовували реологічні методи досліджень, які дозволяють реєструвати зміну комплексу характеристик реакційного середовища. Поряд з цим, на морфологію і властивості структурованих полімерів суттєвий, а іноді і визначальний вплив має швидкість фізичних, фізико-хімічних і хімічних процесів, які відбуваються під час формування модифікованих поліестерних матеріалів.

З результатів проведених віскозиметричних досліджень модифікованих поліестерних матеріалів виявлено, що введення ПВХ в кількості від 2 до 5 мас.ч на 100 мас.ч. олігомеру в ненасичену поліестерну смолу (НПС), незалежно від природи НПС, спостерігається пришвидшення процесу тверднення, що, очевидно, обумовлено впливом полімерного модифікатора на характер міжмолекулярних взаємодій між компонентами системи.

Константа наростання в'язкості для композицій на основі НПС марки Estromal 11LM-02 дещо зростає зі збільшенням вмісту полімерного модифікатора, що також може бути спричинено утворенням кополімерів і пониженням молекулярної маси полімеру за часткового розчинення ПВХ в поліестерному олігомері.

Введення 2-5 мас. ч. ПВХ в поліестерну композицію призводить до зменшення часу мікрогелеутворення в досліджуваних системах (з 92,03 хв для немодифікованої композиції до 78,79 хв за вмісту модифікатора 5 мас. ч.). Поряд з цим, введення ПВХ в кількості 2-5 мас.ч. в композиції на основі НПС марок Estromal 11LM-01 та Estromal 11LM-02 пришвидшує процес гелеутворення системи. Такі закономірності процесу структурування, очевидно, спричинені як суттєвим зростанням в'язкості системи під час введення полівінілхлориду, так і специфікою міжмолекулярних взаємодій між компонентами.

Деяке сповільнення швидкості процесу тверднення поліестерної смоли в присутності незначної кількості ПВХ (до 0,5 мас. ч.), що характеризується найбільшим часом досягнення певного значення в'язкості та найменшим значенням теплового ефекту, очевидно, пов'язано зі збільшенням гетерофазності та вільного об'єму системи.

Одержані поліестер-полівінілхлоридні матеріали відзначаються регульованими фізико-механічними і теплофізичними властивостями та можуть бути ефективно використані як полімерна основа для композиційних матеріалів різного призначення.

# **GEOPOLYMER BINDERS AS A RELIABLE REPLACEMENT FOR PORTLAND CEMENT**

***Elena Shapakidze, Marina Avaliani, Marina Nadirashvili,  
Vera Maisuradze, Ioseb Gejadze, Tamar Petriashvili***

*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Alexander Tvalchrelidze Caucasian Institute  
of Mineral Resources.*

*11 Mindeli str., 0186, Tbilisi, Georgia. elena.shapakidze@tsu.ge*

The production of cement and concrete based on it is one of the most environmentally unfavorable areas that cause irreparable harm to the environment. In addition, the cement industry is associated with high fuel and energy costs, as it requires high-temperature firing in the range of 1400-1450 °C, which has a particularly negative impact on the environment against the background of global warming.

In this regard, much attention in the world is paid to the development of technologies for obtaining alternative types of binders to cement, the so-called clinker-free binders. One of the types of such materials are geopolymer binders.

V. Glukhovskiy [1] was the first to discover the possibility of making binders from low-base calcium or calcium-free aluminosilicates (clays) and solutions of alkali metals. He named these binders “soil cements” and “soil silicates” to reflect their similarity to natural minerals. Fundamental research in this direction was carried out by V. Glukhovskiy and his collaborators [2, 3], as a result of which a new class of alkaline or alkali-activated cements (AAC) appeared.

A well-known scientist – Joseph Davidovich in the second half of the 20th century developed the concept of geopolymerization and gave a new idea about this class of inorganic polymers [4].

Geopolymer materials (GPM) can become an alternative to Portland cement (OPC) as carbon emissions are reduced by about 80%. In addition, given that geopolymer concretes are generally stronger and more durable, they offer a longer service life, which reduces the need for raw materials in the future.

This work is devoted to the study of the durability of geopolymer binders obtained using thermally modified clay rocks of Georgia.

Temperature modification of clayey rocks was carried out by heating the material in a muffle furnace to a temperature of 700°C with holding at the maximum temperature for 1 hour.

Geopolymer materials were prepared as follows: granulated blast-furnace slag and modified shale, argillite or clay in different ratios were ground together in a laboratory ball mill to a specific surface area of 8000-10000 g/cm<sup>2</sup>. Dry substances were added to the resulting powder in a certain amount: NaOH or Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, or Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, or their mixture, which were mixed well for 5 minutes. Water was added to the dry mixture to obtain a dough of normal consistency. Samples were molded with a size of 2 x 2 x 2 cm. The molds, together with the samples, were wrapped in a plastic film to prevent the binder from drying out and were immediately placed in a heat treatment chamber. Heat treatment of geopolymer materials was carried out at 80°C for 24 hours. The samples were randomly cooled in the chamber until they reached room temperature.

Under laboratory conditions, geopolymer binders with mechanical strength from 80 to 100 MPa were obtained.

To determine the durability of geopolymers, the samples hardened after thermal heating, were stored in air for 30, 60, 180 and 360 days at a temperature of 20 °C, at a relative humidity of 60%.

In order to test for corrosion resistance, geopolymer materials were immersed in aggressive solutions: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (concentration 2% and 5%), HCl (concentration 2% and 5%) and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (concentration 5%).

The durability of the geopolymer was determined using the composition: slag (80%) + argillite (20%). The composition of the alkaline activator is NaOH + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. The results of tests for strength during storage in air are given in Table. 1. As the results show, the dynamics of changes in strength over time show stable indicators.

Table 1

**Dynamics of changes in the strength of GPM over time**

Compressive strength, MPa				
The original	After 30 days	After 90 days	After 180 days	After 360 days
92.5	95.1	89.7	93.6	91.9

The assessment of the corrosion resistance of geopolymer materials was carried out according to the change in the mass and strength of the samples after 180 days their immersion in aggressive solutions, which were 2% and 5% solutions of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl, as well as a 5% solution of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

For the purpose of comparison, Ordinary Portland Cement (OPC) was tested, mixed with ordinary water, which was immersed in the same aggressive solutions.

As shown by the test results (Table 2), geopolymer materials (GPM) have higher acid resistance and sulfate resistance compared to Ordinary Portland Cement (OPC), which is in good agreement with the data of other studies [5, 6]. According to the authors of [7], the high corrosion resistance of geopolymer materials is explained by the absence of Ca(OH)<sub>2</sub> in their composition, a compound that is the main cause of the destruction of Portland cement concrete.

Table 2

**Corrosion resistance of GPM and OPC**

Material	Weight loss of samples (%) after 180 days immersion in solution					Strength before testing, MPa	Loss of strength of samples (%) after 180 days immersion in solution				
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		HCl		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		HCl		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	2%	5%	2%	5%	5%		2%	5%	2%	5%	5%
GPM	0.25	1.32	0.15	3.91	0.63	92.5	7	11	10	15	1.9
OPC	18.11	*	27.7	*	32.8	73.0	62	*	70	*	80

\* Samples collapsed.

The X-ray diffraction patterns of the geopolymer material show a certain process. The main phases of the material before its immersion in an aggressive solution (Fig. 1a) are: X-ray amorphous phase and diffraction lines of quartz (3.33 Å), feldspar (3.19 Å), calcite (3.03 Å) and slag (2.86 Å).

After 180 days immersing of the material in a 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (Fig. 1b), the phase composition remains the same, but the amount of the X-ray amorphous phase decreases, as does the intensity of the diffraction lines of calcite (3.03 Å). The same picture is observed after

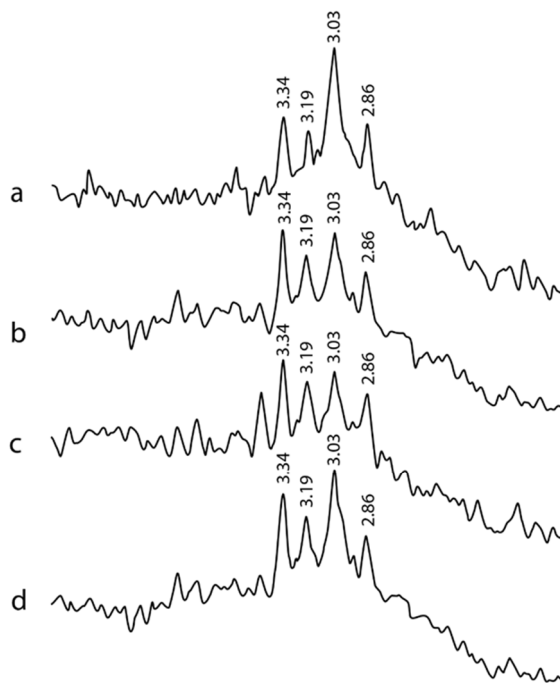


Fig. 1. X-ray patterns of GPM: a – before immersion in an aggressive solution; b – after 180 days of immersion in 5%  $H_2SO_4$  solution; c – after 180 days of immersion in 5% HCl solution; d- after 180 days of immersion in 5%  $Na_2SO_4$  solution

the environment around the world. Given the conservative nature of the global cement industry, the need for industry standards and the general dependence on ambient temperature curing, this transition will take time [9, 10].

### Conclusions:

1. GPM synthesized on the basis of thermally modified clay rocks have good durability: the dynamics of changes in strength over time show stable indicators.
2. Corrosion resistance of GPM depends on the composition of the aggressive solution: a) the higher the concentration of the aggressive solution, the greater the loss of mass and strength; b) they are less stable in HCl solutions than in  $H_2SO_4$ , and rather stable in  $Na_2SO_4$  solution.
3. The indicators of corrosion resistance of GPM (change in mass and strength) after immersion in various aggressive solutions correspond to changes in their phase compositions.
4. Corrosion resistance of GPM is always higher than OPC under the same conditions of aggression.

**Acknowledgments:** The authors are grateful to the Shota Rustaveli National Science Foundation of Georgia, with the financial support of which this work was carried out [grant number FR-18-783].

### References:

- [1] V. D. Glukhovskiy. Soil silicates, (in Russian), Publish. Gosstroyizdat, Kiev, 1959.
- [2] V. D. Glukhovskiy, P. V. Krivenko, P. V. Ryumina, V. L. Gerasimchuk. Production of concrete and structures based on slag-alkali binders. Publish. Budivelnyk, Kiev, 1988. 144.
- [3] P.V. Krivenko. Special alkaline cements (in Russian), Publish. Budivelnyk, Kiev, 1995.

immersion of the material in a 5% HCl solution: a decrease in the amount of the X-ray amorphous phase and calcite (Fig. 1c).

As the authors of [8] believe, the main reason for the loss of concrete strength in an acid solution is the degradation of the geopolymer matrix, which is reflected in a decrease in the intensity of the X-ray amorphous phase in X-ray patterns

Another process is observed when the material is immersed in a 5%  $Na_2SO_4$  solution (Fig. 1d). Here, the phase composition and phase ratios remain almost on par with the initial material.

As our studies have shown, geopolymer materials obtained from local raw materials have good durability and high resistance to aggressive solutions, which is in good agreement with the data of other researchers whom we have cited.

Geopolymers are an environmentally friendly materials, and the transition from conventional Portland cements (calcium silicate cements) to geopolymer cements (aluminosilicate cements) in the construction industry holds great promise for

- [4] J. Davidovits. Review. Geopolymers: Ceramic-Like Inorganic Polymers. *J. Ceram. Sci. Technol.*, 08 [3] 335-350. 2017. DOI: 10.4416/JCST2017-00038.
- [5] T. Bakharev. Resistance of geopolymer materials to acid attack. *Cement and Concrete Research*, vol. 35, 2005, 658-670.
- [6] A. Palomo, M.T. Blanco-Varela, M.L. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez, M.W. Grutzeck. Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. *Cement and Concrete Research* 29, 1999, 997–1004.
- [7] Y. Kim, B. J. Lee, V. Saraswathy, S. J. Kwon. Strength and Durability Performance of Alkali-Activated Rice Husk Ash Geopolymer Mortar. *Sci. World. J.* 2014. Vol. 2014. 1–11.
- [8] T. Lingyu, H. Dongpo, Zh. Jianing, and W. Hongguang. Durability of geopolymers and geopolymer concretes: A review. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2021; 60:1–14.
- [9] J. T. Gourley, G. B. Johnson. The Corrosion Resistance of Geopolymer Concrete Sewer Pipe, *Concrete in Australia.*, Vol 43, No 1, 2017, 38-44.
- [10] J. T. Gourley. Geopolymer Cement; Environmental Considerations. Geopolymer Alliance. ResearchGate. 2020.

# OBTAINING COPPER-COATED POLYVINYL CHLORIDE GRANULES

*Anastasiia Kucherenko<sup>1</sup>, Yuliya Dovha<sup>1</sup>, Ludmila Dulebova<sup>2</sup>, Volodymyr Moravskiy<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Lviv Polytechnic National University, 12 Bandery St., Lviv, Ukraine,*

<sup>2</sup>*Technical University of Kosice, Letná 1/9, Kosice, Slovak Republic,*

*anastasiyakucherenko05@gmail.com*

The main task of modern science is the creation of new materials and the development of composites with multifunctional properties for the needs of technology. Metals can be considered as promising fillers for creating new polymer composites. Metal-filled polymer composites, combining the useful features of plastics and metals, have unique properties and are widely used in many industries. Metal-filled materials are used as sensors in the automotive, radio-electronic and instrument-making industries; it is also promising to use such material as highly efficient heat storage systems.

There are many technologies that make it possible to involve a metal filler into a polymer matrix, each of that has its own advantages and disadvantages. We proposed to involve metal into the polymer matrix during creation a composite material due to the preliminary metallization of polymer granules [1-2]. The result of metallization is the formation of a metal layer on the polymer surface. The metal layer on the polymer surface is obtained as a result of the chemical reduction of metal ions in a chemical precipitation solution. The polymer raw materials obtained in this way in the form of granules with a metal shell on them can be directly processed into products.

The main factor influencing the metallization process in the proposed technology is the polymer surface area, and the surface area of the granules itself depends on their initial dimensions. To study influence of the surface with the kinetics of metallization of polyvinyl chloride granules, granules were used in their original form, and then separated into two and four parts (Fig. 1).

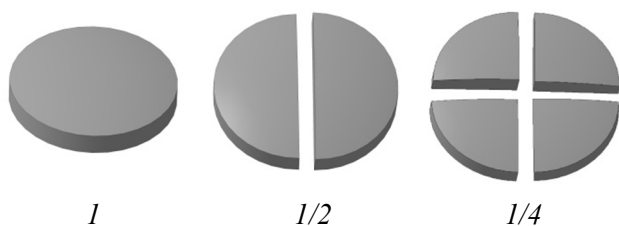


Fig. 1. Granules with different initial surface area

The kinetic regularities of metallization of granules of different sizes showed that the reduction rate of copper ions largely depends on their initial size (Fig. 2a). An increase of the reduction rate of copper ions on the surface of granules with a decrease in their size can be explained by an increase in the contact area with the chemical precipitation solution, on which the interaction between the reagents occurs.

The used technology of metallization of polymer granules is proposed as one of the stages of the creation of metal-filled composites; therefore, it was interesting to explore the possibility of obtaining materials with different metal content. The use of a chemical metallization solution makes it possible to deposit only a certain amount of metal on the polymer surface, which depends on the concentration of the metal salt from which the metal ions are reduced. An increase in the amount of metal on the surface of the metallized granules can be achieved either by reducing the amount of the metallized polymer or by carrying out repeated metallizations. At the same time, a study of the kinetics of the reduction of copper ions on polyvinyl chloride granules during their repeated metallization shows that the rate of the process remains high (Fig. 2b).



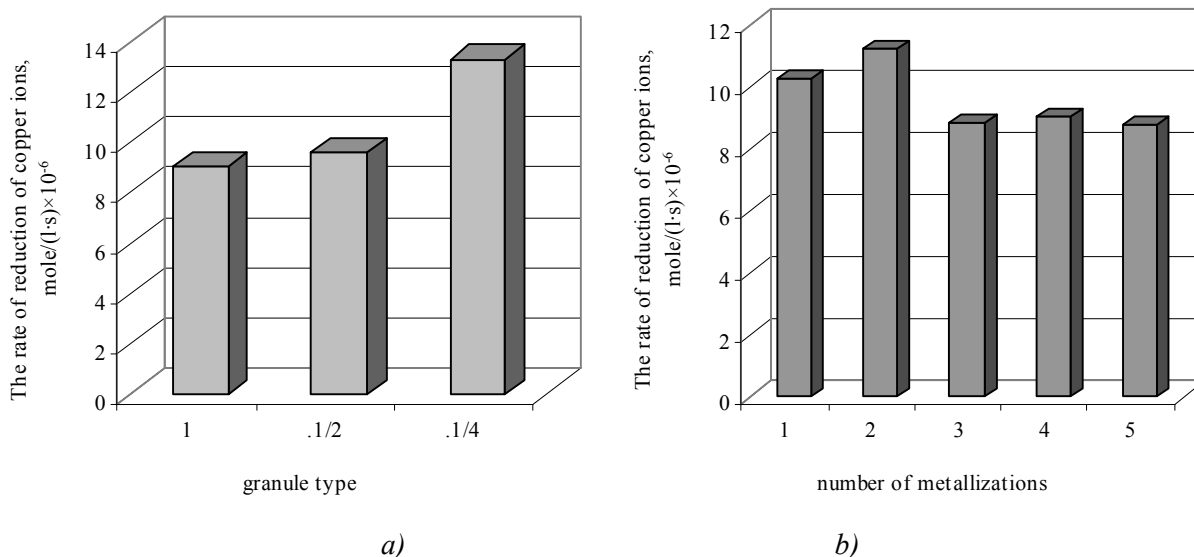
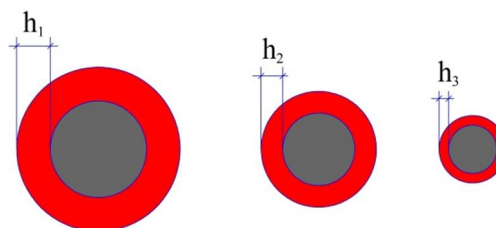


Fig. 2. The rate of reduction of copper ions on PVC granules

The different initial size of the granules will also affect the thickness of the metal layer obtained on their surface. While using smaller granules, the total area of the surface subjected to metallization increases, the thickness of the metal layer on such granules will be less compared to larger granules (Fig. 3). Obviously, the properties of composites obtained by processing such raw materials will differ significantly, and this can be used to obtain materials with different properties.

Fig. 3. Reducing the thickness of the metal shell with a decrease in the size of the granules

$$h_1 > h_2 > h_3$$



The conducted studies allow us to state that the properties of the obtained copper-coated PVC granules can be largely controlled by the size of the initial granules and the number of metallizations. The speed of the process of metallization of polyvinyl chloride granules depends on the initial size of the used granules and does not depend on the number of preliminary metallizations. The proposed method of re-metallization makes it possible to obtain highly filled polymer composites, and its combination with the use of granules of different sizes to obtain raw materials of the required quality with specified and controlled properties.

### References

- [1] Moravskiy V., Kucherenko A., Kuznetsova M., Dulebova L., Spišák E. and Majerníková J.: *Materials*, 2020, 13, 2856.
- [2] Kucherenko A., Nikitchuk O., Kuznetsova M., Moravskiy V.: *Chemistry, technology and application of substances*, 2021, 4(2), 173.

# ВПЛИВ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ НА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ДВОШАРОВИХ МЕМБРАН

***Наталія Баран, Олександр Гриценко***

*Національний університет «Львівська політехніка», Інститут хімії та хімічних технологій, кафедра хімічної технології переробки пластмас  
79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, Nataliia.M.Varan@lpnu.ua*

Комбіновані плівкові матеріали у вигляді багатошарових плівок або покриттів виготовляють для покращення міцнісних характеристик, для отримання бездефектних поверхневих шарів та надання плівці спеціальних властивостей [1].

Композиційні двошарові мембрани формували в дві стадії. На першій стадії синтезували композиційні гідрогелеві плівки прищепленою кополімеризацією на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідом (ПВП) в присутності ініціатора полімеризації персульфату калію (ПСК) у водному розчині. На другій стадії – гідрогелеві плівки модифікували тонким шаром суміші на основі суміші поліаміду (ПА-6) з ПВП, одержаного з полімерного розчину, використовуючи нерозчинність поліаміду у воді, яка знаходиться в об'ємі гідрогелю. Проводили дослідження впливу молекулярної маси (ММ) ПВП на властивості композиційних мембран. Для досліджень використовували ПВП з молекулярною масою  $12 \cdot 10^3$  і  $360 \cdot 10^3$ .

Досліджено фізико-механічні (міцність і видовження при прориванні) та дифузійно-транспортні властивості одержаних композиційних двошарових мембран.

З результатів досліджень встановлено, що міцність одержаних композиційних двошарових поліамід-гідрогелевих мембран є вищою за вмісту ПВП з  $ММ = 12 \cdot 10^3$  в модифікувальному розчині, коли вихідна гідрогелева плівка одержана з кополімеру на основі ПВП з  $ММ = 360 \cdot 10^3$ . Це можна пояснити тим, що ПВП з  $ММ = 360 \cdot 10^3$  у гідрогелевій плівці сприяє розпушенню полімерної сітки, вільний об'єм якої заповнюється модифікувальним розчином на основі ПВП з  $ММ = 12 \cdot 10^3$  з утворенням штивного шару. З використанням ПВП з  $ММ = 12 \cdot 10^3$  у полімерній матриці гідрогелю, модифікувальний розчин проникає в поверхневий шар у значно меншій кількості, утворюючи, в основному, плівку на поверхні, яка не міцно з'єднана з гідрогелевою основою.

Дослідженнями встановлено, що осмотична солепроникність та коефіцієнти соле- і водопроникності композиційних поліамід-гідрогелевих мембран змінюються на різну величину, залежно від молекулярної маси ПВП, як у структурі матриці, так і у суміші з ПА-6 у модифікувальному розчині.

Таким чином встановлено, що використання полівінілпіролідону з молекулярною масою  $360 \cdot 10^3$  у гідрогелевій мембрані-підкладці та полівінілпіролідону з молекулярною масою рівною  $12 \cdot 10^3$  у зміцнювальному шарі з ПА-6 забезпечує ефективну дифузю розчину у приповерхневий шар гідрогелевої плівки, що сприяє утворенню щільної поверхневої плівки та формуванню комбінованої гідрогелевої мембрани підвищеної міцності, з можливістю направленою регулювання її дифузійної проникності. Такі мембрани можуть бути рекомендовані для використання у медицині.

## **Література**

- [1] Przyłuski J., Poitarzewski Z., Wiczorek W. Proton-conducting hydrogel membranes // Polymer., 1997, 39, 18, 4343–4347.

# СИНТЕЗ ТА ФОТОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ СТИРИЛХІНОЛІНВМІСНИХ ПОЛІМЕРІВ

***В.О. Смокал, О.Г. Харченко, О.Ю. Колендо Н.В. Куцевол***

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ,  
вул. Володимирська, 64/13 01601 vitaliismokal@gmail.com*

Сполуки, що містять хіноліновий фрагмент, широко розповсюджені в медицині, можуть використовуватися як харчові добавки, каталізатори та барвники. Похідні на їх основі застосовуються в нафтохімічній промисловості, електроніки тощо. Оскільки молекули зі стирилхіноліновими фрагментами класифікуються як стилбени, загальні властивості цих сполук, можуть бути подібними до аналогічних стилбенвмісних похідних. Стирилхіноліни містять два активних центри – ендосиклічний атом азоту та етиленову групу. Таким чином, стирилхіноліни можуть вступати в різноманітні фотохімічні реакції [1-3], саме тому створення фотоактивних полімерів на основі молекул з комплексом корисних властивостей є однією з актуальних задач сучасної полімерної хімії. Метакрилові полімери з різними фото активними фрагментами в бічному ланцюзі були добре вивчені і широко застосовувалися в багатьох областях, таких як оптоелектроніка, нелінійна оптика, оптичні матеріали для зберігання даних, біохімічні речовини в медицині. Нові полімери зі стирилхіноліновим фрагментом можуть бути перспективними в перелічених областях застосувань через їх високоефективну фотоіндуковану транс-цис-транс ізомеризацію. Метою даної роботи був синтез нових полімерів з фотохімічними властивостями, аналогічними до дослідженої раніше азобензоловмісної похідної [4]. Загальні формули синтезованих полімерів наведено на рисунку 1.

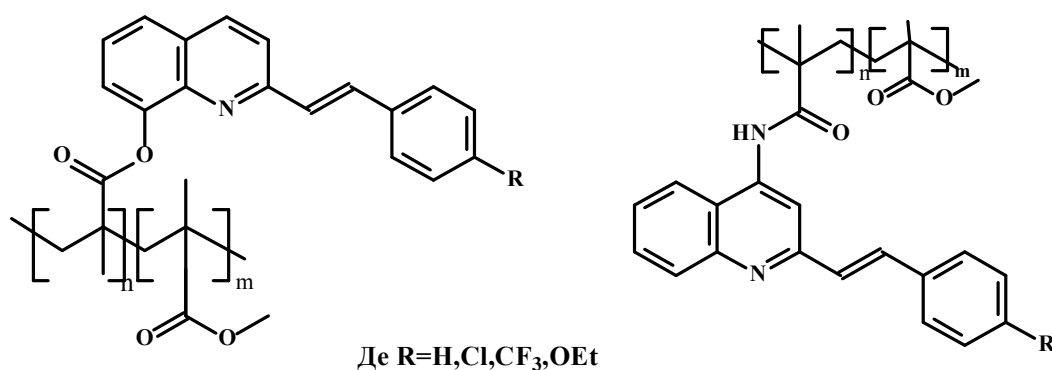


Рис. 1. Синтезовані стирилхінолінвмісні полімери

## References

- [1] Gulakova E., Aliyev T., Berdnikova D., Fedorov Y., Godovikov I., Smyslova Y., Fedorova O.: J Org Chem., 2014, 79, 5533.
- [2] Budyka M., Potashova I., Gavrishova, T., Lee V.: High Energy Chemistry, 2010, 44, 404.
- [3] Oshkin V., Budyka M.: High Energy Chemistry, 2010, 44,472.
- [4] Smokal V., Krupka O., Boudebs G., Fedus, K.: Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials, 2011,1, 1.

# EFFECT OF INORGANIC NANO(MICRO)FILLERS ON KINETICS OF CYANATE ESTER RESIN POLYMERIZATION AND THERMAL PROPERTIES OF POLYMER NETWORKS THEREOF

*Olga Starostenko<sup>1</sup>, Olga Grigoryeva<sup>1</sup>, Diana Shulzhenko<sup>1</sup>,  
Laurent Michely<sup>2</sup>, Alexander Fainleib<sup>1</sup>, Daniel Grande<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, Thiais, France*

*e-mail: starostenko.o.m@nas.gov.ua*

**Keywords:** cyanate ester resin, amino-functionalized POSS, fullerite C<sub>60</sub>, hexagonal boron nitride

Polycyanurates (PCNs) from cyanate ester resins represent a family of high performance polymers and exhibit high thermal stability (> 400 °C), high glass transition temperature (> 270 °C), high fire-, radiation and chemical resistance, low water absorption and low outgassing, high adhesion to different substrates and excellent dielectric properties [1]. Due to these attractive features, PCNs are very promising as highly effective adhesives, sealants, and polymer matrices for composite materials. However, the high reaction temperature of synthesis of PCNs limits their application.

In the present study, the kinetic peculiarities of dicyanate ester of bisphenol E (DCBE) polycyclotrimerization in the presence of different type of nano- and microfillers were investigated by DSC. The nanosized amino-POSS, *viz.* aminopropylisobutyl POSS (APIB-POSS), aminoethylaminopropylisobutyl POSS (AEAPIB-POSS), *N*-phenylaminopropyl POSS (NPAP-POSS), as well as fullerite C<sub>60</sub> or microsized hexagonal boron nitride (BN) of 0.1 wt.% content were used as fillers. The investigations were performed using DSC 25 Differential Scanning Calorimeter in nitrogen atmosphere by heating from 25 to 350 °C at a rate of 5 °C/min. For estimating glass transition temperatures (*T*<sub>g</sub>) of the neat PCN synthesized from DCBE, and PCN-based compositions filled by nano- or microfillers, the second DSC scans with the heating rate of 20 °C/min over the temperature range from 50 °C to 350 °C in nitrogen atmosphere were performed.

Fig. 1a exhibits the DSC exothermic curves of curing process of the neat DCBE and all the DCBE/nano(micro)filler compositions studied with different type of nano- or microfillers used, and their main thermal characteristics are summarized in Table 1. For the neat DCBE sample, the exothermic maximum correlates with a peak curing temperature (*T*<sub>p</sub>), the *T*<sub>p</sub> value is equal to ~261 °C. There is also some weak shoulder at ~195 °C that may be attributed to the formation of the intermediate DCBE dimers, trimers and, potentially, other higher even-mers [1]. The enthalpy of the cure reaction ( $\Delta H_f$ ) (the area under the exothermic DSC curve) for the neat DCBE was calculated to be  $\Delta H_f \sim 842$  J/g and it decreased significantly for all the DCBE/nano(micro)filler compositions studied, as shown in Table 1, even at such small nano- or microfiller content (0.1 wt.%). The same trend is observed for the *T*<sub>p</sub> values for the filled samples studied (excepting DCBE/C<sub>60</sub> sample, Table 1). In general, these facts indicate the effect of the selected nano- or microfillers on the polycyclotrimerization of the DCBE in the compositions studied, which is explained below.

The DCBE/nano(micro)filler samples (excepting DCBE/C<sub>60</sub> sample) display unimodal curing profiles with the distinct exothermic peaks corresponding to DCBE curing process at the selected heating rate (5 °C min<sup>-1</sup>). For the DCBE/amino-POSS specimens the corresponding *T*<sub>p</sub> values are shifted toward much lower temperatures, *viz.* to *T*<sub>p</sub> ~ 241–244°C in dependence of the type of amino-POSS (Table 1). Additionally, for all the samples studied, a decrease in the values

of  $\Delta H_f$  was recorded. These facts evidence that the polycyclotrimerization of DCBE in the presence of amino-POSS nanoparticles mostly is occurred at lower temperatures due to catalytic effect of the chemically reactive nanofillers. The catalytic effect of the amino-POSS is also confirmed by the temperature dependences of the conversion of cyanate group ( $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ ) of DCBE obtained from the DSC data (Fig. 1b). We suppose that the catalytic effect of amino-functionalized POSS on DCBE polymerization is explained by the well-known reaction of amino groups of different modifiers with cyanate group with formation of iminocarbamate intermediate, which is a good catalyst for cyanates polycyclotrimerization [1-3]. It is clearly seen that polycyclotrimerization of DCBE is characterized by some induction period for all the DCBE/amino-POSS samples studied (Fig. 1a, b), however the above-mentioned catalytic effect of amino-POSS nanoparticles leads to reduction of the induction time and the polymerization starts faster.

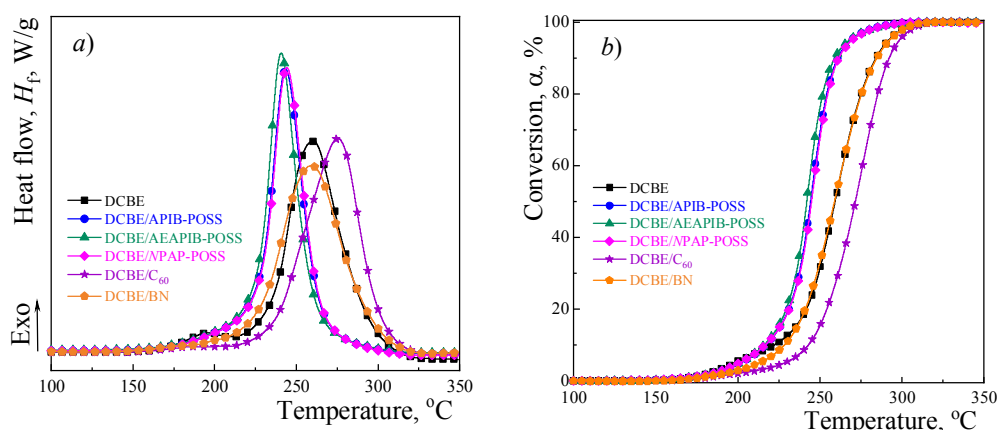


Fig. 1. DSC exothermic curves of curing process (a) and temperature dependence of conversion (b) for the neat DCBE and DCBE/nano(micro)filler composition

Table 1

**Thermal characteristics (DSC data) of the neat DCBE and DCBE/nano(micro)filler compositions**

Characteristics	DCBE	DCBE/nano(micro)fillers				
		APIB-POSS	AEAPIB-POSS	NPAP-POSS	C <sub>60</sub>	BN
$T_p$ , °C	261	243	241	244	275	259
$\Delta H_f$ , J/g	842	678	693	691	786	758
$T_g$ , °C	273.6	274.2	273.5	273.2	281.2	280.9
$T_{g(\text{onset})}/T_{g(\text{end})}$	269/278	266/281	265/282	266/281	277/286	275/287

The introduction of BN as microfiller into the DCBE resin has insignificant effect on the value of the  $T_p$  ( $T_p \sim 259$  °C) in comparison to the neat DCBE (Fig. 1a, Table 1) and on the values of the DCBE conversion  $\alpha$  (Fig. 1b). In a contrary, for the DCBE/C<sub>60</sub> composition the  $T_p$  and  $\alpha$  values shift toward higher temperatures (Fig. 1a, b, Table 1). However, for both the samples decreasing in the  $\Delta H_f$  values also were recorded. All these data evidence that in spite of the fact that BN or C<sub>60</sub> fillers do not catalyze the polymerization of DCBE due to their chemical inertness towards cyanates, nevertheless they effect on the curing process.

It was found that all the cured samples investigated possessed a high  $T_g$  values, which varies from 273 °C to 281 °C depending on the composition. Interestingly, although amino-POSS

nanoparticles accelerate the polymerization reaction of DCBE, the final materials are characterized by the same glass transition temperature as individual PCN. BN, in its turn, does not influence on the curing kinetics of DCBE polymerization, and fullerite C<sub>60</sub> even decelerate the above mentioned process, the PCN/BN and PCN/C<sub>60</sub> composites exhibit the higher  $T_g$  values by 7 °C compared to the neat PCN. The latter effect is perhaps due to the presence of big aggregates of BN and fullerite C<sub>60</sub> in free volume of PCN matrix limiting mobility of the network fragments.

Thus, one can conclude that the thermal polycyclotrimerization of DCBE is catalyzed by the reactive amino-functionalized POSS that provides polymerization of DCBE at lower temperatures; however, the amino-POSS studied do not affect the  $T_g$  value of the PCN synthesized. In their turn, the inert BN and fullerite C<sub>60</sub> fillers do not accelerate the DCBE polymerization, but increase  $T_g$  values of the resulted polymer networks.

**Acknowledgments:** NASU and CNRS are gratefully acknowledged for financial support through French-Ukrainian International Associated Laboratory on Nanoporous Thermostable Polymer Materials “LIA POLYNANOPOR” and POLYTHERMAT International Research Project.

**References:**

- [1] Hamerton I., ed.: Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins, Chapman & Hall, Glasgow 1994.
- [2] Grigat E., Pütter R.: Chem. Ber., 1964, 97, 3027.
- [3] Bershtein V., Fainleib A., Egorova L., Gusakova K., Grigoryeva O., Kirilenko D., Konnikov S., Ryzhov V., Yakushev P., Lavrenyuk N.: Nanoscale Res. Lett., 2015, 10, 165.

# WOOD POLYMER COMPOSITES BASED ON ECO-FRIENDLY BINDERS

**Omar Mukbaniani<sup>1,2</sup>, Jimsher Aneli<sup>2</sup>**, Eliza Markarashvili<sup>1,2</sup>, Tamara Tatrishvili<sup>1,2</sup>,  
Levan Londaridze<sup>2</sup>, Nikoloz Kvinikadze<sup>1,2</sup>, Liza Kakalashvili<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Ivane Javakhishvili' Tbilisi State University, Department of Macromolecular Chemistry, I. Chavchavadze Ave., 1, Tbilisi 0179, Georgia*

<sup>2</sup> *Institute of Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials, Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, University street. 13, Tbilisi 0186, Georgia*  
Corresponding author's e-mail: [eliza.markarashvili@tsu.ge](mailto:eliza.markarashvili@tsu.ge)

Wood has been an essential material for human survival since the primitive state, for its wide abundance, renewable and environmentally benign nature, relative ease of working it, and outstanding mechanical properties. With the development of technology, wood came to be used for shelter, fuel, tools, boats, vehicles, bridges, furniture, engineering materials, weapons, and even raw materials for energy [1]. Now, wood is widely used in various corners of human life [2].

The wood-polymer composites (WPC) are materials of relatively new generation, in which the role of the binder performs such thermo-plastics polymers as polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride, polystyrene and others. These materials sometimes are called as liquid wood. There are known rather wide assortment of the products made from WPC. Using such methods as extrusion, hot pressing, rotation formatting one obtained such goods as terraces, floor desks, wall panels, roofs coatings, pipes and so on. WPC are distinguished from analogs by high stability to atmospheric influences, mechanical and chemical sustainability, water proofing, which allows to use these materials as coatings of washing rooms, sauna, terraces, and docks and so on [3,4].

Wood-polymer composites (WPC) are substances or items made up of one or more natural materials or flours but one or a mixture of polymers, such as polyamide, rayon, or latex. Their cheap and superior efficiency, as well as their elevated sustainable development, low moisture absorption, sturdiness against ecological impact such as insects and fungi when compared to timber, high-dimensional data stability over their entire life, and high relative stiffness, have attracted the attention of manufacturers and researchers in recent decades [5].

Introduction inorganic nanoparticles have found numerous applications in fields such as medicine, design of electronic devices, catalysis, and polymers reinforcement. Grafting polymer chains endow them with unique functional properties and allow tailoring of their surface characteristics to obtain materials with novel properties and applications. The wood polymer composite on the basis of triethoxy(vinylphenethyl)silane and sawdust via in-situ polymerization has been obtained earlier [6].

The aim of the work was to obtain and research new environmentally safe wood polymer composites (WPC) – based on a new environmentally safe binder and reinforcing agent triethoxy(vinylphenethyl)silane and styrene and in the presence of antioxidant aluminum hydroxide, study physical-mechanical, thermal properties, and water absorption.

Composites based on dry sawdust on the basis of pine with triethoxy(vinylphenethyl)silane and styrene as a binder and reinforcement agent which was obtained via hydrosilylation reaction of divinylbenzene with triethoxyvinylsilane according to the have been created [7].

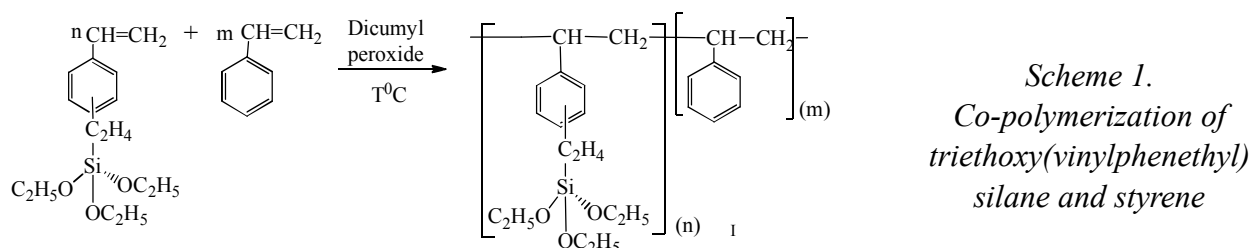
The pine is one of the more extensively used types of wood used as lumber. The composites were prepared by hot pressing of highly dispersed (20-30  $\mu\text{m}$ ) dry sawdust on the basis of pine with triethoxysilylated styrene (in the presence of 1% dicumyl peroxide) as binder and

reinforcement agent. The composites have been created under pressures up to 15 MPa and in the temperature range 140-220<sup>0</sup>C in samples for 5 min. Two types of samples have been created: cylindrical (for investigation of water absorption) and rectangular (for mechanical testing).

It is known that the wood sawdust contains cellulose, hemicellulose derivatives, and lignin structural rings with hydroxyl groups. In our binder triethoxy(vinylphenethyl) silane we also have ethoxyl groups as well as a vinyl group. Those groups were expected to participate in the etherification reaction with a binder through inter-molecular and intra-molecular reactions and the vinyl group may polymerize. So, used a coupling agent.

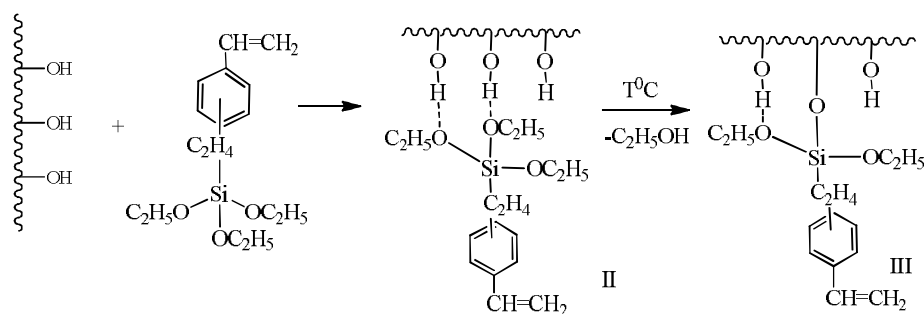
Composites were prepared in the following ratio: 3% triethoxy(vinylphenethyl)silane, 27% styrene, and dicumyl peroxide, 60% pine sawdust. As filler two types of wood sawdust have been obtained sifted sawdust medium size particle 0.614 mm and unsifted sawdust particle size 1.615 mm The triethoxy(vinylphenethyl)silane (TEVPES) and styrene were stirred with dicumyl peroxide (DP) (1% by weight) and this homogeneous mixture (3-5% (TEVPES) – 27-25 %) was added to a predefined weight ratio of pine sawdust. Then the mixture was stirred for 5 minutes until it became homogeneous, placed in a press form, and pressed at several temperatures. During hot-pressing, the initiator existing in the mixture may initiate the polymerization reaction of vinyl groups of TEVPES and styrene. Wood sawdust impregnated with TEVPES and styrene, at the moment of hot pressing, forms chemical bonds with the hydroxyl groups of a wood surface. Active filler is likely formed, then etherification and in-situ polymerization reactions take place.

In the case of dicumyl peroxide during hot pressing, in situ polymerization and copolymerization by the formation of different ring polymers (Structure I) is possible according to the following scheme 1:



It is not excluded that triethoxy(vinylphenethyl)silane can form hydrogen bonds with or after the polymerization reaction with silane sawdust (Structure II) by etherification at high temperatures to form a chemical bond (Structure III) according to Scheme 2:

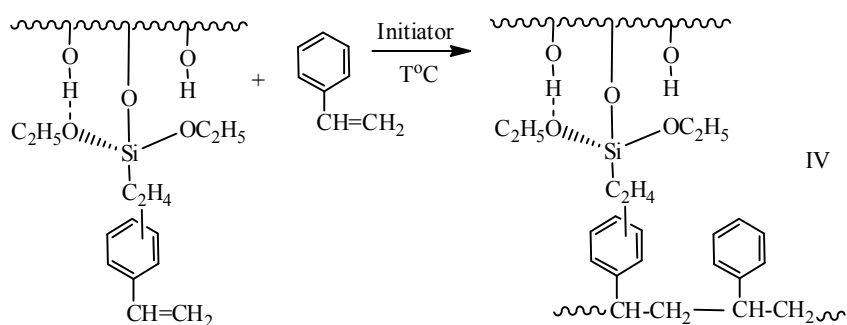
In particular, one expects the formation of hydrogen bonds before the onset of the etherification reaction with triethoxysilylated styrene and also the formation of ethyl alcohol.



*Scheme 2. Formation hydrogen bonds and etherification reactions of triethoxy(vinylphenethyl)silane with sawdust surface.*



It is possible that the product of the interaction of triethoxy(vinylphenethyl)silane with cellulose will undergo a polymerization reaction with styrene (Structure IV) according to Scheme 3:



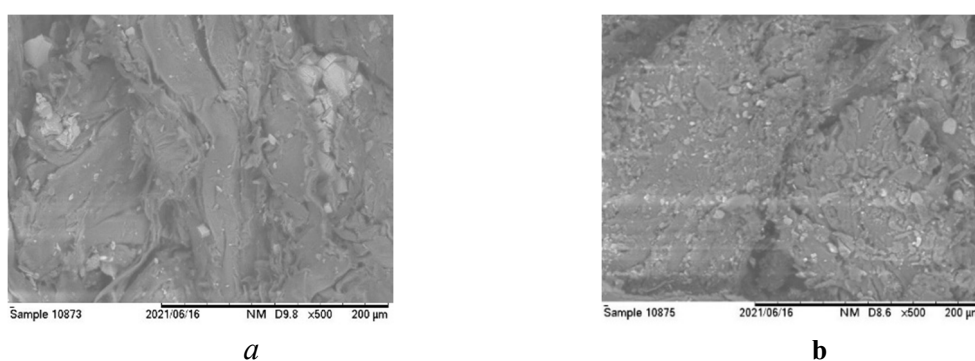
*Scheme 3. Co-polymerization reaction of TEVPES and cellulose interaction product II with styrene*

For obtaining composite materials were performed Fourier transform infrared spectra investigation, likewise, optical microscopic examinations, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectral analysis.

In the FTIR spectra of composite materials, one can see the adsorption bands for the asymmetric valence oscillations characteristic of the  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  bond, up to a maximum of  $1026\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to siloxane bonds. The absorption band at  $1150\text{ cm}^{-1}$  area corresponds to the asymmetric absorption bands characteristic of the Si-O-C and C-O-C bonds, where the absorption bands overlap. Absorption bands at 1262, 1370, 1419, 1507, 1600-1650, 1720, 2800-2950, and  $3346\text{ cm}^{-1}$  correspond to the methyl groups, CH bond absorption in  $(-\text{C} / \text{C} - / \text{CH}_3)$ ,  $\text{CH}_2$  cellulose – lignin, C=C aromatic, C=C alkene, (C=O ester bonds), phenyl groups and -OH groups.

Mostly obtained composites are anisotropic with different sizes of particles. Cracks and dividing lines are also observed. Whose dimensions can be easily determined using the scale bar.

The surface morphology of the composites was studied by scanning electron microscopy (SEM). In Fig. 1 one can observe indicate pores, indentations, and inserts with the sizes in the range of 0.01-0.5 mm.



*Fig. 1. Scanning electron microscope micrograph of a composites: Sawdust (sifted)-60%+TEVPES -5%+ St -25% +Al(OH)<sub>3</sub> -10%, 160 °C (a), Sawdust (sifted) 60%+TEVPES-5%+ St -25% +Al(OH)<sub>3</sub> -10% (220°C) (b)*

For composites, physical-mechanical investigations have been performed. In particular, the determination of the bending strength and impact viscosity with respect to temperature and triethoxy(vinylphenethyl)silane and styrene concentrations has been studied.

As have shown investigation results, with increasing temperature from 140 to 220° C, at 20-degree intervals, the values of bending strength decrease from 10.6 up to 20.9 MPa. With an increase in the TEVPES concentration the values of bending strength increase from 23.6 up to 29.6 MPa. With an increase in temperature, the impact viscosity slightly increases.

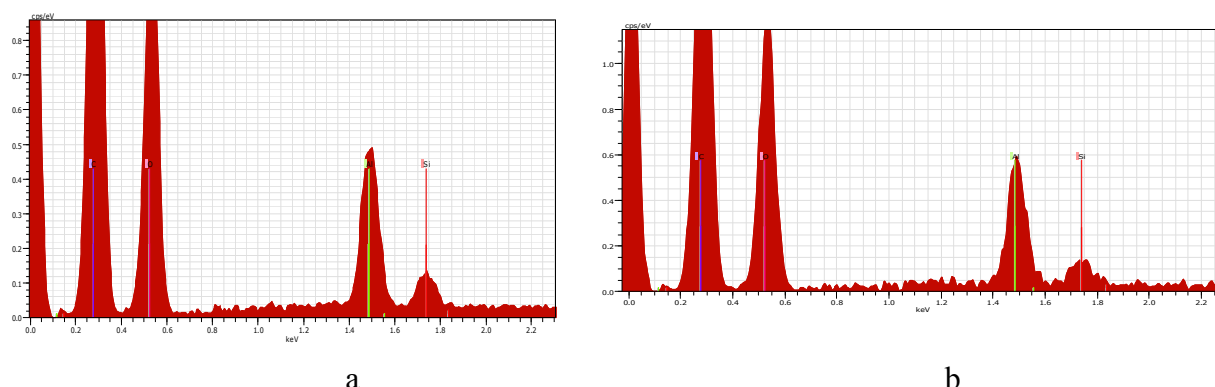


Fig. 2. Energy dispersive X-ray microanalysis of composites:  
*Sawdust (sifted)-60%+TEVPES -5%+ St -25% +Al(OH)<sub>3</sub> -10%, 160 °C (a),*  
*Sawdust (sifted) 60%+TEVPES-5%+ St -25% +Al(OH)<sub>3</sub> -10% (220°C) (b)*

The thermal properties of composites have been studied via the Vicat method. The Vicat softening temperature is the temperature at which a flat-ended needle penetrates the specimen to the depth of 1 mm under a specific load. The temperature reflects the point of softening to be expected when a material is used in an elevated temperature application.

The composites based on TEVPES, styrene, and Al (OH)<sub>3</sub> with sawdust are characterized by improved thermal stability with increasing temperature. This result is expected for two reasons. The total volume of connected empty micro spaces distributed randomly in the composite has been reduced by the pressure application. Consequently, the rigidity and thermal stability of the WPC material increase, and the density of micro-structure increases again TEVPES creates new heterogeneous chemical bonds in the composites via etherification reaction at high temperatures not only with sawdust surface but with used antioxidant Al (OH)<sub>3</sub>. In parallel, TEVPES reinforce composite materials, by in-situ copolymerization reactions with styrene. The higher this pressure, the higher is thermal stability compositions.

**Water-absorption test** is a test to determine the moisture content of the soil as a percentage of its dry weight Water absorption is one of the significant magnitudes used to determine the amount of water absorbed under specified conditions.

The results of investigations were shown, that with an increase in pressing temperature from 140° up to 220°C the water absorption decreases from 54-60% up to 0.95-1.07 %. It must be noted that the WPC obtained from sifted sawdust is characterized by less water absorption. WPC prepared from unsifted sawdust is characterized by increased density compared with sifted sawdust. Both phenomena may be explained with relatively low values in the last column show low volumes of the empty intermolecular spaces.

#### Acknowledgment

The financial support of the Georgian National Science Foundation (Grant #FR-19-795) is gratefully acknowledged.

#### References

- [1] Li Y., Liu Y., Wang X., Wu Q., Yu H., Li J.: (2011a). J. Appl. Polym. Sci. 2011, 119(6), 3207.

- [2] M. "Forestry", Guide for the production of particle boards, 1990.
- [3] K.O. Niska and M. Sain: Wood-Polymer composites, 2012.
- [4] Yongfeng Li, Wood Polymer Composites; Chapter in book Advances in Composite Materials – Analysis of Natural and Man-Made Materials. ISBN978-953-307-449-8; 2011, 586. DOI10.5772/728
- [5] Rowell R.M. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. CRC Press; Boca Raton, FL, USA, 2005.
- [6] N. Kvinikadze, L. Londaridze, A. Zedgenidze, D. Dzidziguri, O. Mukbaniani. Abstracts of Communications of 7<sup>th</sup> International Caucasian Symposium on Polymers & Advanced Materials, Tbilisi, Georgia, 27-30 July 2021, p. 60. [https://icsp7.tsu.ge/data/file\\_db/icsp7/abstracts\\_21.07\\_icsp7.pdf](https://icsp7.tsu.ge/data/file_db/icsp7/abstracts_21.07_icsp7.pdf)
- [7] Nicole Swanson, Polybutadiene graft copolymers as coupling agents in rubber compounding. Ph.D. thesis's, USA, Akron University, 2016. <http://www.papersearch.net/thesis/article.asp?key=3815829>

# SYNTHESIS AND THERMAL PROPERTIES OF THE INTERPENETRATING POLYMER NETWORK HYDROGELS BASED ON CHITOSAN AND POLYACRYLAMIDE

*O. Nadtoka*<sup>1</sup>, *O. Vashchenko*<sup>2</sup>, *N. Kutsevol*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13, Volodymyrska Street, City of Kyiv, Ukraine, 01601, oksananadtoka@ukr.net*

<sup>2</sup>*Institute for Scintillation Materials of NAS of Ukraine, ave. Nauky, 60, Kharkiv, 61172, Ukraine*

Chitosan has been in use for decades for the delivery of poorly water-soluble drugs, achieve site-specificity, sustained-release materials, tissue regeneration, and wound healing. Also, chitosan and its copolymers can be used to produce nanocarriers for the purpose of stabilizing the highly reactive nanoparticles and achieving site-specific targeting. Such copolymers can be further formulated in the form of hydrogels, nanofibers, micelles, colloidal carriers, and nanoshells.

Chitosan is cationic polymer obtained after alkaline deacetylation of the chitin [1]. It consists of mainly of  $\beta$ -[1-4]-2-acetamido-2-deoxy-D-glucose units and is the second most abundant biopolymer on earth after cellulose. Chitosan is soluble in dilute acids. The solubility occurs by the protonation of the  $-NH_2$  function on the C-2 position of the D-glucosamine repeat unit, where by the polysaccharide is converted to a polyelectrolyte in acidic media. A few review articles on the potential applications of chitosan for pharmaceutical, veterinary medicine, and biomedicine.

Polyacrylamide hydrogels are widely used as biomaterials due to high water retention property. It has been used for various applications such as drug delivery systems, heavy metal separations and dye removal etc [2]. Several works have been reported on polyacrylamide/chitosan blend due to unique properties of chitosan and polyacrylamide. Also, various researchers have developed many methods for copolymerization of chitosan with acrylamide.

Interpenetrating polymer network hydrogel was prepared to recognize hemoglobin, by molecularly imprinted method, in the mild aqueous media of chitosan and acrylamide in the presence of N,N'-methylenebisacrylamide as the cross-linking agent [3]. Hydrogel was synthesized by crosslinking acrylamide-chitosan mixture with N,N'-methylenebisacrylamide [4]. Grafting of acrylamide onto carboxyl methyl chitosan using ceric ammonium nitrate as an initiator was carried out under nitrogen atmosphere in aqueous solution [5].

In the present study, we have synthesized copolymer of acrylamide and chitosan with ceric ammonium nitrate as a redox system. The obtained copolymer was subjected to various analytical techniques such as FTIR, DSC, DTGA to confirm the copolymer formation.

**Methods and Materials.** The chemicals used in this study were of analytical grade. Chitosan (average molecular weight 250 000, viscosity 30–100 cP, deacetylation degree >90%) was obtained from Glentham Life Sciences. Acetic acid, ceric ammonium nitrate (CAN), concentrated nitric acid and acrylamide (AA) were obtained from Sigma-Aldrich.

Preparation of copolymers: 0.05, 0.1 and 0.2 g of chitosan was dissolved in 25 ml of 2% aqueous acetic acid. Then acrylamide 3,5 g and N,N'-methylene-bis-acrylamide 0.4 % (w/monomer) was added. The reaction mixture was purged by argon bubbling for 25 min and 1 ml of ammonium-cerium (IV) nitrate ( $0.03 \text{ mmol mL}^{-1}$ ) was added as a reaction initiator. After polymerization, the hydrogels were immersed in distilled water at room temperature for 48 hours, and the water was updated several times to remove unreacted chemicals. Cross-linked hydrogels were obtained at different ratios between chitosan and polyacrylamide Ch-PAA-x, where x is concentration (% w/w) of chitosan in hydrogel.

Characterization. Fourier Transform infrared (FTIR) spectral analyses of the copolymer samples were performed with an FTIR-Spectrophotometer (MAGNA 550, Nicolet Instruments Corporation, USA) in 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  wavelength range, using KBr pellet method.

Thermal properties of the hydrogel samples were studied using thermoanalytical equipment Mettler TA 3000 (thermogravimetry and differential thermogravimetry analysis, DTGA) and Mettler DSC 1 (differential scanning calorimetry, DSC). Atmosphere gas (1 bar, relative humidity 40 %) was applied in all the thermoanalytical measurements.

**Results and Discussions.** Hydrogels of chitosan are produced using homo- and copolymerization techniques to obtain composites with the functionality of both materials. Here, a cross-linked chitosan network is allowed to swell in an aqueous solution of monomers, which are then polymerized forming a physically entangled polymer mesh called an IPN. The scheme of the possible polymerization reaction is described in Fig. 1. It indicates the formation of free radical initially with acrylamide monomer which constantly gets added to chitosan molecular. Cross-linking during polymerization of acrylamide onto chitosan can lead to chitosan-g-polyacrylamide and polyacrylamide interpenetrating networks which are the entangled polymers formed by interlacing the secondary polymers within the cross-linked networks.

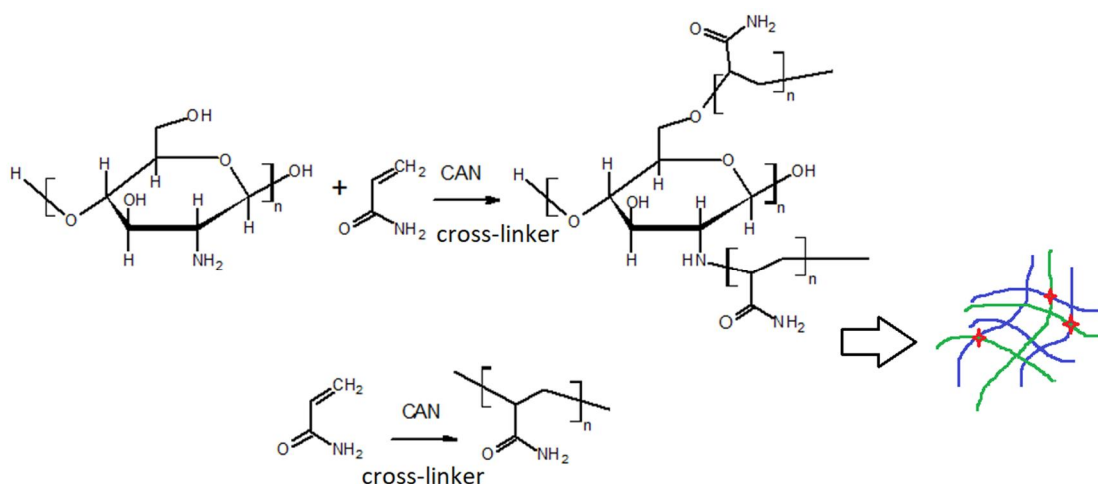


Fig. 1: Scheme of the possible reaction.

The grafting of copolymer was confirmed by FTIR spectroscopy and the spectrums of chitosan and chitosan-g-polyacrylamide. The IR spectrum of the chitosan has strong peaks observed at 3454.75  $\text{cm}^{-1}$  due to OH group, bands at 2923.08  $\text{cm}^{-1}$  and 1021.37  $\text{cm}^{-1}$  may be due to C-H stretching vibration of =CH-O-CH<sub>2</sub> (C-O-C) stretching vibration, respectively. In the case copolymer of chitosan-g-polyacrylamide peaks are sharper than that of chitosan alone. The FTIR spectrum of chitosan-g-polyacrylamide copolymer showed a broad absorption band at 3434.71  $\text{cm}^{-1}$  due to -OH stretching of polyacrylamide and amide group of chitosan. A band at 1633.40  $\text{cm}^{-1}$  and 1411.69  $\text{cm}^{-1}$  due to the amide bond of polyacrylamide and to C-N stretching in graft copolymer confirmed graft copolymer formed between chitosan and acrylamide. These characteristic bands confirm grafted copolymerization of acrylamide onto chitosan.

DSC is an excellent tool to measure thermal stability as a function of temperature this technique provides rapid and precise measurement of thermal stability. The DSC provides a direct measurement for different heat flows between an inert reference and a sample. The DSC curve of copolymer is depicted in Fig. 2.

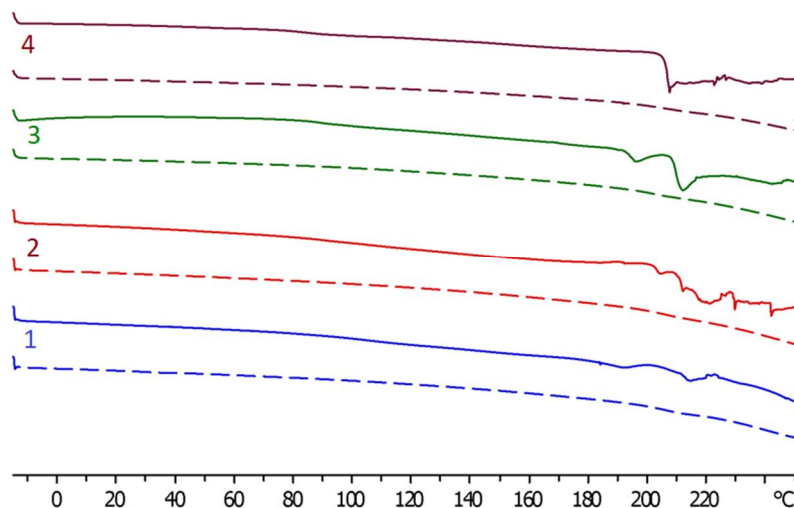


Fig. 2. Normalized DSC profiles of the dried hydrogel samples (heating): 1<sup>st</sup> scan (solid lines) and 2<sup>nd</sup> scan (dotted lines). 1– PAA, 2 – Ch-PAA-1.43, 3 – Ch-PAA-2.86, 4 – Ch-PAA-5.71.

Vacuum drying of the hydrogel samples resulted in an average weight lost of  $91.7 \pm 0.2$  % for undoped hydrogel and  $93.6 \pm 0.4$  % for the chitosan-containing samples. Consequent incubation in a desiccator lead to further weight lost, to  $91.9 \pm 0.1$  % and  $95.8 \pm 0.2$  %, respectively. These data give some evidence of higher hydration ability of the chitosan-containing samples as compared to undoped ones. Besides, they point to a certain amount of water remaining in the samples after vacuum drying completeness.

DSC profiles of all the dried samples show sporadic endothermic peaks, which are non-reproducible during the next temperature scan (Fig. 2). Taking into account significant weight lost during samples heating in the dsc experiment (10-15 %), one can assign these peaks to the elimination of residual bounded water.

More detailed information could be obtained from DTGA profiles. All the thermal events observed in DTGA experiments are collected in Table 1.

For an undoped sample, one can observe a prominent DTG peak at 393 °C which corresponds to the first step of polyacrylamide decomposition. Notably that chitosan addition elevates the thermal stability of polyacrylamide by 10-15 °C. The fraction of this peak is gradually decreased with chitosan concentration (see Table 1), from 38 % for neat polyacrylamide to 25 % for the sample with largest chitosan content, which is clearly enough. Correspondingly, a fraction of the DTG peak of chitosan decomposition (ab. 300 °C) increases from 0 to 12.5 %. DTGA measurements of neat chitosan have been performed separately; data are not shown. Persistent escalation of the chitosan decomposition peak probably reflects its higher thermostability in combination with polyacrylamide.

Besides, each DTGA thermogram contains a region of initial weight lost and a set of peaks before decomposition onset. These events seem rather sporadic by value and temperature, so they could be attributed to the release of residual bound water, similarly to DSC experiments. Nevertheless, some regularity could be traced in these data. Namely, the sum of weight loss values in these thermal events (Table 1, column ‘Sum’) reduces significantly, from 23 % for neat polyacrylamide to 12 % for 5.71 % chitosan content. Taken together, DSC and DTGA data of the dried samples allow one to conclude that chitosan addition reduces the amount of bonded water in the samples.

Table 1

**TGA data of dried hydrogels. Decomposition events are marked with grey filling.**

Samples	Events	T <sub>onset</sub> , °C	T <sub>peak</sub> , °C	T <sub>endset</sub> , °C	Weight loss, %	Sum, %
PAA	I	30	–	158	2.5	23
	II	158	202	226	6.0	
	III	226	276	333	14.5	
	IV*	333	393	469	38.0	
Ch-PAA-0.05	I	30	–	217	5.0	17,5
	II	217	228	243	7.5	
	III	243	265	277	5.0	
	IV	277	300	347	10.0	
	V	347	407	457	28.0	
Ch-PAA-0.1	I	30	–	188	3.0	15,5
	II	188	197	224	4.5	
	III	224	246	280	8.0	
	IV	280	301	351	11.5	
	V	351	402	469	27.0	
Ch-PAA-0.2	I	30	–	127	0.5	12
	II	127	168	212	3.5	
	III	212	236	271	8.0	
	IV	271	303	359	12.5	
	V	359	408	464	25.0	

\* Decomposition events are marked with grey filling.

**Conclusions.** Interpenetrating polymer network hydrogel were prepared via radical polymerization of acrylamide in the presence of chitosan. Chitosan addition to polyacrylamide gel results in an increase in the total water content in the samples accompanied by a decrease in the fraction of bound water, which reflects partial dehydration of polyacrylamide. Coupled with the elevated thermostability of both polymers this may point to their strong interaction or grafted structure.

This copolymers will be highly useful for various application fields including drug delivery and waste water treatment .

#### References:

- [1] Pires C. T. G. V. M. T., Vilela J. A. P., Airoidi C.: *Procedia Chemistry*, 2014, 9, 220.
- [2] Hoffman A.S.: *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2002, 43, 3.
- [3] Xia Y.Q., Guo T.Y., Song M.D., Zhang B.H., Zhang B.L.: *Biomacromolecules*, 2005, 6(5), 2601.
- [4] Makarand V., Risbud R.R.B.: *Drug Delivery*, 2000, 7(2), 69.
- [5] Joshi J.M., Sinha V.K.: *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67(3), 427.

# РОЗРОБКА НОВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ З ІФОСФАМІДОМ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН, ЯКІ МІСТЯТЬ В СВОЇЙ СТРУКТУРІ 2-(2-АМІНОЕТОКСІ)ЕТАН-1-АМІН

*Сергій Примушко, Галина Козлова, Ірина  
Гладирь, Ріта Рожнова, Наталія Галатенко*

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
Primushko.S@gmail.com*

Перспективними матеріалами для використання в медицині залишаються поліуретансечовини (ПУС). Відомо, що шляхом направлено конструювання полімерного ланцюга можна отримувати різноманітні матеріали за своїми експлуатаційними характеристиками та призначенням. З цієї точки зору заслуговують уваги поліуретансечовини з різними діамінами, як подовжувачами полімерного ланцюга, які використовують як ліганди при конструюванні систем для направленої доставки ліків уражених областей.

Іфосфамід – цитостатична речовина з групи оксазафосфоринів, що застосовується для лікування злоякісних пухлин, особливо сарком, пухлин яєчок та лімфом.

Імобілізація Іфосфаміду на полімерному носії дозволить отримати нові біологічно активні імплантаційні матеріали, які можуть знайти своє використання як допоміжні засоби з пролонгованою лікувальною дією при проведенні протипухлинної терапії.

З метою вирішення поставленої проблеми, а саме створення нових біологічно активних композиційних матеріалів з Іфосфамідом як імплантаційних матеріалів з місцевими протипухлинними властивостями було синтезовано ряд плівкотвірних поліуретансечовин на основі діізоціанатного форполімеру (ДФП), з використанням, як подовжувачів макроланцюга, 4,4'-діамінодифенілметану (ДАДФ) та 2-(2-аміноетоксі)етан-1-аміну за різного мольного співвідношення 0,7:0,3; 0,5:0,5 та 0,3:0,7 та проведена імобілізація Іфосфаміду. Вміст Іфосфаміду в композиції складав 1% від маси полімеру.

Імобілізацію Іфосфаміду проводили шляхом розчинення отриманої плівки полімеру ДМАА та додавання біологічно активної речовини. Отримані ПСУ являли собою еластичні прозорі плівки товщиною 0,3 мм. Проведено фізико-механічні дослідження отриманих матеріалів та композицій на їх основі (табл. 1).

*Таблиця 1.*

**Фізико-механічні дослідження 2-(2-аміноетоксі)етан-1-амін**

Зразок	Співвідношення ДФП:ДФДФ:ДА	Міцність при розриві, МПа	Відносне подовження, %
ПУ (ДФП:ДА)	1:0:1	1,303±0,014	98,03±4,71
ПУ (ДФП:0,7ДФДФ:0,3ДА)	1:0,7:0,3	0,70±0,04	584,71±19,30
ПУ (ДФП:0,5ДФДФ:0,5ДА)	1:0,5:0,5	0,90±0,05	73,96±0,11
ПУ (ДФП:0,3ДФДФ:0,7ДА)	1:0,3:0,7	2,00±0,03	522±41.6
ПУ (ДФП:ДФДФ)	1:1:0	1,05±0,07	77,9±6,8

Згідно отриманих результатів найкращі показник проявляє поліуретансечовина, яка містить у своєму складі подовжувач 2-(2-аміноетоксі)етан-1-амін в співвідношенні 1:1 ДФП:ДА. Після імобілізації лікарською речовиною Іфосфамідом фізико-механічні



характеристики композитів змінилися: міцність при розриві в межах  $(1.1 - 2.3) \pm 0.04$  МПа, відносне подовження  $(40 - 100) \pm 10\%$ . Це пояснюється тим, що після іммобілізації речовини ми отримуємо більш упорядковану структуру поліуретансечовини, що і збільшує фізико-механічні характеристики отриманого композиту.

Методом ІЧ-спектроскопії досліджено структуру отриманих матеріалів та композицій на їх основі щоб підвередити наявність Іфосфаміду в отриманих плівках.

Також, були проведені дослідження ДСК, які представлені в табл. 2.

Таблиця 2

**Диференціальна скануюча калориметрія для поліуретансечовин.**

Зразок	Температура склування (С°)		$\Delta C_p$ (J/(g·°C))	
	I нагрів	II нагрів	I нагрів	II нагрів
ПУ (ДФП:ДА)	-30,81	-34,52	0,5853	0,4982
ПУ (ДФП:0,7ДФДФ:0,3ДА)	-16,58	-18,5	0,5959	0,6037
ПУ (ДФП:0,5ДФДФ:0,5ДА)	-22,52	-25,79	0,554	0,5394
ПУ (ДФП:0,3ДФДФ:0,7ДА)	-21,96	-24,67	0,5052	0,4998
ПУ (ДФП:ДФДФ)	-14,32	-17,63	0,5222	0,52

Згідно отриманих результатів найкращі показники проявляє поліуретансечовина, яка містить у своєму складі подовжувач 2-(2-аміноетоксі)етан-1-амін в співвідношенні 1:1 ДФП:ДА. Після іммобілізації лікарською речовиною Іфосфамідом значення температури склування основним чином не змінилися.

Отже, з нами було синтезовано нові поліуретансечовини з 2-(2-аміноетоксі)етан-1-аміном, як подовжувачем ланцюга, та проведені фізико-механічні дослідження. Також іммобілізовано лікарську речовину Іфосфамідом в отримані полімери, для подальших біологічних досліджень.

# ASSESSMENT OF THE APPLICABILITY OF ASTM METHODS DEDICATED TO TECHNICAL CARBON BLACK TO PYROLYTIC CARBON BLACK CHARACTERIZATION

***Paulina Rumian<sup>1,2,3</sup>, Cezary Dębek<sup>1</sup>, Józef T. Haponiuk<sup>3</sup>***

<sup>1</sup> Makrochem S.A. M. Rapackiego 2 St. , 20-150 Lublin, Poland;

*paulina.rumian@makrochem.com*

<sup>2</sup> Gdansk University of Technology, Implementation Doctoral School , 80-233 Gdańsk, Poland;

<sup>3</sup> Gdansk University of Technology, Faculty of Chemistry Polymer Technology Department, 80-233 Gdańsk, Poland, *jozef.haponiuk@pg.edu.pl*

## 1. Introduction

The huge development of the automotive industry in the world means that more and more tires are produced every year. Skrzyaniarz [1] claims that it is very difficult to accurately estimate the number of used tires, as there are no official registers in this regard. It is estimated that in 2022 the world production of tires may be as high as 2.4 billion units per year [2]. Dębek [3] notes that due to the difficult decomposition of rubber products (including tires), the main direction of their disposal is combustion in cement plants. However, the European Union regulations contained in the Landfill of Waste Directive [4] significantly limit the combustion of tires.

An alternative to combusting used tires is pyrolysis. The pyrolysis process is the thermal decomposition of organic substances under anaerobic conditions. The products of tire pyrolysis are oil, pyrolytic gas and pyrolytic carbon black [5].

In recent years, there has been a sudden increase in publications on tire pyrolysis [6]. The authors of these studies focus primarily on the optimization of the pyrolysis process [7-10], directions of its product management [11-14], as well as on the methods of improving pyrolytic carbon black (rCB) [6, 17]. There are also publications containing the results of some rCB parameters, measured with the use of ASTM methods dedicated to technical carbon black (vCB) [15, 16]. Due to the different structures of rCB in relation to vCB, the question arises whether it is justified to use the existing ASTM procedures for rCB.

The aim of this study is to examine the course of analyzes of selected rCB parameters according to the ASTM standards dedicated to vCB. Based on the research results, the problems that occur during the measurement of some rCB parameters with the use of classical methods will be presented. The causes of these problems will also be identified. The iodine adsorption number (IAN) as one of the main parameters characterizing the carbon black structure will be discussed in more detail.

## 2. Experimental

Nine rCB samples from 3 different producers were tested. The samples were marked as: A1, A2, A3, B1, B2, B3, C1, C2, C3, where the letter indicates the manufacturer, and the digit indicates the number of the manufacturer's sample. Table 1 shows the results of analyzes of selected rCB parameters, tested with classic ASTM methods dedicated to vCB. The rCB characterization was performed according to the following methods:

- Iodine Adsorption Number (IAN) – ASTM D1510-21 (Method A)
- pH of the aqueous suspension (pH) – ASTM D1512-21 (Method A)
- Oil Absorption Number (OAN) – ASTM D2414-21 (DBP, Method B)
- Total (BET) and External (STSA) Area – ASTM D6556-21
- Ash content (ASH) – ASTM D1506-15 (Method A, porcelain crucibles)
- Organic Content (VM) – ASTM D5832

**Selected parameters of pyrolytic carbon black tested according to ASTM standards for technical carbon black testing.**

Property	Unit	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
IAN	g/kg	115.2	100.4	99.8	96.8	85.4	113.0	127.1	130.2	120.1
pH	-	8.78	8.90	8.70	8.30	7.70	8.68	6.61	6.48	6.88
OAN	cm <sup>3</sup> /100g	99.1	100.1	99.9	85.6	86.2	97.4	93.9	93.6	99.8
BET	m <sup>2</sup> /g	76.0	74.5	75.4	72.9	74.2	74.1	67.6	67.6	67.4
STSA	m <sup>2</sup> /g	62.0	62.4	62.9	62.6	68.0	60.9	60.8	60.6	60.3
ASH	%wt.	23.48	23.92	24.12	20.87	23.34	23.75	22.96	22.43	21.78
VM	%wt.	3.59	3.38	3.06	3.92	3.94	3.94	3.98	4.22	4.14

Proper wetting of the rCB sample was a problem in determining the iodine adsorption number. In most of the tested samples, it was noticed that the rCB was not fully immersed in the iodine solution, so iodine adsorption did not occur on the entire surface of the test sample. It certainly influenced the results of the research. A problem with the wettability of rCB also occurred when testing the pH of the aqueous suspension. The reason for the poor wetting was probably excessive oiling of rCB.

When measuring OAN, the combination of the carbon black and dibutyl phthalate should result in a thick paste. During the rCB test using the ASTM D2414 method, a paste was not obtained in many cases because the oil was not properly absorbed by the rCB. The OAN result obtained then is unreliable. The reason for the poor absorption of oil by pyrolysis carbon black could be its too poor fragmentation, as well as its already existing oiling.

Another study, during which differences were noticed for pyrolytic carbon black compared to technical carbon black, was the BET and STSA surface tests using the ASTM D6556 method. For technical carbon blacks, the difference between the BET and STSA values is up to several units, while the difference in the case of pyrolytic carbon black is over a dozen units. Moreover, for carbon black, the BET and IAN values are like each other, while in the case of pyrolysis carbon black, these values differ even twice. The reason for the above differences may be a too short time and too low temperature of degassing the pyrolytic carbon black sample before the measurement of the specific surface area, which affects the measurement results.

The last test, during which problems were noticed in the case of pyrolytic carbon black, was the ash content test in the carbon black sample according to the ASTM D1506 method. After 16 hours of calcination 2 grams of the sample in a muffle furnace at 550 °C, the ash of the rCB sample was not uniform in color, unburned rCB particles were still visible. The ASTM D1506 standard then recommends additional calcination at 550 °C and weighing the sample after half an hour of calcination until a constant ash mass is obtained. Due to the much higher ash content in pyrolytic carbon black, the standard calcination time should be extended or the amount of sample to be tested should be reduced.

The ASTM D1510 procedure, in which the IAN of 9 rCB samples was tested, will be discussed in more detail. During the analysis, some samples encountered a problem with the wettability of pyrolytic carbon black in iodine solution. In samples A1, A2 and C3, a small amount of non-wetted rCB was observed on the surface of the solution, while in sample B2 a significant part of the rCB was not wetted.

The reason for the poor wettability of rCB in the iodine solution could be the high content of organic parts (oils). The oil contained in the rCB did not allow it to be completely immersed in the iodine solution.

IAN retesting was performed with a slightly modified ASTM D1510 procedure. Before testing, the samples were degassed in two ways:

- a) At 300 °C for 1 h in vacuum (1);
- b) At 950 °C for 7 minutes in a muffle furnace (2).

The IAN results after degassing the samples are presented in Table 2.

Table 2

**IAN values obtained according to the ASTM D1510 standard and after degassing at 300 °C and 950 °C**

Property	Unit	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
IAN	g/kg	115.2	100.4	99.8	96.8	85.4	113.0	127.1	130.2	120.1
IAN <sup>(1)</sup>		103.1	92.4	94.2	91.7	94.7	98.1	111.8	113.8	110.7
IAN <sup>(2)</sup>		92.5	88.1	92.3	87.6	90.1	93.6	95.2	98.4	97.0

After degassing the rCB samples at 300 °C, all samples were thoroughly moistened in the iodine solution. For almost all samples, the IAN decreased, except for Sample B2, which initially had the greatest wetting problem.

Degassing the samples at 950 °C resulted in obtaining even lower and more consistent IAN values for each of the tested samples. In the case of the IAN test using the ASTM D1510 method, the results of all samples ranged from 85.4 to 130.2 g / kg, while after degassing the samples at 950 °C before testing, the results fluctuated in the range of 87.6 to 98.4 g/kg. Thus, after the modification, the scatter of the obtained results was reduced by more than four times.

From the above test results, it can be concluded that the organic parts contained in the rCB interfere with the measurement of IAN using the ASTM D1510 method. On the one hand, they affect the poor wettability of rCB in the iodine solution, so the IAN value may be too low. On the other hand, oils react easily with iodine, so if the sample is completely wetted, the IAN value can be quite high.

### 3. Conclusions

For pyrolytic carbon black (rCB) to be commercially used in rubber compounds more efforts must be devoted to more detailed research. There is a need for minor modifications to the ASTM standards dedicated to technical carbon black (vCB) so that they can be successfully applied to rCB. Organic contamination of rCB has been shown to have a great influence on the IAN determination. High oil content results in poor wettability, which makes the results of the analyzes questionable. Removal of organic parts from rCB results in more reliable and standardized IAN results.

Oily, higher ash content, and insufficient grinding cause several problems during rCB tests using classic methods. Further research will show which procedures need to be modified and which should be completely changed for pyrolytic carbon black.

**Acknowledgments:** This research was supported by the Project POIR.01.01.01-00-0075/20

### References:

- [1] Skrzyniarz, M. Cykl życia odpadów gumowych na przykładzie zużytych opon samochodowych. *Gospodarka materiałowa i logistyka*. 2020, 9, 44-53.
- [2] Goldstein Market Intelligence. Global Tire Industry Analysis by Product Type And, By Geography & COVID-19 Impact with Market Outlook 2017–2030. 2020.

- [3] Dębek, C. Charakterystyka sadzy popirolitycznej otrzymanej w wyniku pirolizy opon prowadzonej w skali przemysłowej, metodą periodyczną. *Elastomery*. 2018, 22 (4), 281-293.
- [4] European Commission. Landfill of Waste Directive; Council Directive 1999/31/EC; European Commission: Brussels, Belgium, 1999.
- [5] Yu, J., Xu, J., Li, Z., et al. Upgrading pyrolytic carbon-blacks (CBp) from end-of-life tires: Characteristics and modification methodologies. *Front. Environ. Sci. Eng.* 2020, 14, 19.
- [6] Costa, S. M. R., Fowler, D., Carreira, G. A., et al. Production and Upgrading of Recovered Carbon Black from the Pyrolysis of End-of-Life Tires. *Materials*. 2022, 15(6), 2030.
- [7] Quesada, L., Pérez, A., Godoy, V., et al. Optimization of the pyrolysis proces of a plastic waste to obtain a liquid fuel using different mathematical models. *Energy Conversion and Management*. 2019, 188, 19-26.
- [8] Barbooti, M. M., Mohammed, T. J., Hussain, A. A., et al. Optimization of pyrolysis conditions of scrap tires under inert gas atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013, 165-170.
- [9] Rodriguez, I.M., Laresgoiti, M.F., Cabrero, M.A., et al. Pyrolysis of scrap tyres. *Fuel Process. Technol.* 2001, 72, 9–22.
- [10] Yazdani, E., Hashemabadi, S.H., Taghizadeh, A. Study of waste tire pyrolysis in a rotary kiln reactor in a wide range of pyrolysis temperature. *Waste Manag.* 2019, 85, 195–201.
- [11] Egwuonwu, C., Arinze, R., Agbata, C., et al. Waste Tire Pyrolysis Product: An Alternative to Petrochemical Feedstock. *Asian Journal of Physical and Chemical Sciences*. 2021, 40-50.
- [12] Żmuda, W., Budzyń, S., Tora, B. Badania chromatograficzne produktów pirolizy granulatu ze zużytych opon. *Górnictwo i geoinżynieria*. 2006, R. 30, z. 3/1.
- [13] Beld, B., Holle, E., Florijn, J. The use of pyrolysis oil and pyrolysis oil derived fuels in diesel engines for CHP applications. *Applied Energy*. 2013, 102, 190-197.
- [14] Dębek, C. Oil from tyre pyrolysis as a plasticizer in rubber compounds. *Polimery*. 2019, 64, 530-537.
- [15] Mikulova, Z., Sedenkova, I., Matejova, L., et al. Study of carbon black obtained by pyrolysis of waste scrap tyres. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013, 111, 1475–1481.
- [16] Lopez, G., Alvarez, J., Amutio, M., et al. Waste truck-tyre processing by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Energy Convers. Manag.* 2017, 142, 523–532.
- [17] Zhong, R., Xu, J., Hui, D., et al. Pyrolytic preparation and modification of carbon black recovered from waste tyres. *Waste Management & Research*. 2019, 38.
- [18] ASTM International. ASTM D1510-21 Standard Test Method for Carbon Black – Iodine Adsorption Number; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2021.
- [19] ASTM International. ASTM D1512-21 Standard Test Method for Carbon Black – pH Value; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2021.
- [20] ASTM International. ASTM D2414-21 Standard Test Method for Carbon Black – Oil Absorption Number (OAN); ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2021.
- [21] ASTM International. ASTM D6556-21 Standard Test Method for Carbon Black – Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2021.
- [22] ASTM International. ASTM D1506-15(2020) Standard Test Method for Carbon Black – Ash Content; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2020.
- [23] ASTM International. ASTM D5832-98(2021) Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2021.

# В'ЯЗКОПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОСТІЙКИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЦІАНУРАТІВ, НАПОВНЕНИХ АМІНО-ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИМ ПОСС

***Крістіна Гусакова, Ольга Григор'єва, Діана Шульженко, Олександр Файнлейб***  
*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02153, Україна, e-mail: polymernano@ukr.net*

Як відомо [1] для отримання органо-неорганічного полімерного нанокompозиту з покращеним комплексом фізико-хімічних властивостей необхідною умовою є максимально рівномірний розподіл нанонаповнювача у полімерній матриці, оскільки агрегація наночастинок нанонаповнювача, зазвичай, зумовлює істотне погіршення експлуатаційних характеристик створених нанокompозитів. Хімічна модифікація частинок нанонаповнювача дозволяє отримувати різноманітні функціональні групи на їх поверхні, завдяки яким нанонаповнювач здатний під час синтезу до ковалентного вбудовування у полімерну матрицю, що посилює ефективність диспергування нанонаповнювача в об'ємі нанокompозиту, що формується, та дозволяє отримати нові полімерні наноматеріали з поліпшеними технологічними та експлуатаційними характеристиками. Нами було проведено цикл досліджень щодо розробки ефективних методів *in situ* синтезу термостійких нанокompозитів на основі сітчастих поліціануратів (ПЦ) та нанонаповнювачів різної хімічної будови та з різним типом функціональних груп [2, 3]. Було досліджено структуру, основні фізико-хімічні властивості таких систем і встановлено, що хімічне вбудовування функціоналізованих наночастинок нанонаповнювача у структуру сітчастої ПЦ-матриці, що формується у зразках ПЦ/нанонаповнювач, призводить до певного розупорядкування сітчастої структури ПЦ-матриці та підвищення рухливості кінетичних сегментів макромолекул у створених нанокompозитах, сприяє зменшенню енергії активації процесу розклування тощо. В роботі [2] нами було встановлено також, що синтез ПЦ-вмісних нанокompозитів за присутності надмалого вмісту ( $\ll 1$  мас.%) епоксифункціоналізованих поліедральних олігомерних сілсесквіоксанів (ПОСС) зумовлює кардинальні зміни комплексу властивостей таких систем, наприклад, фіксувався значний зсув процесів розклування ПЦ-матриці в область більш високих температур та підвищення термічної стабільності зразків нанокompозитів тощо.

Метою даної роботи є розробка ефективних методів *in situ* синтезу термостійких нанокompозитів з ціанатного мономеру і реакційно-здатного функціоналізованого ПОСС та встановлення впливу методу диспергування нанонаповнювача на хімічну структуру і в'язкопружні властивості створених наноматеріалів.

Як мономер для синтезу сітчастої ПЦ-матриці використовували 1,1'-біс(4-ціанофеніл)етан (диціановий естер бісфенолу Е, ДЦБЕ, торгова марка ЛЕСу, Lonza, Швейцарія). Як нанонаповнювач використовували аміноетиламінопропілізобутил ПОСС (АЕАРІВ-POSS, Hybrid Plastics, США). Синтез індивідуального сітчастого ПЦ проводили шляхом динамічного нагрівання ДЦБЕ у прес-формі, використовуючи програмовану термошафу, при  $T = 20 \rightarrow 300$  °C зі швидкістю нагрівання 0,5 °C/хв. Синтез зразків нанокompозитів проводили у 2 етапи. На першому етапі АЕАРІВ-POSS (0,025 мас.%) диспергували у ДЦБЕ протягом 2 год за різних умов: 1) механічне змішування компонентів за допомогою магнітної мішалки за  $T = 165$  °C зі швидкістю  $\sim 1300$  об/хв (зразок ПЦ/АЕАРІВ-POSS<sub>МЗ-1</sub>); 2) механічне змішування за  $T = 65$  °C, магнітна мішалка, швидкість  $\sim 1300$  об/хв (зразок ПЦ/АЕАРІВ-POSS<sub>МЗ-2</sub>); 3) ультразвукове змішування компонентів за допомогою ультразвукової бані за  $T = 65$  °C та частоті 35 кГц (зразок ПЦ/АЕАРІВ-POSS<sub>УЗ</sub>). На другому етапі *in situ*

синтез ДЦБЕ/АЕАРІВ-POSS композицій проводили в умовах, аналогічних до вище описаних умов синтезу індивідуального ПЦ.

ІЧ-спектри з Фур'є перетворенням знімали на спектрофотометрі Tensor 37 у спектральній області 4000–700  $\text{cm}^{-1}$ . ДМТА дослідження проводили за допомогою динамічного механічного аналізатора TA Instruments DMA Q800 у температурному діапазоні від 150 до 350  $^{\circ}\text{C}$  зі швидкістю нагрівання 3  $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$  при фіксованій частоті 10 Гц. Температуру склування ( $T_{\text{ск}}$ ) зразків визначали за максимумом залежності  $\tan \delta = f(T)$ .

Отримані результати ФТІЧ спектральних досліджень (рис. 1) зразків ПЦ, АЕАРІВ-POSS та створених ПЦ/АЕАРІВ-POSS нанокмполімерів після повного циклу високотемпературного тверднення засвідчили відсутність характерного дублету валентних коливань ОСН-груп мономера ДЦБЕ в області  $\nu \sim 2272\text{--}2236 \text{ cm}^{-1}$  та формування інтенсивних максимумів валентних коливань ціануратного циклу ПЦ-матриці при  $\nu \sim 1563$  і  $\nu \sim 1362 \text{ cm}^{-1}$ , тобто встановлено, що реакція поліциклотримеризації ДЦБЕ з формуванням сітчастого ПЦ пройшла повністю.

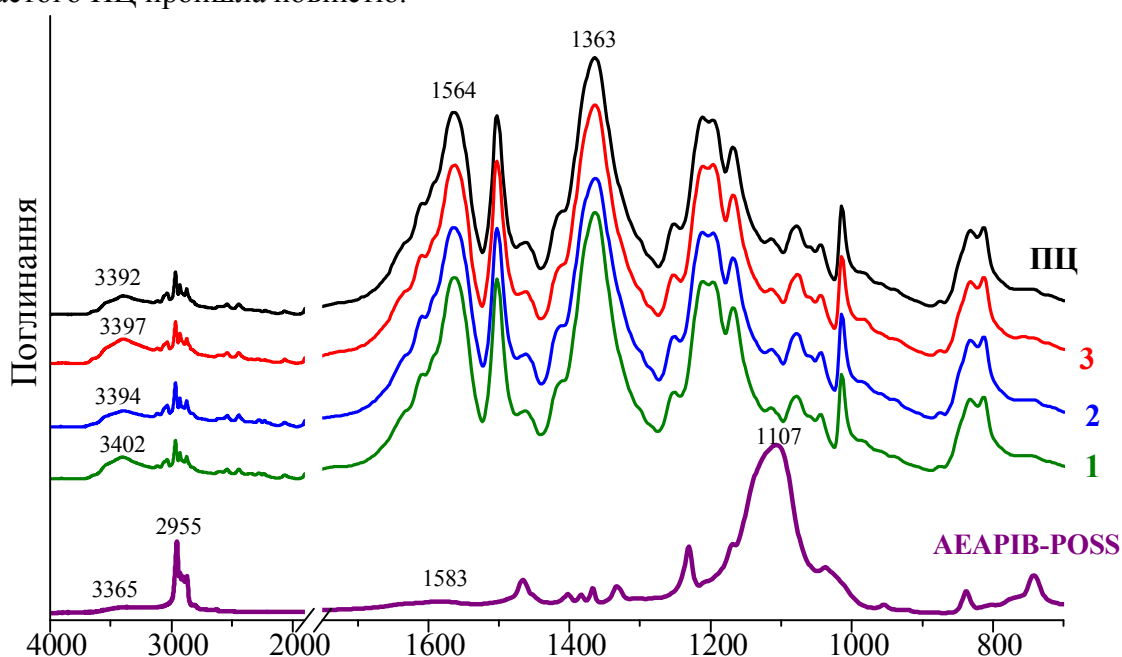


Рис. 1. ФТІЧ спектри індивідуальних ПЦ та АЕАРІВ-POSS (вказано на рис.), та синтезованих зразків нанокмполімерів: 1 – ПЦ/АЕАРІВ-POSS<sub>МЗ-1</sub>, 2 – ПЦ/АЕАРІВ-POSS<sub>МЗ-2</sub>, та 3 – ПЦ/АЕАРІВ-POSS<sub>УЗ</sub>.

Слід зазначити, що оскільки в усіх нанокмполімерах вміст АЕАРІВ-POSS є надмалим (0,025%), то на відповідних ФТІЧ спектрах нанокмполімерів відсутні прояви найбільш інтенсивних характерних смуг поглинання, які відповідають валентним коливанням Si–O–C груп (при  $\nu \sim 1107 \text{ cm}^{-1}$ ) та C–H зв'язків у CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> і CH групах (мультиплети в області  $\nu \sim 3000\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$ ). Однак, у спектрах нанокмполімерів залежно від методу диспергування нанонаповнювача було зафіксовано певну зміну інтенсивності та форми характерних смуг поглинання (у вигляді гало), яке пов'язано з валентними коливаннями N–H груп, в області  $\nu \sim 3703\text{--}3154 \text{ cm}^{-1}$  та його зсув на 3–10  $\text{cm}^{-1}$ . Найбільша інтенсивність вказаного гало спостерігалася при диспергуванні нанонаповнювача з використанням ультразвуку (зразок ПЦ/АЕАРІВ-POSS<sub>УЗ</sub>), а найбільший зсув з  $\nu \sim 3392 \text{ cm}^{-1}$  (для ПЦ) до  $\nu \sim 3402 \text{ cm}^{-1}$  був зафіксований для зразка ПЦ/АЕАРІВ-POSS<sub>МЗ-1</sub>. Усе вище зазначене, безумовно, свідчить про зміни в атомному обрамленні N–H груп у зразках

нанокompatивів, які спричинені хімічною взаємодією аміногруп нанонаповнювача та ціанатних груп ПЦ, що формується *in situ* з АЕАРІВ-POSS. Відомо [4], що ця реакція відбувається у декілька етапів (рис. 2): спочатку відбувається взаємодія первинної аміногрупи АЕАРІВ-POSS з ціанатною групою ДЦБЕ та формуванням вторинних =NH груп, які на другому етапі також вступатимуть у взаємодію з ціанатними групами ДЦБЕ. Після цього, при суттєвому надлишку ціанатного мономера та підвищенні температури буде відбуватися взаємодія між O–C≡N групами ДЦБЕ зі всіма наявними групами NH, що містяться як у вихідному АЕАРІВ-POSS, так і тими, що сформувалися у результаті взаємодії ціанатних груп з первинними аміногрупами аж до утворення третинних –N– зв'язків, у результаті чого на ФТІЧ спектрах інтенсивність гало в області  $\nu \sim 3703\text{-}3154 \text{ см}^{-1}$  може знижуватись (рис. 1).

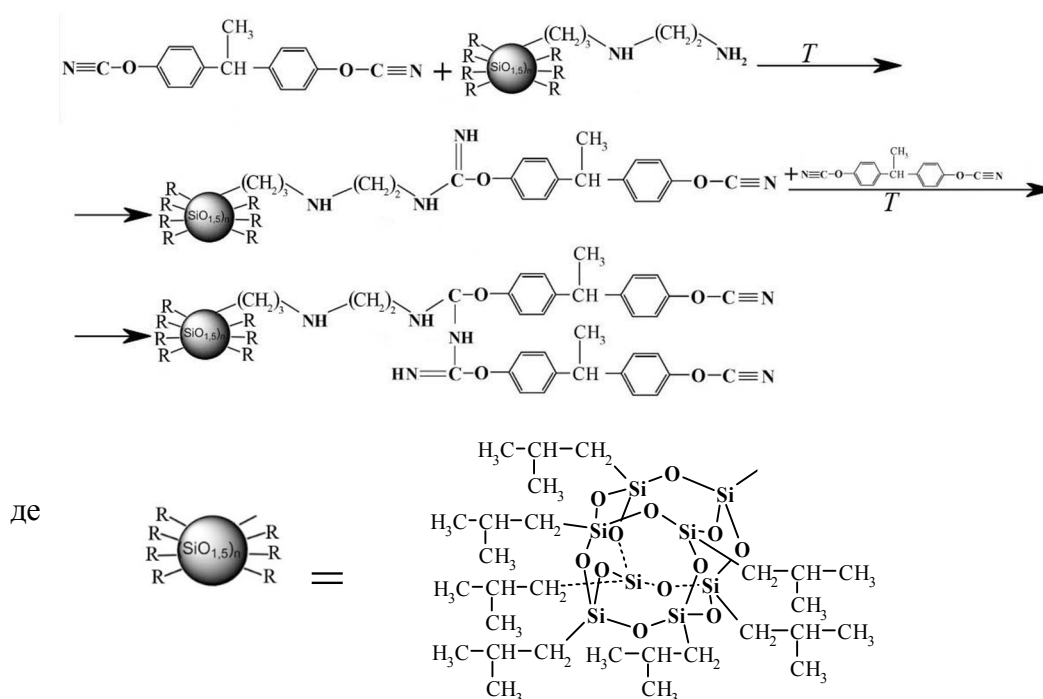


Рис. 2. Схема ймовірного процесу хімічного щеплення АЕАРІВ-POSS до ДЦБЕ.

В'язкопружні властивості синтезованих зразків ПЦ та ПЦ/АЕАРІВ-POSS нанокompatивів було визначено методом ДМТА, результати досліджень наведені на рис. 3 та в табл.1. Встановлено, що присутність всього 0,025 мас.% АЕАРІВ-POSS та зміна методу його диспергування у ДЦБЕ при синтезі зразків нанокompatивів, зумовило значні зміни в'язкопружних характеристик цих зразків.

Таблиця 1

**Вплив умов диспергування нанонаповнювача на в'язкопружні властивості ПЦ/АЕАРІВ-POSS нанокompatивів**

Зразок	$E'$ , МПа (при $T = 150^\circ\text{C}$ )	$T_{ск}$ , $^\circ\text{C}$ (по $\tan \delta$ )	$h_{\tan \delta}$
ПЦ	1754	287	0,82
ПЦ/АЕАРІВ-POSS <sub>МЗ-1</sub>	2138	289	0,91
ПЦ/АЕАРІВ-POSS <sub>МЗ-2</sub>	2201	310	0,82
ПЦ/АЕАРІВ-POSS <sub>УЗ</sub>	2102	302	0,59



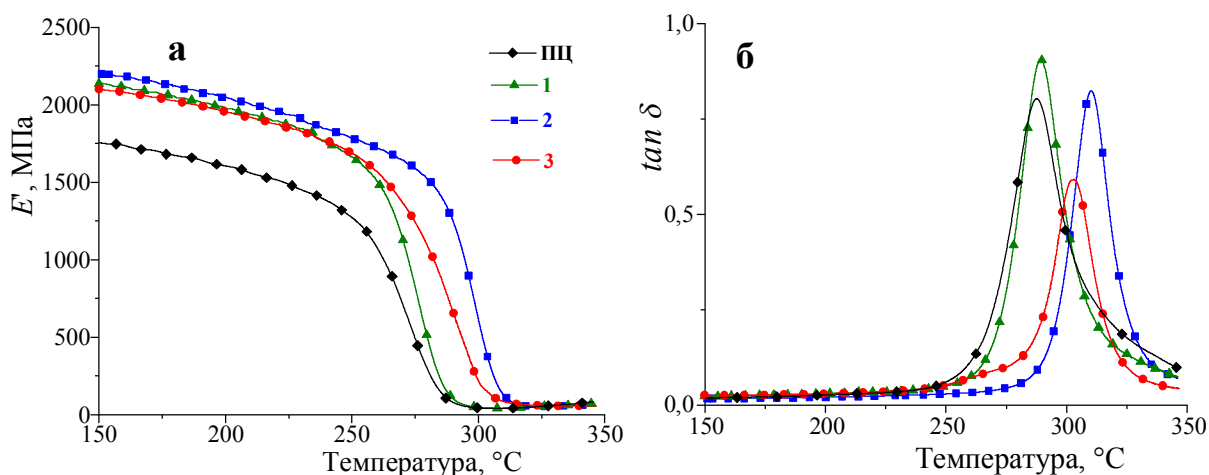


Рис. 3. Температурні залежності (а) модуля пружності,  $E'$ , та (б) тангенса кута механічних втрат,  $\tan \delta$ , для зразків ПЦ та ПЦ/АЕАРІВ-POSS нанокмполімерів, отриманих різними методами: 1 – ПЦ/АЕАРІВ-POSS<sub>МЗ-1</sub>, 2 – ПЦ/АЕАРІВ-POSS<sub>МЗ-2</sub>, та 3 – ПЦ/АЕАРІВ-POSS<sub>УЗ</sub>.

Визначено, що залежно від методу диспергування нанонаповнювача, істотно зростають значення модуля  $E'$  у всьому температурному діапазоні досліджень (рис. 3а) та підвищується температура склування,  $T_{ск}$ , зразків нанокмполімерів (рис.3б, табл.1). Зазначені зміни, безумовно, свідчать про те, що у створених сітчастих ПЦ/АЕАРІВ-POSS нанокмполімерах підвищується щільність сформованої сітки. Вважаємо, що зазначені зміни обумовлені тим, що під час *in situ* синтезу даних зразків за рахунок хімічного вбудовування наночастинок АЕАРІВ-POSS до структури ПЦ-сітки, що формується, утворюються нові вузли зшивки, які, одночасно, з наявними неорганічними сферичними частинками POSS перешкоджають (гальмують) процеси розклування зразків за рахунок зменшення амплітуди просторової рухливості кінетичних сегментів макромолекул гібридної ПЦ-АЕАРІВ-POSS сітки. Відмінності у висоті  $h_{tan}$ , очевидно, пов'язані з різним ступенем дефектності сформованої гібридної сітки у зразках нанокмполімерів. Отже, можна зробити висновок також, що за даними ДМТА оптимальним способом диспергування нанонаповнювача є механічне змішування компонентів за  $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$  зі швидкістю  $\sim 1300 \text{ об/хв}$  з використанням магнітної мішалки, зразок ПЦ/АЕАРІВ-POSS<sub>МЗ-2</sub> (табл. 1).

Отже, проведені дослідження показали, що змінюючи метод диспергування нанонаповнювача під час синтезу нанокмполімерів складу ПЦ/АЕАРІВ-POSS можна цілеспрямовано регулювати структуру та властивості даних зразків, зокрема суттєво підвищувати  $T_{ск}$  та розширювати діапазон робочих температур.

#### References:

- [1] Karak N., ed.: Nanomaterials and Polymer Nanocomposites, Elsevier, 2019.
- [2] Bershtein V., Fainleib A., Yakushev P., Kirilenko D., Egorova L., Grigoryeva O., Ryzhov V., Starostenko O.: Polym. Compos., 2020, 41 (5), 1900-1912.
- [3] Bershtein V., Fainleib A., Egorova L., Guskova K., Grigoryeva O., Kirilenko D., Konnikov S., Ryzhov V., Yakushev P., Lavrenyuk N.: Nanoscale Res. Lett., 2015, 10, 165.
- [4] Bauer J., Bauer, M.: Macromol. Chem. Phys., 2001, 202(11), 2213–2220.

## **ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ПРОЦЕС МОДИФІКУВАННЯ ДОРОЖНІХ БІТУМІВ ЕПОКСИДОВАНОЮ РІПАКОВОЮ ОЛІЄЮ**

**Павло Маціпура, Володимир Старчевський, Володимир Гунька, Юрій Гринчук**

*Інститут хімії та хімічних технологій,  
Національний університет «Львівська політехніка»,  
вул. С.Бандери 12, Львів, Україна, 79013, yurii.m.hrunchuk@lpnu.ua*

Бітум є одним з основних компонентів асфальтобетонних сумішей, який відіграє важливу роль у створенні взаємозв'язку між компонентами асфальту по відношенню до факторів навколишнього середовища. Переважна більшість проблем асфальтобетонних сумішей обумовлена низькими фізичними і хімічними властивостями. В наш час найперспективнішим напрямком підвищення якості в'язучих, з метою одержання дорожнього покриття з високими експлуатаційними характеристиками є їх модифікування.

Водночас, виснаження невідновлюваних ресурсів та їхній вплив на навколишнє середовище в останні роки стає все більшим. Проблема одержання високоякісних дорожніх бітумів є досить гострою. З'являється все більше досліджень, направлених на виготовлення асфальтобетонних покриттів із альтернативних поновлюваних біоресурсів. Ефективною технологією для зміни якісних властивостей бітумів і асфальтобетонів є епоксидна модифікація бітумних в'язучих. Однак, ця технологія і її параметри досі є недостатньо вивченими[1].

Таким чином, на основі всього вище сказаного, видно, що дослідження процесу модифікування дорожнього нафтового бітуму епоксидованою рослинною олією є актуальним в цілому і, зокрема, особливо цікавим є вивчення комплексного впливу даного модифікатора на якісні характеристики бітуму. Адже зараз приділено досить мало уваги і зусиль в цій галузі, а такий модифікатор є дешевими у виробництві, доступними, екологічними і, який до того ж виготовляє в достатній кількості Україна з відновлюваної сировини.

В ході дослідження [2], яке має на меті створення нового методу модифікування епоксидними сполуками рослинного походження в присутності ініціаторів, здатної в різних умовах одержати модифіковані бітуми з наперед відомими властивостями було вивчено вплив температури на процес модифікування дорожніх бітумів епоксидованою ріпаковою олією, що дає змогу прогнозувати поведінку даного процесу.

Для вивчення впливу температури на властивості бітуму модифіковано BERO (композиція епоксидованої олії з ініціатором, затверджувачем), було зафіксовано усі параметри процесу окрім температури. Процес модифікування проводили в інтервалі температур 140-180 °С. Тривалість модифікування, 120 хв, Кількість модифікатора – 3 % мас. Кількість ініціатора у композиції BERO – 15%. Усі приготування бітумних композицій проводили в реакторі з перемішуванням. До розігрітого бітуму додавали композицію BERO при постійному перемішуванні протягом 2 годин. Для досліджень використано бітум дорожній марки 70/100 відібраний на ПАТ “Укртатнафта” (м. Кременчук, Україна). Як ініціатор (затверджувач), для вивчення впливу такої композиції на властивості бітуму, використали адипінову кислоту (AA), малеїновий ангідрид (MA) та поліетиленполіамін (PEPA).

Таблиця 1

**Вплив температури процесу модифікування на властивості  
бітуму БНД 70/100. Ініціатор – АА**

Температура, °С	Температура розм'якшення, °С	Адгезія до скла, %	Пенетрація при 25°С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)
140	47	93,9	93
150	46	92,5	77
160	48	94,9	62
170	47	93,1	68
180	48	93,9	72

Таблиця 2

**Вплив температури процесу модифікування на властивості  
бітуму БНД 70/100. Ініціатор – МА**

Температура, °С	Температура розм'якшення, °С	Адгезія до скла, %	Пенетрація при 25°С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)
140	48	21,3	73
150	47	21,3	65
160	48,5	21,2	56
170	48	21,6	55
180	49	21,2	56

Таблиця 3

**Вплив температури процесу модифікування на властивості  
бітуму БНД 70/100. Ініціатор – РЕРА**

Температура, °С	Температура розм'якшення, °С	Адгезія до скла, %	Пенетрація при 25°С, м·10 <sup>-4</sup> (0,1 мм)
140	47	97,2	83
150	47	97,5	75
160	48	97,4	66
170	48	96,5	70
180	49	95,6	73

З отриманих результатів видно, що зі збільшенням температури процесу модифікування дорожнього бітуму з 130 до 180 °С його фізико-механічні властивості дещо покращуються. Ця тенденція зберігається для усіх композицій ВЕРО більше в інтервалі температур 130-160 °С. Подальше збільшення температури до 180 °С практично не змінює досягнутих показників за температури 160 °С, що робить недоцільним проведення модифікації при вищих температурах. Зважаючи на одержані результати можна прийняти за оптимальну температуру процесу модифікації 160 °С.

#### Література

- [1] J. Wei and Y. Zhang, "Study on the Curing Process of Epoxy Asphalt," Journal of Testing and Evaluation 40, no. 7 (2012): 1169-1176.
- [2] Yurii Hrynychuk, Iurii Sidun, Volodymyr Gunka, Volodymyr Reutsky, Iryna Koval, Pavlo Matcipura, Mykola Mosiuk. Possibility Improvement Technology of Modification Road Bitumen by the Green Epoxy Rapeseed Oil on the Basis of Renewable Raw Material // Petroleum & Coal. – 2020. – Vol. 62, iss. 4. – P. 836–842.

# SYNTHESIS OF POLYMERIC NETWORK HIERARCHICALLY ORGANIZED ON CARBON NANO-ONIONS

***Gabriela Siemiaszko,<sup>1</sup> Agnieszka Hryniewicka,<sup>1</sup> Joanna Breczko,<sup>1,2</sup>***

***Olivia Fernandez Delgado,<sup>3</sup> Karolina H. Markiewicz,<sup>2</sup> and Marta E. Plonska-Brzezinska<sup>1</sup>***

<sup>1</sup> *Department of Organic Chemistry, Faculty of Pharmacy with the Division of Laboratory Medicine, Medical University of Białystok, Mickiewicza 2A, 15-222 Białystok, Poland; gsiemiaszko@gmail.com, marta.plonska-brzezinska@umb.edu.pl*

<sup>2</sup> *Faculty of Chemistry, University of Białystok, Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok, Poland*

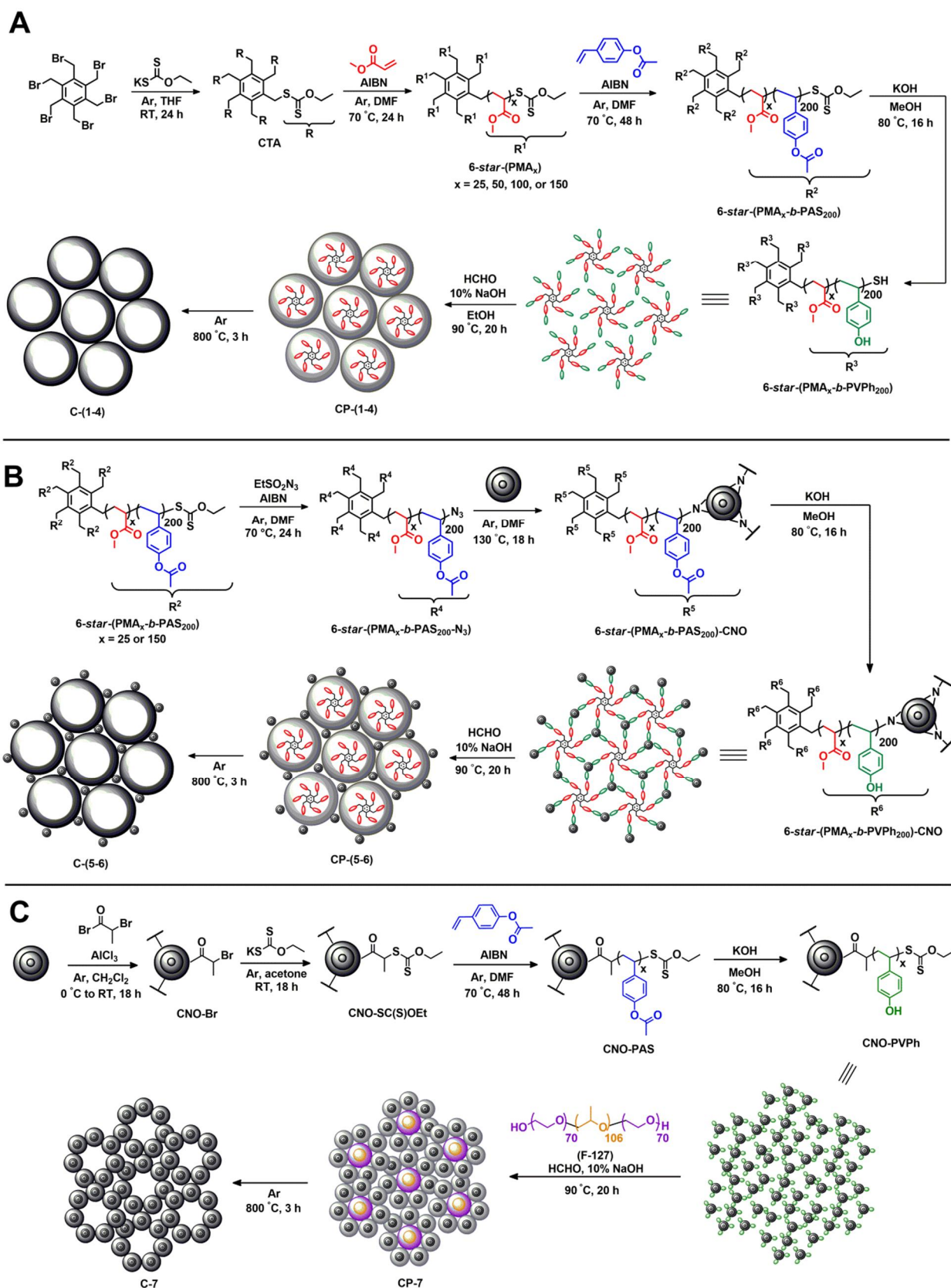
<sup>3</sup> *Department of Chemistry, University of Texas at El Paso, 500 W. University Ave., El Paso, TX 79968 USA*

We gratefully acknowledge the financial support of the National Science Centre, Poland, grant #2017/25/B/ST5/ 01414 to M.E.P.-B. Prof. Jacek Gebicki (Gdansk University of Technology, Department of Process Engineering and Chemical Technology) is acknowledged for performing SEC analyses. The research was carried out with the equipment purchased thanks to the financial support of the European Regional Development Fund in the framework of the Polish Innovation Economy Operational Program (POIG.02.01.00-06024/09, the Centre of Functional Nanomaterials, Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland) and the Operational Program Development of Eastern Poland 2007–2013 (POPW.01.03.00-20-034/09-00 and POPW.01.03.00-20-004/11-00, the Centre of Synthesis and Analysis BioNanoTechno, University of Białystok, Poland).

The organization of pores of strictly defined sizes in carbonaceous three-dimensional (3D) networks is very important for efficient electrocatalytic and electrochemical processes. Hence the synthesis of porous materials with well-defined and ordered pores is crucial in this field. The incorporation of carbon nanostructures into polymers can create material that are more ordered compared to those of the pristine polymers.<sup>1-5</sup>

In this study we applied polymer-templated method of carbon material preparation, in which outer blocks of the star copolymers form the carbon skeleton, while the core part is pore-forming. Well-defined 6-*star*-(poly(methyl acrylate)-*b*-poly(4-acetoxystyrene)) dendrimers (6-*star*-(PMA-*b*-PAS)) were synthesized by reversible addition–fragmentation chain-transfer (RAFT) polymerization. They were then transformed into poly(4-vinylphenol) derivatives (namely 6-*star*-(poly(methyl acrylate)-*b*-poly(4-vinylphenol)), 6-*star*-(PMA-*b*-PVPh), subjected to polycondensation with formaldehyde, and pyrolyzed at 800 °C in an argon atmosphere. Cross-linking of phenolic groups provides a polymer network that does not depolymerize by pyrolysis, unlike poly(methyl acrylate) chains. The selected star polymers were attached to carbon nano-onions (CNOs) in order to improve the organization of the polymer stars.<sup>6</sup>

Herein, we focus on the synthetic part of the of the carbon material preparation (Fig. 1.). We used two approaches: (i) the attachment of presynthesized star copolymers to CNO directed by functional groups and defects on the surface of CNs and (ii) use of CNOs as a matrix for the controlled polymerization of the polymer chains on the surface of CNs. Thanks to the application of the controlled polymerization method and an appropriate selection of the length of the polymer chains, we have synthesized a series of hybrid porous materials. The synthesis of star polymers and CNO-polymer hybrids, as well as their analysis by <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance, gel permeation chromatography, Fourier transform infrared and Raman spectroscopy, and thermogravimetric analysis was used to describe obtained materials.<sup>6</sup>



*Fig. 1. Representation of the stepwise synthesis of:*  
 (A) PVPh-derived polymers and carbon materials,  
 (B) CNO modified with PVPh-derived polymers and carbons, (  
 C) CNO-directed polymerization and carbon material formation (Ref. 6).

### References:

- [1] Xie C., Yan D., Li H., Du S., Chen W., Wang Y., Zou Y., Chen R. Wang S.: *ACS Catal.*, 2020, 10 (19), 11082–11098.
- [2] Dhand V., Yadav M., Kim S. H., Rhee K. Y.: *Carbon*, 2021, 175, 534–575.
- [3] Benzigar M. R., Talapaneni S. N., Joseph S., Ramadass K.; Singh G., Scaranto J., Ravon U., Al-Bahily K, Vinu, A.: *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47 (8), 2680–2721.
- [4] Zhou Z., Liu T., Khan A. U., Liu G.: *Sci. Adv.*, 2019, 5 (2), No. eaau6852.
- [5] Savic S., Vojisavljevic, K., Pocuc□a-Nesic□ M., Zivojevic K., Mladenovic M., Knezevic N., H.: *Metall. Mater. Eng.*, 2018, 24 (4), 225–241.
- [6] Siemiaszko G., Hryniewicka A., Breczko J., Fernandez Delgado O., Markiewicz K. H., Echegoyen L., Plonska-Brzezinska M. E.: *Appl. Polym. Mater.*, 2022, 4, 4, 2442–2458.

# TEXTURAL AND ELECTROCHEMICAL STUDIES OF VARIOUS POLYMERIC NETWORKS ORGANIZED ON CARBON NANO-ONIONS

***Joanna Breczko,<sup>1,2</sup> Gabriela Siemiaszko,<sup>1</sup> Agnieszka Hryniewicka,<sup>1</sup> Olivia Fernandez Delgado,<sup>3</sup> Karolina H. Markiewicz,<sup>2</sup> and Marta E. Plonska-Brzezinska<sup>1</sup>***

<sup>1</sup> *Department of Organic Chemistry, Faculty of Pharmacy with the Division of Laboratory Medicine, Medical University of Białystok, Mickiewicza 2A, 15-222 Białystok, Poland; joanna.breczko@umb.edu.pl, marta.plonska-brzezinska@umb.edu.pl*

<sup>2</sup> *Faculty of Chemistry, University of Białystok, Ciolkowskiego 1K, 15-245 Białystok, Poland*

<sup>3</sup> *Department of Chemistry, University of Texas at El Paso, 500 W. University Ave., El Paso, TX 79968 USA*

We gratefully acknowledge the financial support of the National Science Centre, Poland, grant #2017/25/B/ST5/ 01414 to M.E.P.-B. The research was carried out with the equipment purchased thanks to the financial support of the European Regional Development Fund in the framework of the Polish Innovation Economy Operational Program (POIG.02.01.00-06024/09, the Centre of Functional Nanomaterials, Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland) and the Operational Program Development of Eastern Poland 2007–2013 (POPW.01.03.00-20-034/09-00 and POPW.01.03.00-20-004/11-00, the Centre of Synthesis and Analysis BioNanoTechno, University of Białystok, Poland).

Different organizations of the polymeric networks result in different physicochemical properties and functionalities. In this respect, controlling the structure of the framework by controlling the organization of the pores and their sizes is required for applications of these materials in electrocatalysis and electrochemistry, where porosity is a one of the critical parameters.<sup>1</sup> Well-controlled mesoporous carbon structures are attractive electrode materials in supercapacitors due to their high specific surface area, large pore sizes and volumes, simple and non-toxic synthesis, high chemical stability, and improved shelf life-based cycling efficiency.<sup>2,3</sup> Ordered pores improve the capacitive properties of materials by reducing the distance of ion diffusion from the bulk electrolyte into the micropores, as they serve as buffering reservoirs for ions and their transport pathways.<sup>4</sup>

In the presented work, we investigated porosity and electrochemical properties of poly(4-vinylphenol)-derived polymers (PVPh-derived polymers) modified with carbon nano-onions (CNOs), synthesized using various approaches. The CNO-polymer hybrids were pyrolyzed at 800 °C, which guarantees the transformation of an organic polymeric chain into carbonaceous material. The physicochemical properties of hybrids, including the textural and the electrochemical properties were compared with those of the pristine pyrolyzed polymers obtained under analogous experimental conditions.<sup>5</sup>

Herein, methods such as scanning electron microscopy (SEM), nitrogen adsorption-desorption, cyclic voltammetry (CV), were used to identify the correlations between the morphologies of the star polymers and their hybrids, and the textural properties and electrochemical performance of the carbon porous materials (Figs. 1-3). Our studies showed that with the increasing length of the pore-forming polymeric chains, the textural characteristics of the carbon materials changed with increasing BET surface area ( $S_{BET}$ ), higher micro- and mesoporosity, and total pore volume. Furthermore, the use of CNOs in the preparation of carbonaceous materials resulted in the predominance of mesoporosity over microporosity, higher average pore size, but lower  $S_{BET}$ , and total pore volume. These textural changes affected the electrochemical properties of the carbon materials and assured easy penetration of the supporting electrolyte in the films. All of synthesized porous materials were evaluated for use as supercapacitors.



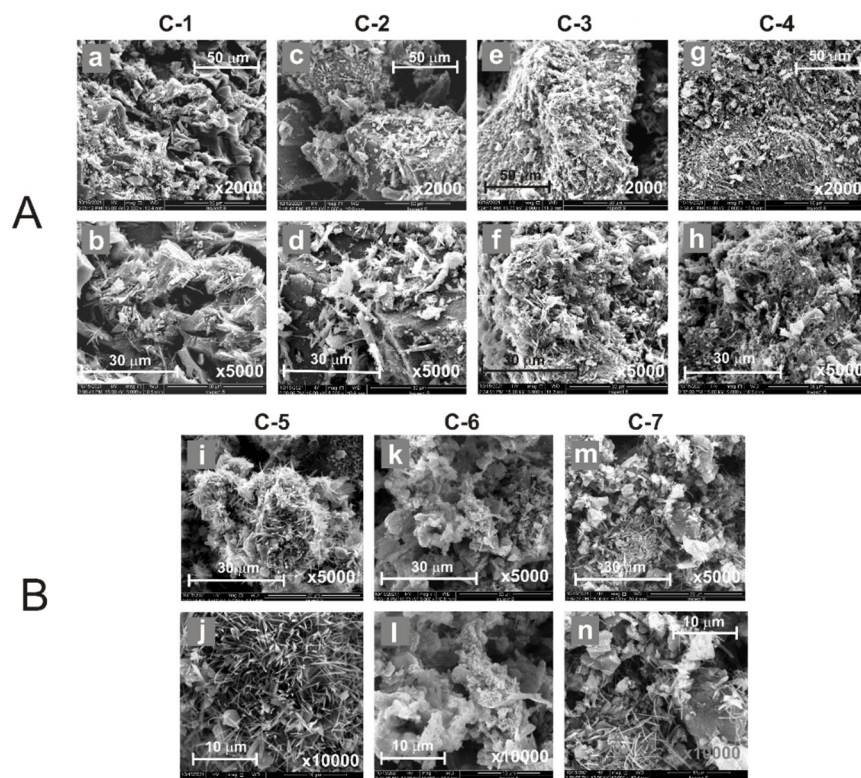


Fig.1. SEM images with different magnifications of: (A) pyrolyzed star copolymers: (a, b) 6-star-(PMA<sub>25</sub>-b-PVPh<sub>200</sub>) (C-1), (c, d) 6-star-(PMA<sub>50</sub>-b-PVPh<sub>200</sub>) (C-2), (e, f) 6-star-(PMA<sub>100</sub>-b-PVPh<sub>200</sub>) (C-3) and (g, h) 6-star-(PMA<sub>150</sub>-b-PVPh<sub>200</sub>) (C-4), and (B) pyrolyzed CNO-polymer hybrids: (i, j) 6-star-(PMA<sub>25</sub>-b-PVPh<sub>200</sub>)-CNO (C-5), (k, l) 6-star-(PMA<sub>150</sub>-b-PVPh<sub>200</sub>)-CNO (C-6) and (m, n) CNO-PVPh (+ F-127) (C-7) (Ref. 5).

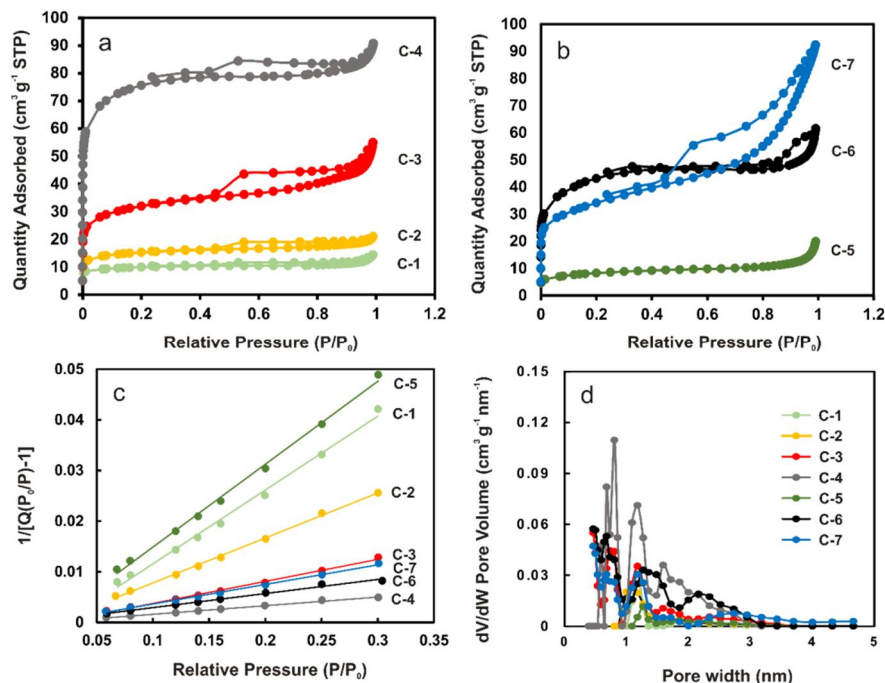


Fig. 2. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of: (a) pyrolyzed copolymers: 6-star-(PMA<sub>25</sub>-b-PVPh<sub>200</sub>) (C-1), 6-star-(PMA<sub>50</sub>-b-PVPh<sub>200</sub>) (C-2), 6-star-(PMA<sub>100</sub>-b-PVPh<sub>200</sub>) (C-3), and 6-star-(PMA<sub>150</sub>-b-PVPh<sub>200</sub>) (C-4), and (b) pyrolyzed CNO-polymer hybrids: 6-star-(PMA<sub>25</sub>-b-PVPh<sub>200</sub>)-CNO (C-5), 6-star-(PMA<sub>150</sub>-b-PVPh<sub>200</sub>)-CNO (C-6), and CNO-PVPh (+ F-127) (C-7). The BET curves (c) and the pore volume distribution from the DFT Model (d) obtained for all polymeric and hybrid samples (Ref. 5).



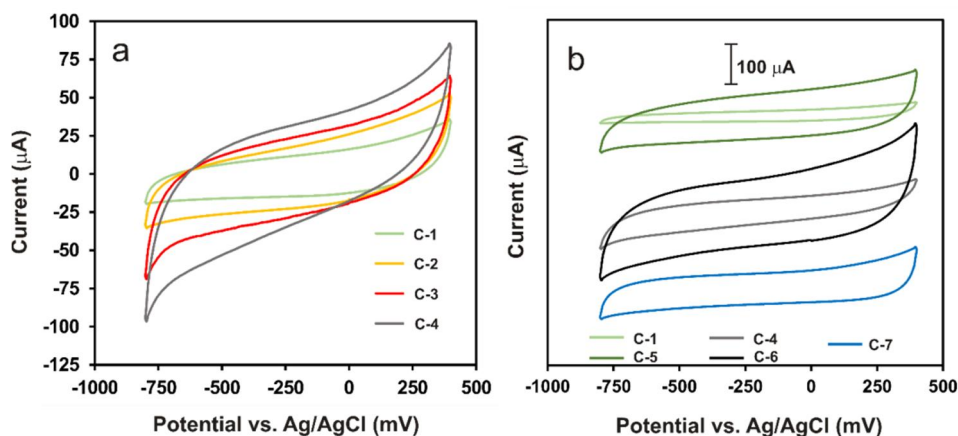


Fig. 3. CVs of GCE modified with: (a) pyrolyzed copolymers: 6-star-(PMA<sub>25</sub>-b-PVPh<sub>200</sub>) (C-1), 6-star-(PMA<sub>50</sub>-b-PVPh<sub>200</sub>) (C-2), 6-star-(PMA<sub>100</sub>-b-PVPh<sub>200</sub>) (C-3) and 6-star-(PMA<sub>150</sub>-b-PVPh<sub>200</sub>) (C-4), and with (b) pyrolyzed CNO-polymer hybrids: 6-star-(PMA<sub>25</sub>-b-PVPh<sub>200</sub>)-CNO (C-5), 6-star-(PMA<sub>150</sub>-b-PVPh<sub>200</sub>)-CNO (C-6) and CNO-PVPh (+ F-127) (C-7). All CVs were recorded in ACN containing 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> at a scan rate of 20 mV s<sup>-1</sup> (Ref. 5).

#### References:

- [1] Xie C., Yan D., Li H., Du S., Chen W., Wang Y., Zou Y., Chen R. Wang S.: ACS Catal., 2020, 10 (19), 11082–11098.
- [2] Dhand V., Yadav M., Kim S. H., Rhee K. Y.: Carbon, 2021, 175, 534–575.
- [3] Benzigar M. R., Talapaneni S. N., Joseph S., Ramadass K.; Singh G., Scaranto J., Ravon U., Al-Bahily K, Vinu, A.: Chem. Soc. Rev., 2018, 47 (8), 2680–2721.
- [4] Zhou Z., Liu T., Khan A. U., Liu G.: Sci. Adv., 2019, 5 (2), No. eaau6852.
- [5] Siemiaszko G., Hryniewicka A., Breczko J., Fernandez Delgado O., Markiewicz K. H., Echegoyen L., Plonska-Brzezinska M. E.: Appl. Polym. Mater., 2022, 4, 4, 2442–2458.

# NEW MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERS AND COMPOSITES

**Witold Brostow and Haley E. Hagg Lobland**

*Laboratory of Advanced Polymers & Optimized Materials (LAPOM), Department of Materials Science and Engineering, University of North Texas, 3940 North Elm Street, Denton, TX 76207, USA; wkbrostow@gmail.com; haleyloland@gmail.com;*

*International Council on Materials Education (ICME), c/o Department of Materials Science and Engineering, University of North Texas, 3940 North Elm Street, Denton, TX 76207, USA; icmated@gmail.com*

One of the most important uses of petroleum is the use of its components as starting materials for obtaining polymers. Mechanical properties of polymers and composites were characterized for a long time by properties such as tensile modulus – obtained in one time testing. In service much more important is *fatigue*, causing deformations by repetitive force applications. Therefore, in 2006 brittleness  $B$  has been defined [1] as

$$B = 1/[e_b E'] \quad (1)$$

where  $e_b$  is the tensile elongation at break and  $E'$  is the storage modulus determined at 1.0 Hz and the temperature of interest (such as 25 °C) by dynamic mechanical analysis (DMA). Thus, both one time and repetitive deformations are accounted for. DMA is explained in textbooks [2-4].

In 2019 flexibility of polymers and their composites  $Y$  was defined [5] as

$$Y = V_{sp}/\sum_i^n U_{bi} \quad (2)$$

Here  $V_{sp}$  is the specific volume in  $\text{cm}^3/\text{g}$  at a given temperature while  $\sum_i^n U_{bi}$  is the sum of the strengths of bonds in the monomer of a given polymer. The summation in the denominator in Eq. (2) follows the ideas of Linus Pauling; clearly strong bonds provide low flexibility.

Since macroscopic properties of materials depend on their structures and atomic and molecular interactions [3], there exist relations between macroscopic properties. Such relations involving  $B$  and  $Y$  will be discussed at the conference.

## References:

- [1] Brostow W., Hagg Lobland H.E. & Narkis M. Sliding wear, viscoelasticity and brittleness of polymers, *J. Mater. Res.* 2006, 21, 2422.
- [2] Lucas E.F., Soares B.G. and Monteiro E. *Caracterização de Polimeros*, e-papers, Rio de Janeiro, 2001.
- [3] Brostow W. and Hagg Lobland H.E.: *Materials: Introduction and Applications*, John Wiley & Sons, 2017.
- [4] Gedde U.W. and Hedenqvist M.S., *Polymer Physics*, 2<sup>nd</sup> Edition, Springer Nature Switzerland AG, 2019.
- [5] Brostow W., Hagg Lobland H.E., Hong H.J., Lohse S. & Osmanson A.T. Flexibility of polymers defined and related to dynamic friction, *J. Mater. Sci. Res.* 2019, 8(3), 31.

# OBTAINING POLYMER ELECTROLYTES FOR LITHIUM ELEMENTS WITH TRIETHYLENEGLYCOLMETHYL ETHER FRAGMENTS

**Omar Mukbaniani<sup>1,2</sup>**, **Tamara Tatrishvili<sup>1,2</sup>**, **Eliza Markarashvili<sup>1,2</sup>**,  
**Nikoloz Kvinikadze<sup>1,2</sup>**, **Natia Jalagonia<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup> *Ivane Javakhishvili' Tbilisi State University, Department of Macromolecular Chemistry, I. Chavchavadze Ave., 1, Tbilisi 0179, Georgia*

<sup>2</sup> *Institute of Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials, Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, University street. 13, Tbilisi 0186, Georgia*

<sup>3</sup> *Ilia Vekua Sukhumi Institute of Physics and technologies. 7Elizbar Mindeli St, Tbilisi 0186.*

\*Corresponding author's e-mail: [tamar.tatrishvili@tsu.ge](mailto:tamar.tatrishvili@tsu.ge)

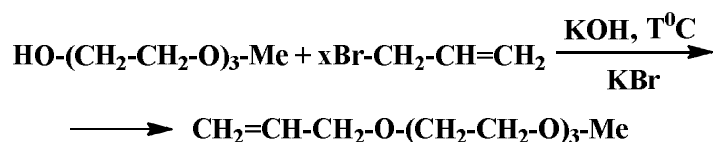
In the last two decades numerous efforts have been made to develop electrode materials and electrolytes for energy storage devices such as lithium batteries and supercapacitors.<sup>1,2</sup> As electrolytes, polysiloxanes containing oligo(ethylene oxide) groups have received considerable interest. Such electrolytes have many advantages: they are nontoxic, nonflammable, and biocompatible, as well as having high free volumes, and low glass transition temperatures due to the highly flexible siloxane chains. These properties facilitate ion transport, whereas the oligo(ethylene oxide) moiety provides the ability to complex lithium ions.<sup>3-6</sup>

Organosilicon based electrolytes for energy storage applications for the past several years have been developed.<sup>7-11</sup> Taking advantage of the well-known inverse relationship between viscosity and conductivity,<sup>12,13</sup> we recently prepared liquid electrolytes of low molecular weight and low viscosity which showed increased conductivity in the presence of lithium salts, approaching  $10^{-3}$  S cm<sup>-1</sup> at ambient temperature.<sup>7,14</sup> Moreover, these small molecule, organosilicon-based electrolytes exhibit stable thermal and electrochemical properties, as well as outstanding charge/discharge cycling performance when used in lithium-ion cells and supercapacitors.<sup>9-15</sup> These materials have considerable promise as electrolytes in energy storage devices such as lithium batteries and supercapacitors for transportation, medical, or consumer electronics applications<sup>16</sup>.

Highly conductive trimethylsilyl terminated oligo(ethylene oxide)electrolytes for energy storage applications have been synthesized via efficient trimethylsilylation of oligoethylene glycols and their monomethyl ethers by directly refluxing them with excess trimethylchlorosilane/hexamethyldisilazane, or by treating them with trimethylchlorosilane in the presence of triethylamine. Electrolytes prepared from the silylated compounds doped with LiTFSI have high ionic conductivity at room temperature<sup>17, 18</sup>.

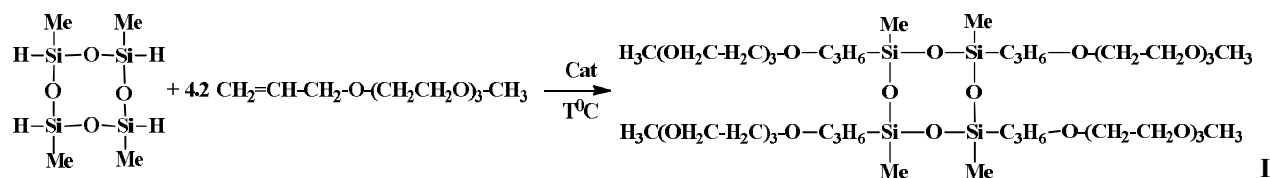
Poly (ethylene oxide) (PEO) based materials are widely considered as promising candidates of polymer hosts in solid-state electrolytes for high energy density secondary lithium batteries. They have several specific advantages such as high safety, easy fabrication, low cost, high energy density, good electrochemical stability, and excellent compatibility with a lithium salt.

According to the work plan, via condensation reactions of allyl bromide with triethyleneglycolmonomethyl ether at 1.5:1 ratio of initial compounds, in the presence of excess potassium hydroxide, in dry toluene solution allyloxytriethyleneglycolmonomethyl ether have been obtained. The reaction proceeds by the following scheme 1:

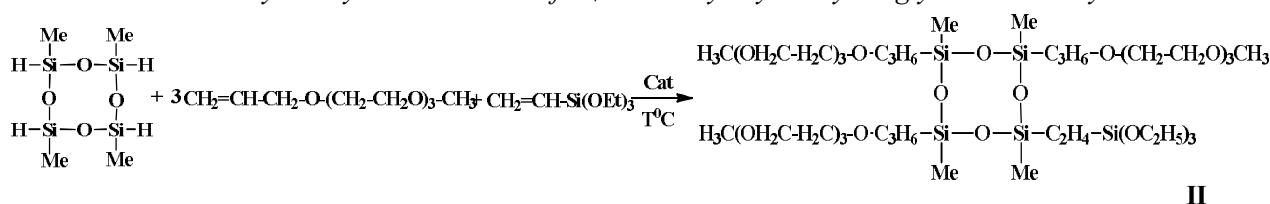


**Scheme 1.** Condensation reactions of allyl bromide with triethyleneglycolmonomethylether

Hydrosilylation reaction of  $D_4^H$  with allyloxytriethyleneglycolmonomethyl ether at 1:4.2 ratios of initial compounds as well as with allyloxytriethyleneglycolmonomethyl ether and vinyltriethoxysilane at 1:3:1 ratios of initial compounds, in dilute 50% solution of dry toluene, in the presence of platinum hydrochloric acid, Karstedt's or Pt/C catalysts. The reaction proceeds actively during 5-10 minutes, after that the reaction mixture was heated up to 70°C. The reaction route was controlled using FTIR spectra, up to disappearance of absorption bands at 2160-2165  $\text{cm}^{-1}$  characteristic for  $\equiv\text{Si-H}$  bonds. The hydrosilylation reaction proceeds according to the following schemes 2 and 3:



**Scheme 2.** Hydrosilylation reaction of  $D_4^H$  with allyloxytriethyleneglycolmonomethylether

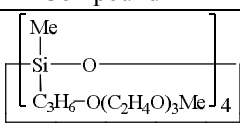
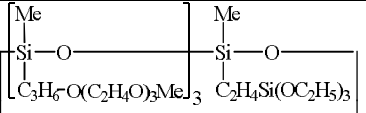


**Scheme 3** Hydrosilylation reaction of  $D_4^H$  with allyloxytriethyleneglycolmonomethylether and vinyltriethoxysilane

Obtained  $D_4^R$  and  $D_4^{R,R'}$  compounds are yellow-type viscous, transparent compounds well soluble in ordinary organic solvents. The structure and composition of compounds were proved via FTIR,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^1\text{H}$ , and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra data. Some properties of obtained compounds are presented in Table 1.

Table 1

Some Physical-chemical characteristics of  $D_4^R$  and  $D_4^{R,R'}$  with triethyleneglycolmonomethylether side groups

#	Compound	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	M	$M_{RD}$
I		1.4456	1.0469	$\frac{1056}{1027}$	$\frac{269.88}{268.78}$
II		1.4459	1.0554	$\frac{1038}{1010}$	$\frac{258.37}{262.20}$

\* In numerator calculated values, – denominator found values.

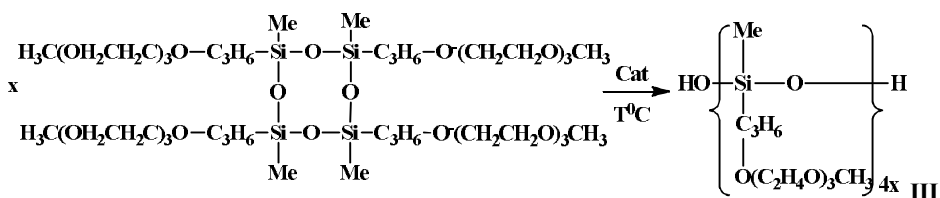
The structure, composition and physical-chemical properties of obtained comb-type polymers will be determined by FTIR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra, DSC, GPC, TGA and wide-angle X-ray analyses.

In the FTIR spectra of compounds II, one can observe absorption bands at 1079  $\text{cm}^{-1}$  characteristic for asymmetric valence oscillation of  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  in cyclotetrasiloxane ring. In the spectra, there are absorption bands at 1257  $\text{cm}^{-1}$  for  $\equiv\text{Si-CH}_3$  bonds, 2869-2923  $\text{cm}^{-1}$  for CH bonds, and 1199  $\text{cm}^{-1}$  characteristic for etheric C-O-C bonds in repeated  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$  ring.

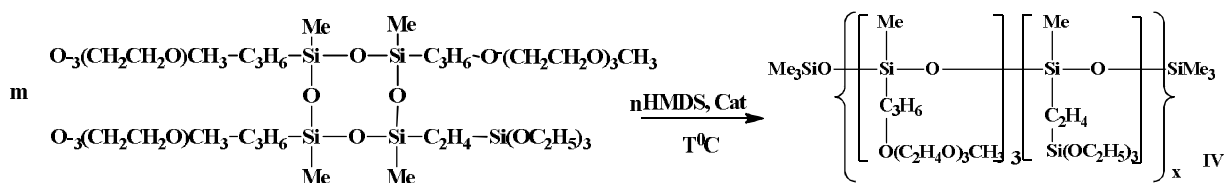
In  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra of compound II the resonance signals with chemical shifts at  $\delta = -19.8, -45 \div -46.0, -56.0,$  and  $-66.6$  ppm, which is in accordance with its chemical structure <sup>19,20</sup>.

In  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of compounds II there were resonance signals with chemical shifts  $\delta = 1.13, 12.64, 22.62, 57.91, 69.43-69.73-69.84, 71.27$  and  $72.72$  ppm characteristic for carbon cores in the groups  $\equiv\text{Si}-\underline{\text{C}}\text{H}_3, \equiv\text{Si}-\underline{\text{C}}\text{H}_2, \equiv\text{Si}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2, \text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3, \text{CH}_3-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}, \text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}$  and  $\equiv\text{Si}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$  accordingly.

According to the workplan by polymerization and co-polymerization reactions of compounds I and II with TA have been studied in the presence of anhydrous dry powder-like potassium hydroxide in 70-80% solution of toluene, in a temperature range 70-80°C. It was shown that polymerization reaction in solution proceed very slowly compared with melt conditions. So, the father polymerization reaction has been studied in melt conditions. We try to use concentrated sulfuric acid, ultrasonic method, but every attempt to obtain high molecular compounds were unsuccessful. Thus, polymerization and co-polymerization reactions proceeds according to the schemes 4 and 5:



**Scheme 4.** Polymerization reactions of 2.4.6.8-tetra(propyl triethyleneglycol monomethyl ether)- 2.4.6.8-tetramthylcyclotetrasiloxane (I) in the presence of catalyst



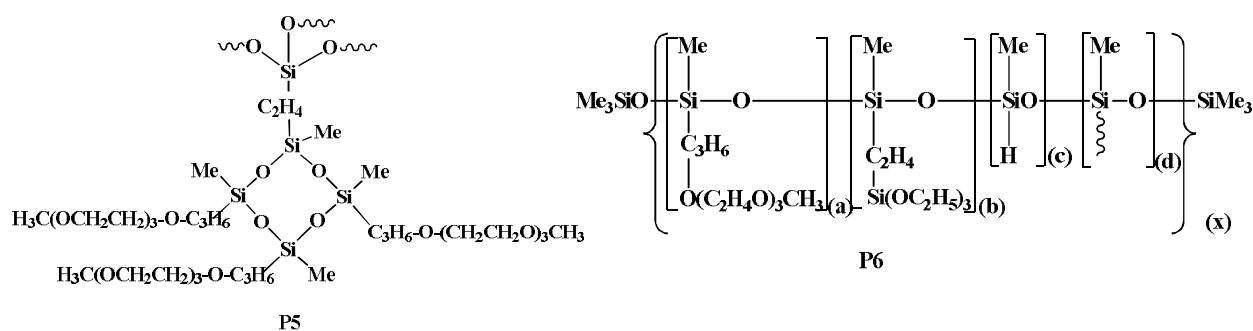
**Scheme 5.** Co-polymerization reactions of 2.4.6.8-tetra(propyltriethyleneglycol monomethyl ether)- 2.4.6.8-tetramthylcyclotetrasiloxane (II) with TA in the presence of catalyst

The obtained oligomers are vitreous transparent liquid with  $\eta_{\text{sp}} = 0.04-0.05$ , well soluble in ordinary organic solvent. The structure and composition of oligomers were determined by FTIR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra.

For Investigation of electro-physical properties of Polymer electrolyte membranes, membranes doped with lithium trifluoromethylsulfonate(triflate)( $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ ): Salt (I)(S1) or lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [ $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}^+$ ]: Salt (II)(S2) have been obtained in several ways.

The investigations of the electric conductivity of polyelectrolytes were obtained membranes on the basis of the polymers of types P5 and P6: There were manufactured 4 different membranes based on two types of Li-salts each of which was used with two concentrations (10 wt % and 20 wt %).

Experiments were conducted to establish the temperature dependence of the membrane's conductivity. The measuring of conductivities was provided in the temperature range 30 – 90°C by the impedance method.



Analysis of these results show, that the temperature dependence of conductivity of membranes essentially is defined essentially both by polymer and Li-salt types and its concentration in these membranes. It must be noted that in the case of salt(I) increasing of concentration of last salt leads to increasing in conductivity. This result is fully expected, but for membranes containing the salt of type II we have the opposite result – the conductivity of a membrane with 10 wt % of salt S2 is higher than that for a membrane with 20 wt % of the same salt. Here we can use the opinion expressed by different investigators about the creation of the ion pairs (tandems) in the membranes containing some ions of Li-salts at relatively high concentrations. The effective masses of these ion pairs are about two times higher in comparison with mono-ions and, consequently, the mobility of the pairs is lower than for mono-ions. It is main reason of decreasing of conductivity of membranes with ion pairs.

Besides of as a reason may be another phenomenon – the ionization in our membranes with salt S2 probably proceeds more intensively than in the case of membranes with salt S1. Therefore in the membranes with salt S2 the formation of ion pairs takes place even at low salt concentrations, which leads to high conductivity in comparison with the membranes containing salt S1. This is the main reason for decreasing of conductivity for membranes with salt S2 at relatively high ion concentration, which promotes the formation of ion pairs, and consequently – the conductivity of these membranes decreases.

**Acknowledgments:** financial support of the Georgian National Science Foundation (Project #MR-21-181.) is gratefully acknowledged.

### References

- [1] Conway B.E.: *Electrochemical Supercapacitors-Science Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum, New York, 1999.
- [2] Xu K.: *Chem. Rev.*, 2004, 104, 4303.
- [3] Spindler R., Shriver D. F.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 3036.
- [4] Morales E., Acosta J. L.: *Electrochim. Acta*, 1999, 45, 1049.
- [5] Nakahara H. and Nutt S.: *J. Power Sources*, 2006, 158, 1386.
- [6] Noda K., Yasuda T. and Nishi Y.: *Electrochim. Acta*, 2004, 50, 243.
- [7] Hooper R., Lyons L. J., Mapes M. K., Schumacher, D., Moline A., West R.: *Macromolecules*, 2001, 34, 931.
- [8] Zhang Z. C., Rossi N. A., Simon A., Olson C., Wang Q., Amine K. and West R.: *Polym. Prepr.*, 2005, 46, 662.
- [9] Lyons L., Morcom K., Schneider Y., Zhang Z. C., Rossi N. A. and West R.: *Polym. Mater.: Sci. Eng.*, 2005, 92, 443.
- [10] Amine K., Wang Q. Z., Vissers D. R., Zhang Z. C., Rossi N. A. and West R.: *Electrochem. Commun.*, 2006, 8, 429.
- [11] Chen Z. H., Wang H. H., Vissers D. R., Zhang L. Z., West R., Lyons L., Amine K.: *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 2210.
- [12] Claes P., Simonis L. and Glibert J.: *Electrochim. Acta*, 1986, 31, 1525.
- [13] Williams M. E., Lyons L., Lon J. W. and Murray R. W.: *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 7584.
- [14] Rossi N. A., Zhang Z. C., Schneider Y., Morcom K., Lyons L., Wang Q. Z., Amine K. and West R.: *Chem. Mater.*, 2006, 18, 1289.

- [15] Tse K.-Y., Zhang L. Z., Baker S. E., Nichols B. M., West R. and Hamers R. J.: *Chem. Mater.*, 2007, 19, 5734.
- [16] Zhang Lingzhi, Zhang Zhengcheng, Harring Scott, Straughan Megan, Butorac Rachel, Chen Zonghai, Lyons Leslie, Amine Khalil, West Robert. Highly conductive trimethylsilyl oligo(ethylene oxide) electrolytes for energy storage applications
- [17] Dong-Gyun Kim, Jimin Shim; Jin Hong Le, Su-Jee Kwon, Ji-Hoon Baik, Jong-Chan Lee: *Polymer*, 2013, 54(21), 5812. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.08.049>
- [18] Noda K., Yasuda T. and Nishi Y.: *Electrochim. Acta*, 2004, 50, 243-246. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.03.047>
- [19] Jian Ming Yu, Dominique Teyssie, Sylvie Boileau.: *Journ. of Polymer Sci.*, 1993, 31, 2373-2381.
- [20] Tatrishvili T., E. Markarashvili, M. Chigvinadze, I. Esartia, J. Aneli, O. Mukbaniani. Hydrosilylation reaction of tetrahydrotetramethylcyclotetrasiloxane with allyl butyrate and vinyltriethoxysilane. Abstracts of Communications 2<sup>nd</sup> International Conference on Organic Chemistry, “Advances in Heterocyclic Chemistry”, Tbilisi, Georgia, 2011 September 25-27, p. 128.

# MODIFICATION OF POLYURETHANES FOR APPLICATIONS IN CARDIAC SURGERY

*Zuzanna Cemka<sup>1</sup>, Paweł Szarlej<sup>1</sup>, Edyta Pilat<sup>1</sup>, Przemysław Gnatowski<sup>1</sup>,  
Maciej Sienkiewicz<sup>1</sup>, Justyna Kucińska-Lipka<sup>1</sup>*

*Authors affiliation: Department of Polymer Technology, Department of Chemistry, Gdansk University of  
Technology, Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdansk, s165852@student.pg.edu.pl*

In this work agar- and borax-based hydrogels with and without addition of poly(vinyl alcohol) (PVA) at different concentrations were synthesized. They were used to modify the surface of polyurethane films, which can be potentially applied to produce cardiac implants. Natural polymers such as agar provide good biocompatibility. In turn, PVA has good mechanical properties. The combination of PVA and agar was intended to give the hydrogels simultaneous biocompatibility and appropriate mechanical properties. Polyurethane films were modified by immersion in PVA solution and combined with synthesized hydrogels. At first hydrogels were modified by the same amount of acetylsalicylic acid (ASA) which exhibits antithrombotic properties. The effect of modification by ASA on properties of hydrogels was analyzed. Physical and chemical properties of hydrogels were measured with special focus on crosslinking density ( $\rho_c$ ) and water content (H). Swelling kinetics were analyzed to calculate swelling equilibrium ( $W_{eq}$ ) and swelling constant (K) by using second order kinetics equation. Synthesis of ASA – modified hydrogels were successful.

## **Introduction**

Due to their mechanical properties, hydrogels are used in multiple biomedical applications. In the recent years, significant focus has been placed on their ability to immobilize cells, proteins or drugs, with the possibility of later controlled release. Hydrogels are also often used as carriers, which may deliver appropriate active substance to the intended locations in a controlled way. Hydrogels used in biomedical applications may be divided into two groups – natural and synthetic. When compared to the natural ones, synthetic hydrogels allow better control and repeatability of their physical and chemical properties, since the process may take place in laboratory under strictly controlled parameters. However, the biocompatibility of hydrogels and their potential cell interactions must be taken into account [1]. Surface modification of the designed implants is often necessary in the process of connection with the hydrogel active layers. Our research is focused on polyurethane films, which may find applications in cardiological implants.

Many methods of polyurethane surface modification exist. It's usually performed by radical polymerization of monomers, chemical modifications, silanization or immobilization of biological particles. Many of the modifications described in the literature are concerned with altering the properties of polymer surface while preserving the mechanical properties of the base material. This effect can be obtained by covering the material with another polymer, or by placing biologically active compounds, which may inhibit the blood clot formation. Examples of such compound include aspirin (ASA) and heparin, which demonstrate significant antithrombotic properties. It must be noted though, that their biologically active layers are subject to fast degradation [2].

## **Materials and methods**

Hydrogel samples were synthesized under reflux at temperature ranging from 98 to 100°C. 100 g of each sample was prepared. The detailed composition of the samples is presented in Table 1. At first, agar, PVA and sodium tetraborate were added to water and heated until completely dissolved. Then, appropriate amount of ASA was added to 50 g of each solution. The mixtures were then poured onto glass dishes and left until hardened. Samples were left in the freezer for 3 days. Remaining water was drained.



Table 1

**Substrate ratios of ASA-modified hydrogels**

Sample	Water [%]	Agar [%]	PVA [%]	Sodium tetraborate [%]	ASA [%]
0A	49,2	0,8	-	-	0,4
1A	49,2	0,8	-	0,8	0,4
2A	49,4	0,6	0,2	0,8	0,4
3A	49,6	0,4	0,4	0,8	0,4
4A	49,8	0,2	0,6	0,8	0,4

Analysis of the swelling kinetics was conducted in the following time intervals: 5 min, 15 min, 30 min, 45 min, 1h, 1h 15 min, 1h 30 min, 1h 45 min, 2 h, 2h 30 min and 3h. Swelling properties were calculated according to the (1) equation. Second order kinetics equations were used to determine the swelling kinetics and the equilibrium swelling (2) (3) [3].

$$W = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$K = \frac{1}{b \cdot W_{eq}^2} \quad (2)$$

$$\frac{t}{W} = \frac{1}{K \cdot W_{eq}^2} + \frac{t}{W_{eq}} \quad (3)$$

In order to compute the cross-link density, it was necessary to estimate the mean molecular mass ( $M_c$ ) between the nodes of the network. This mass was determined in accordance with the Flory- Rehner theory (4). Later, the equation (5) was applied [4].

$$M_c = \frac{d_p v_s (v_{2,s}^{\frac{1}{3}} - v_{2,s} / 2)}{\ln(1 - v_{2,s}) + v_{2,s} + \chi v_{2,s}^2} \quad (4)$$

$$\rho_c = \frac{d_p}{M_c} \quad (5)$$

To determine the water content (H) of the hydrogels, three samples of each hydrogel were prepared. Their initial mass was measured. Then, the samples were subject to drying for 72h in room temperature. The final mass was measured. Water content was calculated by applying the following equation (6).

$$H = \frac{|m_2 - m_1|}{m_1} \times 100\% \quad (6)$$

**Results**

The most rapid increase in swelling behavior was observed for samples 0A, 3A and 2A. Samples modified by addition of ASA demonstrated slower swelling. Introduction of ASA may hence reduce the water absorption of the hydrogels. The shape of curves in Fig.1 may be also affected by the structure of the samples. Lower cross-link levels lead to better water penetration. Sample 4A was the most difficult to analyze, since they degraded the fastest, as a result of high PVA content, which leads to increased hygroscopicity. Thus, swelling curve for 4A sample was not attached in Fig.1. Swelling kinetic parameters ( $K$ ,  $W_{eq}$ ) for all analyzed samples were presented in Table 1.

Table 1

**Derived K constants and equilibrium swelling values of the analyzed hydrogels.**

Sample	0A	1A	2A	3A	4A
K[1/%*min]	1,88*10 <sup>-3</sup>	0,58*10 <sup>-3</sup>	0,18*10 <sup>-3</sup>	4,04*10 <sup>-3</sup>	-
W <sub>eq</sub> [%]	227,32	452,24	443,47	300,36	-

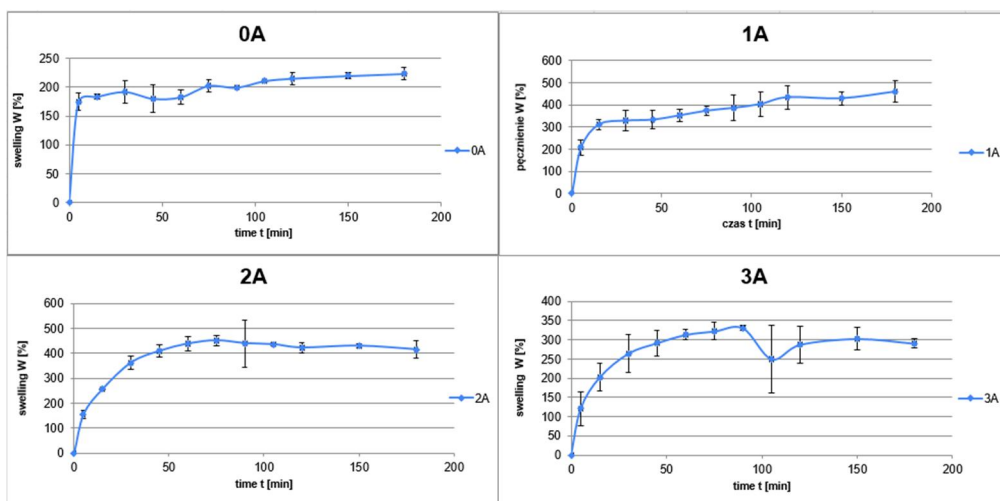


Fig. 1. Relation between swelling and time.

Comparing the reference sample 0A (with no sodium tetraborate) to the sample 1A (contains sodium tetraborate), it can be concluded that the addition of borax increases the value of the equilibrium swelling ( $W_{eq}$ ) by about 215%. On the contrary, the increasing content of PVA in hydrogels 2A and 3A causes a slight decrease in the  $W_{eq}$  values and prolongs the time it takes for the hydrogel samples to reach equilibrium with the swelling medium. This property may allow the prolonged absorption of body fluids at the site of application of the implant coated with the hydrogel. Additionally, it may also enable a longer sustained release of the anticoagulant substance at the application site.

Table 2

**Density, Mc, Kappa-coefficient and cross-link density results of the hydrogels modified with ASA**

Sample	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	Mc [g/mol]	Kappa	Cross – link density [mol/cm <sup>3</sup> ]
0A	1427,17	132,11	-0,6213	10,80
1A	912,37	221,05	-0,56783	4,13
2A	998,37	161,43	-0,58649	6,18
3A	978,07	48,29	-0,67879	20,25
4A	1012,80	3,47	-1,69834	291,42

The water content stayed within  $67,17 \pm 2,14\%$  –  $97,07 \pm 0,74\%$  range. As depicted in Fig. 2, the highest water content was exhibited by the sample 4 ( $97,07 \pm 0,74\%$ ), which was also characterized by the biggest addition of PVA – 1.2g. This polymer is characterized by high hydrophilic properties, hence each sample with PVA content demonstrated high water content. The PVA content thus affected the hygroscopicity of the analyzed samples.

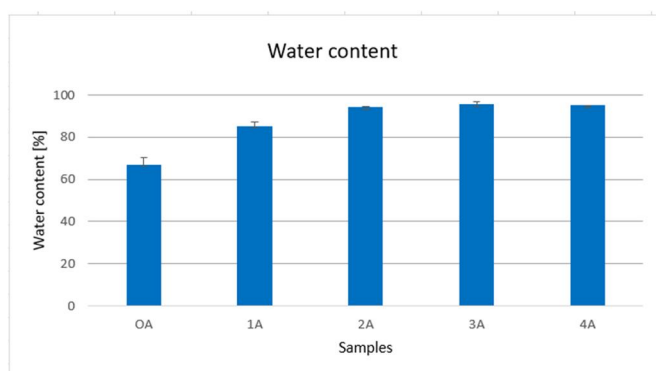


Fig. 2. Water content of the hydrogel samples

## Discussion

We have successfully synthesized hydrogel samples, which contained simultaneously both the PVA and the agar base. The study may be considered innovative since we have found no examples of the drug-releasing, agar- and PVA-based hydrogels in the literature. Analysis of the water content showed that the presence of PVA led to increases in the water content levels. The highest water content has been observed in the sample number 3A. Due to hygroscopic properties of PVA, its addition significantly affects the properties of resultant hydrogel. Due to the analysis of swelling kinetics it was possible to determine the time after which hydrogels reached the equilibrium state. Furthermore, the swelling properties are affected by the cross-linking of the samples. Increased cross-link density resulted in diminished swelling, since the interference of the solvent was reduced. It could explain the inhibited swelling of the samples modified by addition of ASA. Application of the second order kinetics equation wasn't feasible for the sample 4A. To improve the accuracy of the results, a different swelling kinetic mathematical model for K constant calculation should be applied. It may make reactions with solvents more difficult and diminish the interference of other substances with the hydrogel structure. PVA increased the cross-link density, thus reducing the swelling levels.

## Conclusions

Natural – based hydrogels can be a great material for potential application in medical, especially cardiac implants. Due to their natural origin, they show high biocompatibility, hemocompatibility and nontoxicity. Presented agar and PVA based hydrogels crosslinked with sodium tetraborate and modified with ASA shows promising physical and swelling properties to be used as a bioactive, antithrombotic layer covering cardiac implants.

Sample 2A seems to be the most suitable for the intended application, since it demonstrates the best properties in terms of equilibrium swelling. It shows slightly decreased value of  $W_{eq}$  compared to 1A sample, but it also demonstrates more appropriate K value, resulting in prolonged swelling medium absorption. This hydrogel in combination with a polyurethane could be potentially used in cardiac surgery. This hydrogel is highly hydrophilic, which is desirable for hydrogels used in this field of medicine.

"Financial support of these studies from Gdańsk University of Technology by the DEC – 5/Radium/2021 grant under the Radium Learning Through Research Programs – ‘Excellence Initiative – Research University’ program is gratefully acknowledged."

## References:

- [1] Hunt J. A., Chen R., van Veen T., and Bryan N.L.: *J Mater Chem B*, 2014, 2, 5319. doi: 10.1039/C4TB00775A.
- [2] Aksoy A. E., Hasirci V., and Hasirci N.: *Macromol. Symp.*, Aug. 2008, 269 (1), 145. doi: 10.1002/masy.200850918.
- [3] Katime I. et al.: *Mater. Sci. Appl.*, 2010, 01.
- [4] Bukhari S. M. H. et al.: *Int. J. Polym. Sci.*, 2015.

# FLEXIBLE SANDWICH STRUCTURAL STRAIN SENSOR BASED ON SILVER NANOWIRES

***Joanna Chudzik<sup>1</sup>, Dariusz M. Bieliński<sup>1</sup>, Grzegorz Celichowski<sup>2</sup>,  
Yuriy Demchuk<sup>3</sup>, Michael Bratychak<sup>3</sup> and Olena Astakhova<sup>3</sup>***

*e-mail: joanna.chudzik@dokt.p.lodz.pl*

<sup>1</sup> *Lodz University of Technology, Institute of Polymer & Dye Technology, Żeromskiego 116,  
90-924, Lodz, Poland*

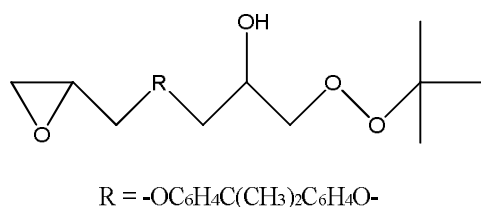
<sup>2</sup> *University of Lodz, Department of Materials Technology and Chemistry,  
Tamka 12, 91-403, Lodz, Poland*

<sup>3</sup> *Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing, Institute of Chemistry and Chemical  
Technologies, Lviv Polytechnic National University, 12 Bandery Street, 79013 Lviv, Ukraine*

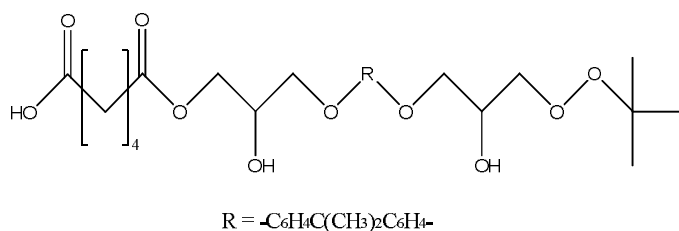
Polymer composites based on silver nanowires (AgNW), due to their unique properties (including optical and conductive), are currently very popular. Nevertheless, AgNW nanocomposites based on basic rubbers (such as styrene-butadiene rubber, or SBR, acrylonitrile-butadiene rubber, or NBR, or carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber, or XNBR) are not in the focus of scientists. The work carried out under this topic focuses on the creation of both layered and bulk composites of silver nanowires in order to use them as a conductive medium or mechanical stress sensors. The work includes both the development of composites and the modification of rubbers (used as a substrate) and latex (used as protection of AgNW).

Two resins were used to modify rubbers: monoperoxy derivative of diglycidyl ether Bisphenol A (PO) and carboxylated peroxy derivative of diglycidyl ether Bisphenol A (CPO), as well as two polymers: polyvinylpyrrolidone (PVP) and polydopamine (PDA). Each of these modifications was aimed at improving the adhesion of silver nanowires to the polymer matrix and changing the mechanical properties of the matrix (for future applications). Both of these goals have been achieved.

Latexes (XSBR, NBR, XNBR) were modified with layered aluminosilicates (talc, mica, kaolin, chalk and montmorillonite) in order to "shorten" and thicken them, so that they could be applied with more methods than the two most suitable for pure latex (which are pouring and spraying). From among the mixtures obtained this way, the ones with a lower degree of filling are used for the application of the Meyer bar method, and those with a high degree of filling – by the screen-printing method. Both unmodified and modified latexes have properties that protect the finished sensor. However, they differ in their mechanical properties, consistency, and the microstructure of the coating.



*Fig. 1. Monoperoxy derivative of diglycidyl ether Bisphenol A (PO)*



*Fig. 2. Carboxylated peroxy derivative of diglycidyl ether Bisphenol A (CPO)*

# NATURAL RUBBER LATEX BALLOONS – BIOBASED PRODUCTS STRUGGLING ENVIRONMENTAL POLICIES AND CUSTOMER CHOICES

***Anna Sitko, Maciej Sienkiewicz, Justyna Kucińska-Lipka, Jacek Kędzia, Katarzyna Hrycyk**  
Gdansk University of Technology, Chemical Faculty, Polymer Technology Department, 80-952 Gdańsk,  
Poland, anna.sitko@pg.edu.pl*

Natural rubber latex is bio based polymer poly cis-isoprene, synthesized in rubber trees and collected in form of sap of the tree. For balloon production, rubber latex from *Hevea brasiliensis* latex tree is used. Plantations of that trees are located mainly in countries of South-East Asia, Indonesia, Brazil, Guatemala and Cameroun. Latex trees are ready to be used as source of latex after seven years of growing. The process of latex souring is called tapping – the bark of a tree is cut and dripping latex is collected in bowls – approximately half liter of latex is obtained from each tree, however the tree is cut again three days later. Filed latex contains about 40% of rubber material, and for further use is concentrated into 60% of rubber in concentration factories, in centrifugation process. Latex as natural product is vulnerable to bacterial contamination, thus needs protection against it. For this purpose ammonia is widely used and depending on its concentration there can be low ammonia grade (LA) or high ammonia grade (HA) of latex concentrate [1, 2]. Properties of latex and testing methods are regulated by ISO 2004, collected in Table 1.

*Table 1*

**Natural rubber latex concentrate properties according  
to ISO 2004 requirements.**

Property	Test method	Centrifuged latex	
		HA latex	LA latex
Total solids content	ISO 124	61.5% min.	61.5% min.
Dry rubber content	ISO 126	60.0% min.	60.0% min.
Non-rubber solids	–	2.00% max.	2.00% max.
Alkalinity (as NH <sub>3</sub> )	ISO 125	0.6% min.	0.29% max.
MST	ISO 35	650 s. min.	650 s. min.
Coagulum content	ISO 706	0.05% max.	0.05% max.
Copper content	ISO 8053	8 ppm max.	8 ppm max.
Manganese content	ISO 7780	8 ppm max.	8 ppm max.
Sludge content	ISO 2005	0.10% max.	0.10% max.
Volatile fatty acid number	ISO 506	0.20 max.	0.20 max.
KOH number	ISO 127	1.0 max.	1.0 max.
Colour	Visual inspection	No pronounced blue or grey	
Odour (after neutralisation)	–	No pronounced odour of putrefaction	

From origin counties latex is is transported in flexibags of 21 tons, packed in containers. As the transport takes couple of weeks and latex properties are changing during time, each delivery is tested before reception of latex. The quality of this basic raw material and specific properties are very important in further production process.

Raw latex is not suitable for production, as it does not have required flexibility, resistance and tensile properties. For balloon production latex needs to be pre-vulcanised, what means special composition of chemicals needs to be added to make cross-linking between free chains into network. This process and composition of vulcanising agent is strictly confidential know-how of each company. Mostly common used prevulcanisation systems is Sulphur prevulcanisation with used of accelerators from group of Dithiocarbamates, Thiurams, Thiazoles and Zinc Oxide as activators. Use of specific prevulcanization systems ensures that latex do not lose its colloidal stability during processing and that final product obtains requires mechanical and physical properties, as well as functional properties. In this case, the latex properties are determined in tensile properties as Modulus 700, elongation at break and tensile strength [1,3].

Latex balloons are produced in dipping process, which might be conducted as batch dipping process or chain dipping process. At first stage balloon formers (plastic moulds) are dipped in coagulant solution, consisting mainly of water, calcium nitrate and talc. Coagulant creates thin layer on the former, which is then dipped in liquid latex. Calcium ions from coagulant influence liquid latex colloidal stability causing gelling of latex, which forms thin latex film covering balloon form. Talc in coagulant prevents from sticking of the film to the former and in the end enables removal of ready balloons from the forms in the last production stage.

Next step is leaching of latex film with water. In this step residue of chemicals from latex and coagulant are leached out, as well as proteins, naturally occurring in latex. This step is called also wet gel leaching.

After leaching in water, balloons are dipped in anti-tack agent, which prevents balloons sticking from outside. For this purpose or composites of soaps are used or dispersions of powders. Then at the edge of necks beads (lips) are formed by rolling brushes. Bead enables good grip and inflation of a balloon.

Finally formers with latex film go for about 1 hour into drying oven, where temperature gradually increase to approx. 90°C. Latex film needs to be finally cured and dried, as it contains about 60% of water. After passing the oven, balloons are stripped, manually or automatically, with use of compressed air. Water stripping is also used by some producers. After this stage balloons still are slightly humid and require final drying in tumble dryers. After 24 hours of resting balloons are ready to be packed.

Balloons are classified as toys, what means they need to comply with Toy Safety Directive 2009/48/EC [4] and harmonized standards of EN 71 series Safety of Toys. and REACH regulation. Additionally different member states have own local requirements, which must be met when balloons sold in that countries. Selection of raw materials and all chemicals added to latex, as well as proper establishing of production process is very important, as ensures safety of ready product.

The production and distribution of latex balloons, as well as other natural latex products, is expected to be limited in the coming years due to environmental impact requirements for latex waste. Latex balloons have already been included in the scope of Directive (EU) 2019/904 of the European Parliament and of the Council on reducing the environmental impact of certain plastic products [5]. Market trends are moving towards a pro-environmental direction and the action of the European Union and individual Member States towards tightening regulations and increasing producer responsibility. Additionally environmentally friendly products are more often chosen by consumers and end users. Although latex balloon manufacturers emphasize the natural plant origin and refer to 90% of relative biodegradation of latex balloons within 2 years as a result of studies based on the standard “EN ISO 17566 – Determination of the ultimate aerobic biodegradability in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of

carbon dioxide evolved”, this remain challenge for the industry [6]. The producers are looking for solutions, which could shorten the biodegradation period of latex balloons in specific conditions, which is long term research and development process. In the meantime, until more environmental friendly products can be introduced, currently taken actions are focused on consumer awareness leading to proper and responsible balloon waste disposal.

**References:**

- [1] Hill D.M.: The Science and Technology of Latex Dipping, Smithers Rapra, 2018.
- [2] ISO 2004:2010 – Natural rubber latex concentrate – Centrifuged or creamed, ammonia-preserved types – Specifications.
- [3] Joseph A.M., George B., Mdhusoodanan K.N., Alex R.: Rubber Science, 2015, 28(1), 82-121.
- [4] Directive 2009/48/EC of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009 on the safety of toy.
- [5] Directive (EU) 2019/904 of the European Parliament and of the Council on reducing the environmental impact of certain plastic products.
- [6] EN ISO 17566 – Determination of the ultimate aerobic biodegradability in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide evolved.

# SYNTHESIS OF AABB-POLYDEPSIPEPTIDES ON THE BASIS OF O,O'-DIACYL-BIS-GLYCOLIC ACIDS VIA PI POLYCONDENSATION

*Lasha Khitsishvili and Natia Ochkhikidze*

*Agricultural University of Georgia, 13 km. David Aghmashenebeli Alley, Tbilisi 0131, Georgia  
n.ochkhikidze@agruni.edu.ge*

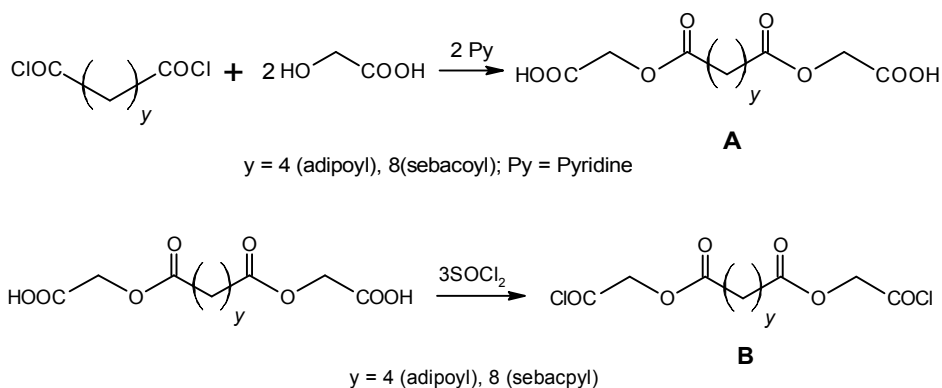
**Introduction.** Depsipeptides are an interesting class of biomaterials due to their structural diversity and the broad spectrum of biological activities, such as antiviral, antimicrobial, antitumor, and anti-inflammatory actions.<sup>[1]</sup> They are commonly found in a variety of marine organisms, fungi and bacteria.<sup>[2]</sup> Among the depsipeptide-based systems, there is tremendous interest towards polydepsipeptides (PDPs), which are copolymers of  $\alpha$ -amino and  $\alpha$ -hydroxy carboxylic acids with neighboring monomers linked either by an amide or an ester bond. Due to the structural similarity of PDPs with poly( $\alpha$ -hydroxy acid)s and poly( $\alpha$ -amino acid)s, they combine some features of these two important classes of heterochain polymers. They are known to be non-toxic and degradable, both in vitro and in vivo. Degradation of PDPs leads to the release of  $\alpha$ -hydroxy acids and  $\alpha$ -amino acids, which are normal products of metabolism.<sup>[3]</sup> Polydepsipeptides are interesting materials for a number of biomedical and pharmaceutical applications, such as controlled drug delivery, tissue engineering and medical implants.<sup>[4]</sup>

Initially, AB-type PDPs were synthesized *via* solution polycondensation of activated linear depsipeptides (di-, tri- or higher depsipeptides).<sup>[5]</sup> This multi-step synthetic approach is quite complex, correspondingly expensive and inadequate for large scale preparation of high molecular weight polymers.

Taking into account the limitations of the said ways of the poly(depsipeptide) synthesis we have developed a new approach to this class of PEAs that leads to AABB-type PDPs free of limitations of AB-PDPs. We synthesis of AABB-PDPs obtained via step-growth polymerization on the way solution active polycondensation<sup>[6]</sup> and interfacial polycondensation.

**Experimental.** Materials: All reagents were purchased from Sigma-Aldrich Corp.

*Monomer synthesis:* The synthesis of key bis-electrophilic monomers comprises two stages: (A) the synthesis of intermediate diester-diacids and transformation of them into corresponding (B) dichlorides. Dichlorides of O,O'-adipoyl-bis-(glycolic acid) (B,  $y=4$ , Refractive index  $n_{20D} = 1,478$ ) and O,O'-sebacoyl-bis-(glycolic acid) (B,  $y=8$ , m.p. 29-32 °C) were obtained by corresponding diester-diacids A with thionyl chloride. Intermediate diester-diacids (A) were synthesized by interaction of adipoyl chloride (A,  $y=4$ , m.p. 98-100 °C) and sebacoyl chloride (A,  $y=8$ , m.p. 121-123 °C) with glycolic acid in ethyl acetate in the presence of Py.

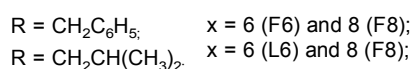
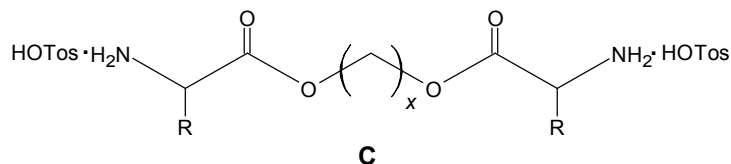




The new monomers **B** contain 2 hydrolysable ester bonds per molecule that are incorporated into the polymeric backbones at the subsequent stage of AABB-PDPs synthesis.

### Bis-nucleophilic Monomers

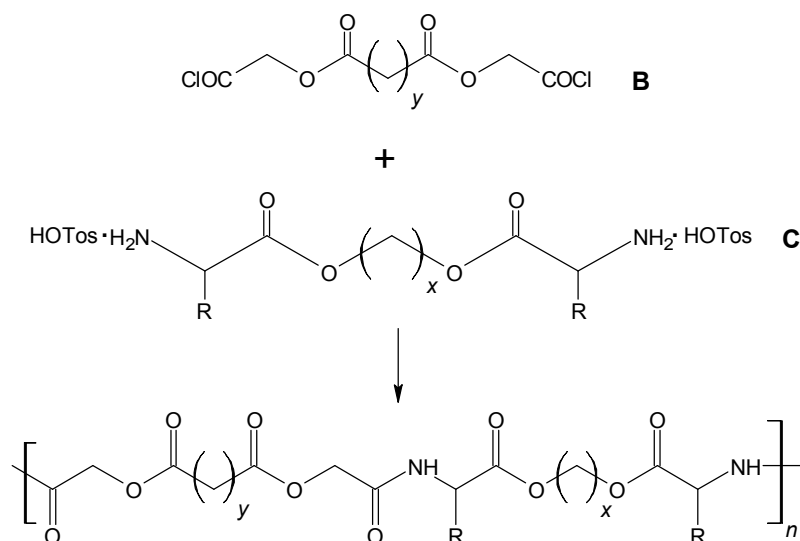
The bis-nucleophilic (diamine) monomers used in the present study for synthesizing AA-BB PDPs. Diamine monomers such as bis-toluenesulfonic acid salts of bis-( $\alpha$ -amino acid)- $\alpha,\omega$ -alkylene diesters (TDADEs) were synthesized as described previously. [7]



The bis-nucleophiles **III** containing 2 ester bonds per molecule are key monomers for incorporating of biodegradable (hydrolysable) sites into the polymeric backbones of PEAs. [7]

### Polymer synthesis:

The goal AABB-PDPs synthesis by Interfacial Polycondensation (IP) of equimolar quantities of monomers **B** and **C** in a two phase system methylenechloride/water at *r.t.* according. The main advantage of this method consists of simplicity and a high rate of the reaction. The general scheme of the synthesis of AABB-PDPs via interfacial polycondensation is outlined in Scheme.



PDPs were separated from the reaction solutions by precipitation in water. The PDPs were obtained almost in quantitative yields (95–96%) and with rather high molecular weights (Mw ranged within 35.8 – 66.5 kDa) and narrow dispersities (*D* ranged within 1.31 – 1,62). and showed good film-forming properties.

It has to be noted that the orientation of  $\alpha$ -amino acids in AABB-PDPs is adirectional (non-conventional head-to-head as is shown by arrows in fig. above) whereas in AB-PDPs this orientation is directional (conventional head-to-tail). This, along with a high concentration of ester bonds in macromolecules, is expected to impart lower immunogenicity to AABB-PDPs as compared with AB-PDPs. The AABB-PDPs contain four ester bonds per elemental units (See formula above) as compared with PEAs [4] on the basis of monomers III that contain only two

ester bonds per units. Hence, it is expected AABB-PDPs will have higher biodegradation rates as compared with PEAs.

Detailed study of material properties of the new polymer as well as the syntheses of functional PDPs are in progress now.

**Conclusions.** Biodegradable polymers were obtained on the basis of activated dichlorides of O,O'-diacyl-bis-glycolic acids are characterized high-molecular-weight (Mw within 31.2 – 86.6 kDa).

Dichlorides monomers were synthesized for the first time, which are interesting materials for the synthesis of various biodegradable AABB-PDPs. The main advantage of interfacial polycondensation consists of simplicity and a high rate of the reaction.

The new representatives of amino acid based biodegradable polymers – AABB-PDPs are expected that will show low immunogenicity due to adirectional orientation of  $\alpha$ -amino acids and a high concentration of ester bonds in macromolecules. This latter can provide with enhanced biodegradation rates of AABB-PDPs that are of interest for numerous biomedical applications.

**Acknowledgments:** The authors thank Professors: R. Katsarava and G. Titvinidze for support and for the NMR study (Agricultural University of Georgia).

#### References:

- [1] Stawikowski, M.; Cudic, P. Depsipeptide Synthesis. *Methods Mol. Biol.* 2007, 386, 321–339.
- [2] Hamada, Y.; Shioiri, T. Recent Progress of the Synthetic Studies of Biologically Active Marine Cyclic Peptides and Depsipeptides, *Chem. Rev.* 2005, 105 (12), 4441-4482.
- [3] Feng, Y.; Lu, J.; Behl, M.; Lendlein, A. Progress in Depsipeptide-Based Biomaterials. *Macromol. Biosci.*, 2010, 10 (9), 1008–1021.
- [4] Feng, Y.; Guo, J. Biodegradable Polydepsipeptides. *Int. J. Mol. Sci.*, 2009, 10 (2), 589-615.
- [5] Stewart, F.H.-C. Synthesis of polydepsipeptides with regularly repeating unit sequences. *Aust. J. Chem.*, 1969, 22 (6), 1291-1298.
- [6] Ochkhikidze N., Titvinidze G., Gverdsiteli M., Otinashvili G., Tugushi D., Katsarava R. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry.* 2020, VOL. 57, NO. 12, 854–864
- [7] (a) Arabuli N., Tsitlanadze G., Edilashvili L., Kharadze D., Gogvadze Ts., Beridze V., Gomurashvili Z., Katsarava R., *Makromol. Chem. Phys.*, 1994, 195, 2279.  
(b) Katsarava R., Arabuli N., Beridze V., Kharadze D.P., Chu C.C., Won C.Y., *J. Polym.Sci.:Part A: Polym. Chem.*, 1999, 37(1): 391. (c) Gomurashvili Z., Katsarava R., Kricheldorf H.R., *J. Macromol.Sci.-Pure and Appl. Chem.* 2000, 37, 215.

# BIO-POLYURETHANES OBTAINED WITH THE USE OF MODIFIED EPOXIDIZED SOYBEAN OIL – SYNTHESIS AND SELECTED PROPERTIES

***Ewa Głowińska, Michalina Machniak, Paulina Parcheta-Szwindowska,  
Marcin Włoch, Joanna Niesiobędzka, Janusz Datta***

*Authors affiliation: Department of the Polymers Technology, Chemistry Faculty, Gdansk University of Technology, Narutowicza St. 11/12, 80-233 Gdansk (ewa.glowinska@pg.edu.pl)*

This work involves bio-polyurethanes (bio-PU) obtained with the use of modified epoxidized soybean oil and their selected properties. Bio-polyurethanes were synthesized with the use of three types of bio-monomers (bio-based polyester polyols, modified epoxidized soybean oil and bio-glycols) and petrochemical diisocyanate (hexamethylene diisocyanate). PU materials were synthesized at four NCO/OH molar ratios: 0.9, 0.95, 1.0, and 1.05. Effect of NCO/OH molar ratio on the chemical structure, thermal and mechanical properties of bio-polyurethanes was studied.

## **Introduction**

Over the years a huge interest in the synthesis of polymers from monomers of natural origin is observed. Bioplastics are defined as bioplastics which are bio-based origin or biodegradable materials, or materials with both properties. Polyurethanes belong to polymer which can be synthesized with the use of bio-based monomers, usually bio-based polyols and chain extender. Polyurethanes are used in many industrial applications and are becoming an equivalent for many other construction materials. The properties of polyurethanes strongly depend on substrates used for their synthesis, monomers' molar ratio, or processing methods. All mentioned variables influence also on the thermal stability and aging of polyurethanes.

In the literature, there are a lot of research work related to application of modified vegetable oils in the synthesis of polymers, including polyurethanes. Prior use, vegetable oils have to be modified by incorporation to their structure functional groups e.g. hydroxyl or amine. There are few methods of modification such: epoxidation and ring opening by hydroxylation, ozonolysis, thiol-ene coupling. As was mentioned above, vegetable oils are often used for production of polyols, especially derived from soy, palm, sunflower, avocado or coconut. Soybean oil is an abundant renewable resource, which is inexpensive and readily available; it possesses attractive properties that allow for converting it to polyols that are used to produce polyurethanes (PU) and useful polyester semiproducts [1, 2].

The aim of this work was to study the effect of NCO/OH molar ratio on the chemical structure, thermal and mechanical properties of novel bio-polyurethanes obtained with the use of modified by hydroxylation epoxidized soybean oil.

## **Materials and methods**

Bio-polyurethanes were obtained by one shot method. Firstly polyols (partially hydroxylated epoxidized soybean oil and commercial bio-based polyester polyol) and bio-based glycol (1,3-biopropenediol) were dried and degassed. Polyols mixture contain 75 wt.% of commercial bio-based polyester polyols (Priplast 3238, Croda) and 25 wt.% partially hydroxylated epoxidized soybean oil (obtained at Department of Polymers Technology, GUT). As an isocyanate component 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI, Vencorex) was used. Next, proper amount of each component was pour to the plastic cup, intensively mixed and moved into steel mold. Reaction was catalyzed by dibutyltin dilaurate (DBTDL, Sigma Aldrich). After molding, bio-

polyurethanes were cured at 100 °C for 24 h in a laboratory oven to obtain fully reacted materials. Below, in the Table 1, samples symbols and composition were presented.

Table 1

**Composition of the samples.**

Sample symbol	Diisocyanate, g	Polyol 1, g	Polyol 2, g	Chain extender, g	HS, %
<b>0,9P</b>	10,26	8,04	24,13	2,56	28,5
<b>0,95P</b>	10,29	8,07	24,21	2,43	28,3
<b>1,0P</b>	10,32	8,09	24,27	2,32	28
<b>1,05P</b>	10,35	8,11	24,33	2,21	27,9

Polyol 1 – partially hydroxylated epoxidized soybean oil; Polyol 2 – bio-based polyester polyol; HS – content of hard segments

Chemical structure of bio-polyurethane materials was carried out by FTIR spectroscopy. Nicolet 8700 spectrophotometer (Thermo Electron Corporation, Waltham, MA, USA) equipped with Specac Heated Golden Gate, single reflection diamond ATR accessory was used. Each spectrum was registered at room temperature for the standard wavenumbers ranging from 500 to 4500  $\text{cm}^{-1}$  at 4  $\text{cm}^{-1}$  nominal resolution.

Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out using a Perkin Elmer instrument as NETZSCH TG 209 F1 Libra (NETZSCH). The measurements were performed under nitrogen atmosphere, at a heating rate of 10 K/min, and temperature range from 35 to 800 °C.

The tensile test was performed by using a Zwick Roell tensile-testing machine (Zwick Roell Group), in accordance with the EN ISO 527-1:1996 and EN ISO 527-2:1996 standards. The dumbbell-shaped samples of standard dimensions were tested. The original gauge length ( $l_0$ ) was equaled 25 mm. The measurements were performed at a rate of 100 mm/min. Measurements were taken at room temperature. Tensile strength  $TS_b$  and elongation at break  $\varepsilon_b$  were determined.

Hardness (H) was measured by using a Shore D durometer (Zwick Roell Group), and according to the PN-EN ISO 868:2005 standard. 10 measurements were taken per sample.

## Results

The FTIR spectroscopy confirm the presence of urethane group and therefore the fully reaction between hydroxyl and isocyanate groups. In general, at the spectra of bio-polyurethanes (Fig. 1.) were identified vibration derived from  $-\text{NH}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{O}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CH}$ ,  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$  groups. Characteristic bands related to the stretching vibrations of NH groups are registered at 3300  $\text{cm}^{-1}$ . In the range of the stretching vibrations occurrence of CN bands are visible also the NH bending vibrations at the wavenumber ca. 1500  $\text{cm}^{-1}$ . The band corresponded to the stretching vibrations of carbonyl groups ( $\text{C}=\text{O}$ ) presented in the urethane bond of bio-polyurethanes was observed as a multipeak vibration [3]. Insignificant differences in the chemical structure of bio-polyurethanes can be noticed.

Thermogravimetry was performed to analyzed thermal stability of obtained materials and determined the temperature of the beginning of the degradation ( $T_{5\%}$ ). In Fig.2. the DTG curve for the sample coded 1,0P was presented. Based on this Figure, it can be observed that thermal degradation occurred in two main steps (two separate peaks). At the first step, decomposition of hard segments was registered. The second step was assigned soft segments. In general the beginning of the thermal decomposition was noted ca. 299 °C, while 50% of the loss weight ca. 416 °C.

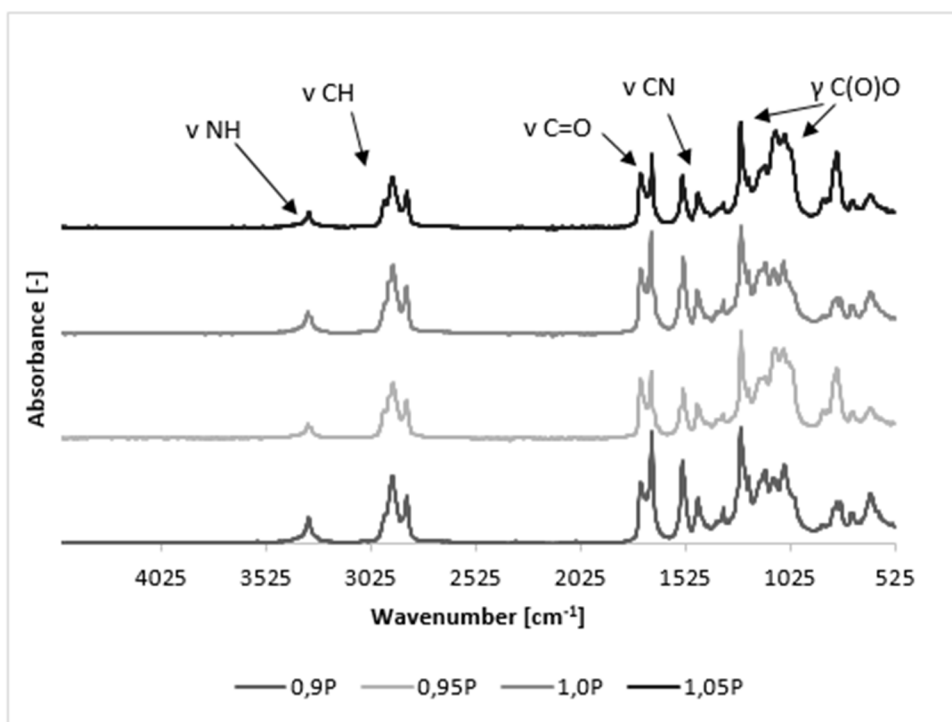


Fig. 1 FTIR-ATR spectra of bio-polyurethanes

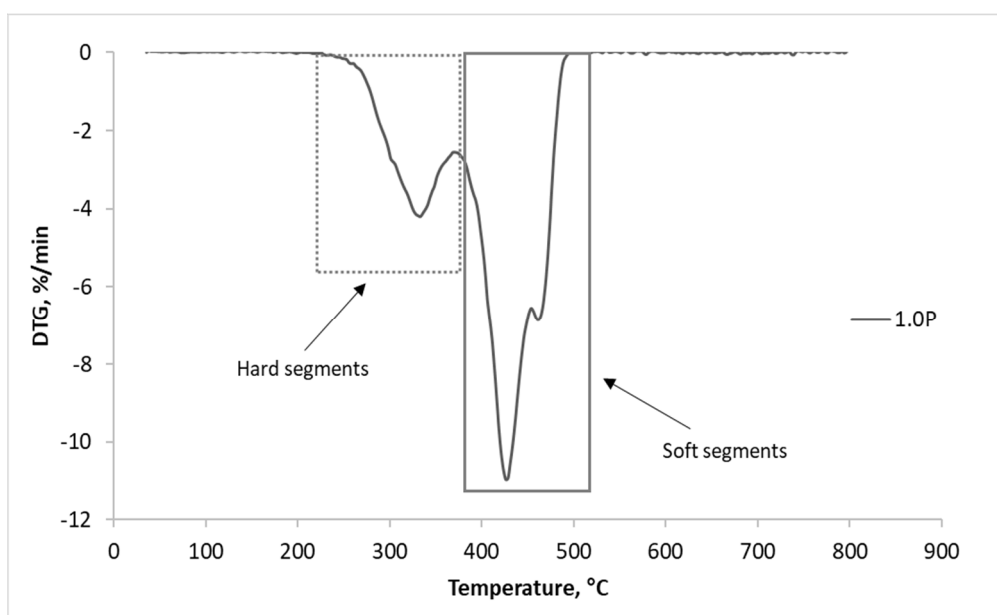


Fig. 2 DTG curve of bio-polyurethane.

Mechanical properties, including tensile strength, elongation at break and hardness were presented in Table 2. Based on tensile test results, it was observed that tensile strength and hardness decreased with increasing of NCO/OH molar ratio. This trend is opposite to the typical tensile behavior of polyurethane materials. However, difference in the tensile strength and hardness for all samples is insignificant. It can be result of application of modified epoxidized soybean oil, as a part of soft segment which affected of the phase separation between soft and hard segments. Elongation at break also depended on the NCO/OH molar ration and was in the range of 31-35%.

Table 2

**Mechanical results (tensile properties and hardness).**

Sample symbol	TS <sub>b</sub> (MPa)	ε <sub>b</sub> (%)	H, °ShD
<b>0.9P</b>	5.9 ± 0.3	43 ± 8	35 ± 1
<b>0.95P</b>	5.8 ± 0.2	36 ± 4	33 ± 1
<b>1.0P</b>	5.7 ± 0.3	30 ± 5	31 ± 1
<b>1.05P</b>	4.0 ± 0.3	53 ± 7	31 ± 1

**Conclusion**

In this work, we confirmed that it is possible to obtain bio-polyurethanes with high content of bio-monomers. It was confirmed that NCO/OH molar ration played a key role in the mechanical properties. The thermal degradation occurred in two main steps, what is typical for polyurethane materials. Taking into account good enough mechanical properties this materials might be found in the future many practical applications.

**References:**

- [1] Datta J., Głowińska E.: *Ind. Crop. Prod.*, 2014, 61, 84-91.
- [2] Datta J., Głowińska E.: *Ind. Crop. Prod.*, 2014, 60, 123–129.
- [3] Głowińska E., Datta J., Włoch M., Różańska M. 2018, 22, 1-2, 40-50

# DETERMINATION OF LIQUID DETERGENT PODS AS AN POTENTIAL MICROPLASTIC SOURCE

***Karolina Gwizdał, Paweł Szarlej, Przemysław Gnatowski, Edyta Piłat,  
Maciej Sienkiewicz, Justyna Kucińska-Lipka***

*Faculty of Chemistry, Department of Polymer Technology, Gdansk University of Technology, 80-233  
Gdansk, Poland; s159821@student.pg.edu.pl*

Washing pods become a popular way to add detergent to washing machines. Despite the claims about degradability of the pods film, the sludge in pipes can be observed after usage of such pods. This study focused on a quantitative (mass change) and qualitative (FTIR) analysis of washing pod films. Residue samples were collected from laundry capsules of leading brands in the market and discount brands dissolved in water at a washing temperature of 40°C. The research shows, that pods films were only partially degradable. Moreover, the cover films structure differs significantly between producers. Based on the results it is clear that detergent pods can be a potential source of microplastics and they are probably one of the worst ways to add detergent to washing machines.

## **1. Introduction**

Microplastic represents one of the most significant pollutants on our planet. Over the years, the pollution associated with microplastic has steadily increased. The definition of microplastic (MP) is not fully defined. In 2017, the European Union Commission (EU Commission) defined microplastics as: “synthetic water-insoluble polymers of 5 mm or less in any dimension”. Subsequently, this definition was further clarified by the European Chemicals Agency (ECHA) at the request of the EU Commission: “ ‘microplastic’ means a material consisting of solid polymer containing particles, to which additives or the substances may have been added, and where  $\geq 1\%$  w/w of particles have (i) all dimensions  $1\text{ nm} \leq x \leq 5\text{ mm}$ , or (ii), for fibres, a length of  $3\text{ nm} \leq x \leq 15\text{ mm}$  and length to diameter ratio of  $> 3$ ”. The definition does not apply to: “polymers that are (bio)degradable”[1]. This study evaluated microplastics from commonly used household products such as laundry capsules.

The coating material of the laundry pod is made of a water-soluble film. It is generally based on polyvinyl alcohol (PVA), the whose modified backbone may contain additives to improve its properties. The films are formulated to dissolve easily during the washing process, including cold water cycles. PVA used in liquid detergent pods (LDP) is formed by partially hydrolyzed polyvinyl acetate and partially acetylated PVA obtained during hydrolysis of polyvinyl acetate. The solubility of PVA in water depends on its degree of hydrolysis (DH) and its degree of polymerization (DP)[2].

## **2. Materials and methods**

### *2.1. Materials*

Three types of liquid detergent pod film of different brands, such as Vizir (V), Persil (P), and Formil (F), were studied. The pods were first cut and the liquid was mechanically removed. To remove the residues of detergents from the inside of pod, the surface was wiped with acetone.

### *2.2. Determination of mass change*

The mass change was determined by the difference between the film mass and dry mass change (Eq. 1). Film mass was measured and then it was dissolved in 500ml of tap or distilled water at 40°C. Dry mass was determined by evaporating 50ml of the obtained test solutions in a Petri dish overnight. The dish was weighed on an analytical balance before and after evaporation during the examination.

$$\Delta m = \frac{(m_1 - m_0)}{m_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

where  $m_0$  is the mass of the LDPs film, and  $m_1$  is the dry mass of evaporated test solution.

### 2.3. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Fourier transform infrared spectroscopy method has been used to perform structural analysis of LDPs film and samples of dissolved LDPs film in distilled water. The FTIR analysis was performed using a Bruker Tensor 27 Spectrometer in a spectral range from 6300 to 500  $\text{cm}^{-1}$ , averaging 128 scans with a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Hydroxyl group correlation was calculated from the ratio of the area under the curve for the O-H band at  $\nu=3300 \text{ cm}^{-1}$  and the C-H bending vibration at  $\delta=1450 \text{ cm}^{-1}$ , which remained almost constant. Acetal bridges correlation was calculated from the ratio of the area under the curve for the C-H band at  $\nu=1710 \text{ cm}^{-1}$  and bending vibration related to  $\text{CH}_2$  groups at  $\delta=1450 \text{ cm}^{-1}$ , which remained almost constant [3]. The correlation plots were made for LDPs film and the dissolved LDPs film in distilled water.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Determination of mass change

The mass measurements and results calculated for mass change for the three samples examined are shown in Table 1. Mass change measurements have been performed for the LDPs film samples dissolved in tap water and distilled water.

Table 1

**Mass measurement and result of mass change**

Sample	Mass of the LDPs film [g]	Dry mass [g]	Mass change [%]
Dissolution of the LDPs film in tap water			
V	0.577	0.748	+ 29.64
P	0.608	0.747	+ 22.86
F	1.069	1.077	+ 0.75
Dissolution of the LDPs film in distilled water			
V	0.682	0.575	- 15.69
P	0.681	0.605	- 11.16
F	1.091	0.868	- 20.44

Analysis of Table 1 shows an increase in the weight of the samples when dissolving them in tap water. This is due to the presence of mineral salts in the tap water, which crystallized during the evaporation of the sample. On the other hand, in the case of dissolving the sample in distilled water, it is possible to notice a loss of mass due to the absence of mineral salts in the distilled water and the possibility of partial degradation of the capsule film under the influence of water.

### 3.2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

The FT-IR analysis examined the V, P, and F material film and solutions of the dissolved film in distilled water (V distill., P distill., and F distill.). Fig.1 shows the obtained spectra of the tested material for samples V, P, and F, respectively.

All films dissolved in tap water exhibited a broad band in the range of 3000 – 3600  $\text{cm}^{-1}$ , which could be addressed to the stretching vibrations from the hydroxyl group. Another maximum, observed at  $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ , originates from stretching vibrations, symmetric and asymmetric of the -CH group. The strong signal at  $\sim 1740 \text{ cm}^{-1}$  can be attributed to the stretching vibrations of the



ester group. On the other hand, the signal at  $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$  could be addressed to deformation vibrations of the hydroxyl group. The doublet seen in the range of  $1080\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$  were probably coming from the stretching vibration of the C-O, characteristic of alcohols [4].

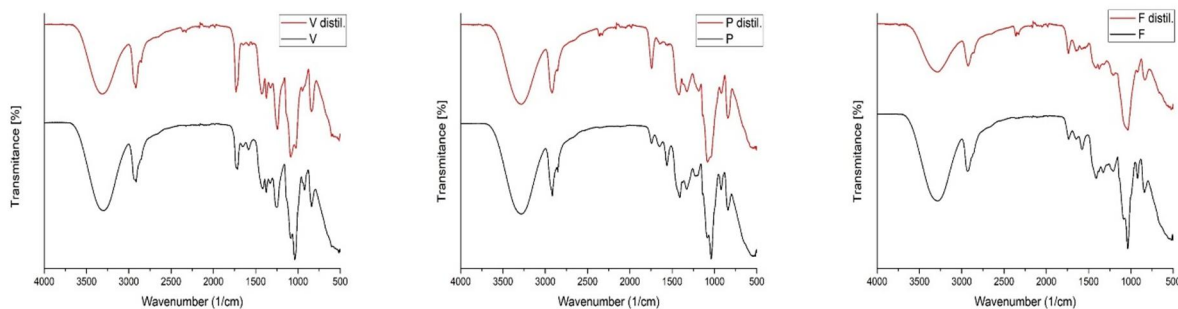


Fig. 1. FTIR spectrum for the studied materials (from left: V, P and F)

The FTIR spectrums for the films dissolved in distilled water showed very similar course to the original films. Signals originating from stretching vibrations of hydroxyl, alkyl, and ester groups were present. However, in the case of ester groups, the intensity of the signals was much higher than in the case of the film, while for the hydroxyl vibrations, the signals were lower than for the LDPs film itself. Based on FTIR spectra analysis it can be concluded that all of the films of washing pods were probably based on polyvinyl alcohol (PVA). However, based on the differences between the spectra's it can be determined that some other material was used to modify the PVA structure.

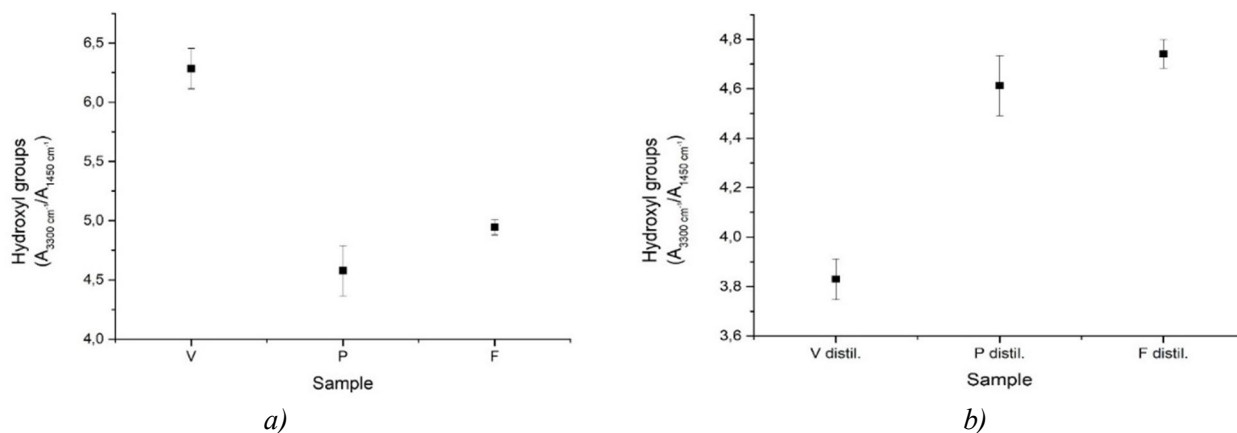
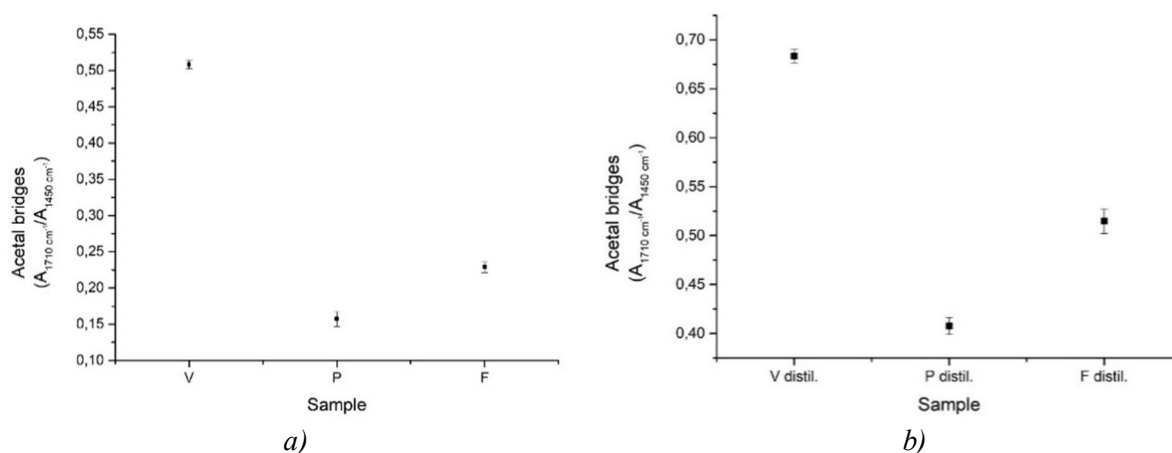


Fig. 2. The correlation between the type of studied material and the hydroxyl groups ( $A_{3300\text{ cm}^{-1}}/A_{1450\text{ cm}^{-1}}$ ) for a) LDPs film and b) dissolved LDPs film in distilled water

The relationship between the studied material type and the hydroxyl group's concentration was presented in Fig. 2. The dissolution of the LDPs film resulted in reduction of the total number of available hydroxyl groups. This can be seen in the case of material V, which decreased its amount of hydroxyl groups by more than 50% in the sample dissolved in distilled water. In contrast, dissolving the P and V material in distilled water also reduced the number of available hydroxyl groups, but to a greater extent in comparison to the V material. It can be seen that the film of washing capsule V had the most hydroxyl groups in its structure, followed by the film F, and the film P characterized by the least number hydroxyl groups in its structure.



Fi. 3. The correlation between the type of studied material and the acetal bridges ( $A_{1710\text{ cm}^{-1}} / A_{1450\text{ cm}^{-1}}$ ) for a) LDPs film and b) dissolved LDPs film in distilled water

The relationship between the type of studied material and the concentration of acetal bridges was presented in Fig. 3. The film V had the most acetyl bridges, but significantly fewer than the hydroxyl groups (0.5 vs 6.5). The film of material P had the least amount of acetyl bridges. The number of acetyl bridges increased in all the examined materials, which were dissolved in distilled water.

### Conclusion

The research conducted in this study confirmed that the studied laundry capsule films were not entirely soluble in water. By determining the mass change content, it can be concluded that after the dissolution of the capsule film during the wash cycle, the residues of the PVA-based film remain in water along with mineral salts. It gives a solid base ground for further research on assessing washing pods as potential microplastic source, as their biodegradability in prolonged time has to be estimated.

FTIR analysis determined that the laundry capsule films were not identical and may differ in structure. These differences may be due to the modification of the PVA structure and the content of acetyl and hydroxyl groups. Sample P, which had the lowest number of both hydroxyl groups and acetal bridges, had the lowest mass loss among tested samples. It gives a proof, that modification of PVA structure by producers of washing pods, have impact on their degradability in water.

"Financial support of these studies from Gdańsk University of Technology by the DEC – 12/Radium/2021 grant under the Radium Learning Through Research Programs – ‘Excellence Initiative – Research University’ program is gratefully acknowledged."

### References:

- [1] European Chemicals Agency, "Annex XV Restriction Report. Proposal for a Restriction. 22 August 2019," p. 146, 2019.
- [2] D. Byrne *et al.*, "Biodegradability of Polyvinyl Alcohol Based Film Used for Liquid Detergent Capsules," *Tenside, Surfactants, Deterg.*, vol. 58, no. 2, pp. 88–96, 2021.
- [3] H. S. Mansur, C. M. Sadahira, A. N. Souza, and A. A. P. Mansur, "FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 28, no. 4, pp. 539–548, May 2008.
- [4] A. Kharazmi, N. Faraji, R. M. Hussin, E. Saion, W. M. M. Yunus, and K. Behzad, "Structural, optical, optothermal and thermal properties of ZnS-PVA nanofluids synthesized through a radiolytic approach," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 1, pp. 529–536, 2015.

# ELECTROMAGNETIC WAVE ABSORBER POLYMER NANOCOMPOSITE

Natia Jalagonia<sup>1,2</sup>, Tinatin Kuchukhidze<sup>1</sup>, Nino Darakhvelidze<sup>1</sup>,  
Guram Bokuchava<sup>1</sup>, Tamara Tatrishvili<sup>2</sup>, Badri Khvitia<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ilia Vekua Sukhumi Institute of Physics and Technologies, Tbilisi, Georgia

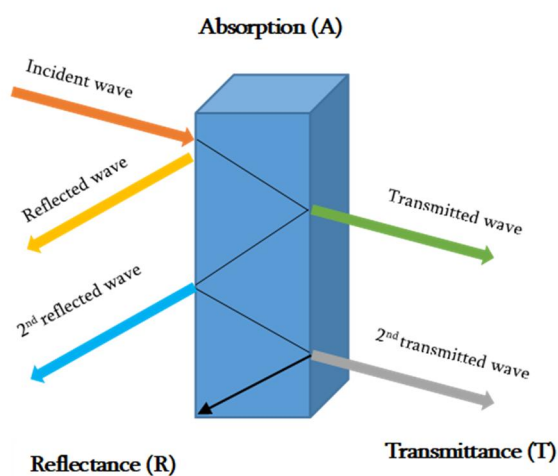
<sup>2</sup>Institute of Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials, Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, University street. 13, Tbilisi 0186, Georgia

\*Corresponding author's e-mail: nati.jalagonia@gmail.com

**Introduction.** Recently, electromagnetic interference (EMI) has become a critical problem for electric devices, medical systems, high quality information and safety technologies, etc. EMI can degrade the performance of a system or an equipment and in order to solve this problem the development of EMI shielding materials received increasing attention. The concern of EMI pollution is not restricted only to consumer electronic products. Due to the wide impact of telecommunications, several economically heavy industrial sectors are likewise eager on the progress of EMI shielding materials. These technological fields demand not only efficient shields, but also properties of materials. For example, chemical and corrosion resistance, lightweight, flexibility, tunable morphology, processing easiness, and inexpensiveness are requirements that materials must fulfill in order to be applicable in flexible electronics (e.g. personal computers and mobile phones) or in aerospace (e.g. satellite and aircraft's manufacture) and automotive (e.g. integrated circuits) industries [1-2].

The EMI shielding/protective shell is measured by its radiation absorptive/reflective capacity, which serves as a barrier to radiation leakage into a material. Generally, conducting materials are used as the EMI shield, such, for example, as metals, although they are characterized of less flexibility, more weight and high prices. Therefore, the active work on the production of such new polymeric composites that could compete with the above-mentioned materials is under way [3].

**The shielding efficiency in terms of refection/absorption ( $SE_T$ )** Shielding efficiency ( $SE_T$ ) could be defend as parameter that measures how well a material impedes the EM energy of a certain frequency when passing through it. Fig 1 represents the possible interactions of EM waves with materials.



*Fig.1. Schematic diagram of incident, reflected and transmitted power and electro-magnetic field intensities when an EM wave is incident on a 3D material;*

When the **EM** waves fall on the front-face of the material then a certain part of the incident power ( $P_I$ ) is reflected ( $P_R$ ), while a certain part is absorbed and dissipated in form of energy, and the remaining part is transmitted ( $P_T$ ) through the shielding material. Therefore, three different processes namely reflection, absorption and multiple internal reflections contribute to the whole attenuation, corresponding to shielding effectiveness  $SE_R$ ,  $SE_A$  and  $SE_M$ , respectively (Diagram 1).

$$SE_T = 10 \log \frac{P_I}{P_T} = 20 \log \frac{E_I}{E_T} = 20 \log \frac{H_I}{H_T} = SE_R + SE_A + SE_M \quad (1)$$

Here  $P$ ,  $E$  and  $H$  are the intensity of force, electric and magnetic fields, the radiation incident (I), reflection (R) and transmittance (T). When it concerns the shielding efficiency from **EMI** of the composite materials, this can be studied as their electroconductivity function, which, in turn, depends on the conductivity, morphology, and dispersive power of a filler, as well as the interaction between the filler's particles and the matrix molecules:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}} \quad (2)$$

where  $\sigma$  is electroconductivity in c/cm,  $\mu$  is magnetic conductivity of the material, which equals 1 for nonmagnetic materials and  $f$  is radiation frequency within the MHz limits [4,5] (Diagram 2):

**Measuring technology:** To fulfill the tasks set out in the work, an electromagnetic radiation protective device designed and manufactured. The device consists of two (52 mm diameter and 20 mm thick, with a 15 mm hole) disks, interconnected by 8 M4 screws; it is desirable that initially the whole "completed" duralumin cylinder be drilled with a 15 mm drill in the center, ensuring thus the complete registration of the centers with the hole diameter. Also desirable would be drilling of 8 3.5 mm holes for M4 screws and then 200mm-thick disks would be cut. After cutting, the first disk holes will be widened up to 4mm, while M4 screws will be cut in the second disk. 4 N connectors will be attached on both disks by the M3 screw. The disks 1 and 2 are made of duralumin or brass cylinders,  $D=55-60$  mm.

**Carbon nanostructures.** Carbon nanostructures possess the unique properties, such as low density, high conductivity, high chemical, thermal and mechanical stability, because of which an interest towards them is constantly increasing. These materials can be used for producing diverse novel materials with perfect optical, electric, mechanical and magnetic properties.

Graphite, carbon black and carbon fibers were the first to combine with polymers for the fabrication of EMI shields. After discovery of the unique properties of graphene, new possibilities for research and development of polymer nanocomposites have been opened up. The sphere of application of the innovative polymer nanocomposites produced by using other graphene and carbon nanostructures is enormous, since such nanocomposites can be characterized by extraordinary multifunctional properties [10-12], which further increases the number of products applied in innovative technologies. Based on the composition and processing complexity, a serious question for mass production of such nanocomposites is how control over the structure, dispersion degree, and morphology will be exercised, so that a material with best properties is produced. In our research, we have synthesized reduced graphene oxide (with good mechanical and electrical properties) for well distribution into matrix.

**Synthesis of graphene.** Synthesis of graphene oxide have conducted by intercalation method from graphite. Graphite flakes (2 g) mixed in 50 mL of  $H_2SO_4$  (98%) and potassium permanganate (6 g) very slowly during 1 h. The flask kept under at ice bath ( $27-35^\circ C$ ) with continuous stirring. After 1 h 100 ml water was added in the mixture. Then continue stirring again about 1 h and 20 mL  $H_2O_2$  added. After washing and filtration, the mixture centrifugation has done. The obtained GO was mixed with 100 mL of water and sonicated for 5 h using an ultrasound homogenizer.

**Preparation of polymer nanocomposites.** Polymer nanocomposites obtained by mixing the calculated amounts of Polydimethylsiloxane (PDMS) and graphene nanoplates (Figura 1). The mixture evaporated and dried. Then obtained solid composites used for further research.

The structure of the graphene and polymer nanocomposites was characterized by XRD (Diffractometer DRON-3M), Ultraviolet–visible “DRAWELL” DU-8600R, Electronic microscope, Raman spectra were registered with a Raman microscope Nanofinder High End (Tokyo Instruments). The reflection measurements were performed by ASTM D4935 (Standard test methods for measuring the electromagnetic shielding effectiveness of planar materials) method.

As studies show, graphene absorb energy particularly efficiently in the range of 0.5-6 GHz (Figura 2) which includes: TV broadcasting, GSM, WIFI, 3G, 4G, and 5G irradiation ranges. It is advisable to continue studies to increase the absorption coefficient in the relatively low-frequency range (50 MHz-1 GHz).

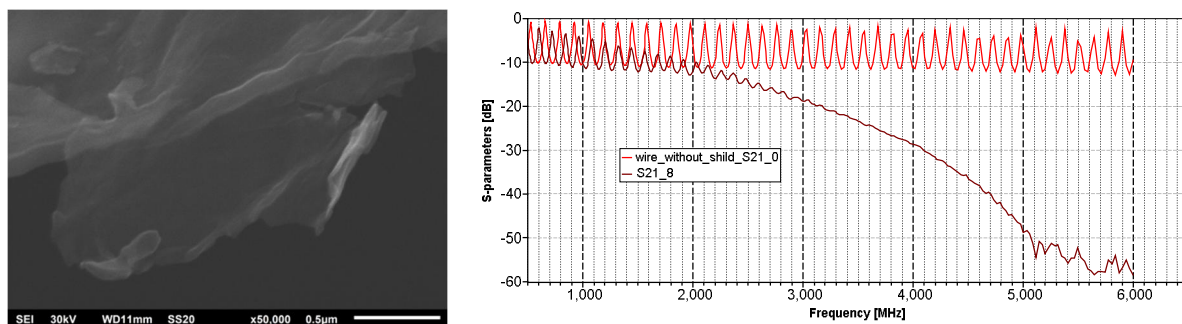


Fig. 2. Micrographs of reduced graphene oxide

#### References:

- [1] Jian B., Wu Y., Wei S. X., Dou X., Wang W. He and Mahmood N.: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 6101.
- [2] Gupta A. and Jha R. K. A survey of 5G network: Architecture and emerging technologies, *IEEE Access*, 3, pp. 1206, 1232, 2015.
- [3] Junge A., Wolf J., Mora N., Rachidi F., and Pelissou P. Electromagnetic interference control techniques for spacecraft harness, in *Proc. Int. Symp. Electromagn. Compat. (EMC/Tokyo)*, Tokyo, Japan, May 2014, pp. 840-843.
- [4] Ribadeneyra M. C., de Diego J. P. and Gonz´alez M. G. PhD thesis, Universidad Carlos III de Madrid, 2014.
- [5] Wang J., Wang J., Zhang B., Sun Y., Chen W. and Wang T.: *J. Magn. Magn. Mater.*, 2016, 401, 209.
- [6] Shahadat M., Khan M. Z., Rupani P. F., Embrandiri A., Sultana S., Ahammad S. Z., Ali S. W. and Sreekrishnan T.: *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2017, 249, 2.
- [7] Li Y., Zhao Y., Lu X., Zhu Y. and Jiang L.: *Nano Res.*, 2016, 9, 2034.
- [8] Ландау Л. Д., К теории фазовых переходов, *ЖЭТФ* 1937, 7, 19.
- [9] Peierls R. E. Quelques proprietes typiques des corps solides. *Helv. Phys. Acta.* 1934, 7, 81.
- [10] Kukhta A.V, Jalagonia N., Kuchukhidze T., Archuadze T., Sanaia E., Bokuchava G, Mikelashvili V. Synthesis and Properties of RGO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Based Hybrid Nanomaterial and its ABS Polymer Composite. *J. of Nanosci. (World Scientific Publishing Company)*, 18(3-4), 1940076, 201.
- [11] Jalagonia N., Hrubiak A., Kuchukhidze T., Kalatozishvili L., Sanaia E., Bokuchava G., Petrova-Doycheva I., Moklyak V. Obtaining of Nanocomposites Based on Comb-type Siloxane and Reduced Graphene Oxide. *J. of Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, National Academy of Sciences of Ukraine, 17(3), 465.
- [12] Dhand V., Rhee K.Y., Kim H.J., Jung D.H. A Comprehensive Review of Graphene Nanocomposites: Research Status and Trends. *J of Nanomaterials*, 2013, 14, 763953.

# DEVELOPING MATERIALS FOR BIODEGRADABLE OTOLARYNGOLOGICAL STENTS

*Marta Razimowicz, Przemysław Gnatowski, Paweł Szarlej, Edyta Piłat,  
Maciej Sienkiewicz, Justyna Kucińska-Lipka*

*Faculty of Chemistry, Department of Polymer Technology, Gdansk University of Technology,  
80-233 Gdansk, Poland; s176461@pg.edu.pl*

Materials for otolaryngological stents have to be characterized by good tensile strength, wear resistance, biocompatibility and specific degradation time. This work was aimed at the synthesis of the polyurethanes based on various biodegradable polyol blends. Their biodegradability and mechanical properties were tested and compared to commercial BIOFLEX material. The best tensile properties for PUR based on PCL: POLES were recorded, with a stress at break of  $33.5 \pm 3.2$  MPa. In the study of susceptibility to degradation, the highest weight loss in acidic environment was shown by mixtures of POLES and PEG polyols (100% degradation in 14 days) and the lowest for Bioflex (about 30%). Overall, obtained materials showed appropriate properties for usage in otolaryngological stents.

## 1. Introduction

In recent years polyurethanes had become one of the most promising materials to produce biodegradable stents. They are characterized by good mechanical properties and biocompatibility; therefore they do not cause any undesirable effects in contact with a living organism. The biocompatible material should be non-toxic and should not affect the body's immune system and the regeneration processes of the surrounding cellular tissues [1]. Apart from that, polyurethanes have highly adjustable structure which has impact on their properties. The research focused on synthesis and characterization of polyurethanes suitable for usage as otolaryngological stents using commercially available substrates.

## 2. Experimental

### 2.1. Synthesis

Polyurethanes (PUR) were synthesized using two-step reaction. The example synthesis scheme: The urethane prepolymer (8 wt % of free isocyanate groups) was obtained in the reaction of poly( $\epsilon$ -caprolactone) with 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI, Sigma Aldrich, Poznań, Poland) in three-necked glass reactor. Polyol was first degassed and dehydrated for 3h at 80°C. Hexamethylenediisocyanate (HDI, Sigma Aldrich Chemistry, Poland) was added to the reactor and prepolymerization reaction was carried out at 80°C for 3h. As a result of this process, a urethane prepolymer called pre-PUPCL was obtained, the content of unreacted NCO groups of which was 6.19%. In the second stage, the prepolymer at 80°C was mixed using mechanical stirrer with one droplet of the dibutyltin dilaurate catalyst. In next step, the calculated 1,4-butanediol amount was added to extend the PUR chain. The whole mixture was transferred to vacuum vessel to degas the mixture and then was poured into a metal mold placed on a heating plate at 80 °C. After 24 hours of annealing, PUR PCL was obtained. Other synthesis with different polyols were proceeded in similar manner. In the case of the two polyol systems, the mass ratio between them was 1:1.

Five syntheses were carried out based on different polyol blends: poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL, CAPA 2000, Sigma Aldrich Chemistry, Poland), poly(ethylene glycol) (PEG, CAPA 400, BASF SE, Poland),  $\alpha,\omega$ -oligo(ethylene-butylene adipate)diol (POLES 55/20, CAPA 2000, ZACHEM S.A., Bydgoszcz). The polyurethanes were obtained: PCL, PEG: POLES (1:1) (two polyurethanes with different NCO: OH ratio, 1 – 1:2, 2 – 1:1.1), POLES and POLES: PCL (1:1). BIOFLEX (natural color, 1.75 mm, F3D Filament, Poland) filament was used as received.

### 2.2. Degradation test

The degradation time of synthesized polyurethanes and BIOFLEX filament was investigated by measuring the weight loss of samples placed at 37°C in 2M HCl, 5M NaOH and 0.01 phosphate buffer



solution (PBS) stimulating degradation in human body fluids. The evaluation of changes in the microstructure of polyurethanes was examined using the Delta Optical MET-1000-TRF optical microscope using MTR3CMOS20000KPA camera and ToupView program. Pictures were taken before and after degradation test.

### 2.3. Modification with the active substance

The modification using Corhydron 25 was carried out on the previously synthesized polyurethane PEG: POLES 2 and on the biodegradable BIOFLEX filament. Materials were immersed in 1 wt% solution of Corhydron 25 in DMSO for 5 minutes at 60°C. Samples were then immersed in 0.01 PBS and placed in oven at 37°C. After set time droplets of solution were placed on microscopic glass and dried. The images were then obtained using a Delta Optical L-1000 microscope with an epifluorescence kit equipped with a ToupTek Photonics, model: SCCCD01400KPA camera and ToupView software. The G filter for the active substance solution and the U filter for the remaining samples were used to take the pictures.

### 2.4. Tensile test

The strength test was carried out on a Zwick/ROELL Z020 universal testing machine at room temperature according to the ISO 37 standard. The tensile speed was 50 mm/min. The static tensile test consisted of uniaxial stretching of the oars at a constant speed.

## 3. Results

### 3.1. Degradation – the influence of factors on the obtained polyurethane compounds

The results of mass loss during degradation were shown in Fig. 1 and the microscopic images in Fig. 2. Before the degradation, the surface of the samples was flat, with no visible cracks and no major defects in the structure. Tested materials in acidic environment showed greater susceptibility to degradation, as exemplified by PEG:POLES 1 and PEG:POLES 2 polyurethanes, which completely degraded after 14 days of incubation in 2M HCl. The acidic environment causes greater mass losses of polyurethanes obtained from polyesters, because they contain a large amount of ester bonds, which are attacked in the first place by hydrochloric acid. PCL:POLES samples placed in HCl had clearances and serious delamination of the surface. The rate of degradation in the alkaline environment was relatively linear. The exception was PUR based on POLES, which after 28 days of incubation showed a significant decrease in weight (~80%). However, PCL sample showed deep cracks, although the sample did not disintegrate. As a result of the buffer solution, the number of the crystalline phase in the polyurethane samples decreases and, ultimately, the roughness on their surface increases. On the POLES samples, the buffer solution penetrated deeply into sample and crystallized, but the sample did not degrade. Significant changes in structure were noted for the PEG: POLES 1 samples after incubation in all three environments. In all cases, the degradation solutions had serious influence on the sample surface. For the Bioflex samples, apart from scratches and porous structure, no major surface deformations occurred in after immersion in degradation media.

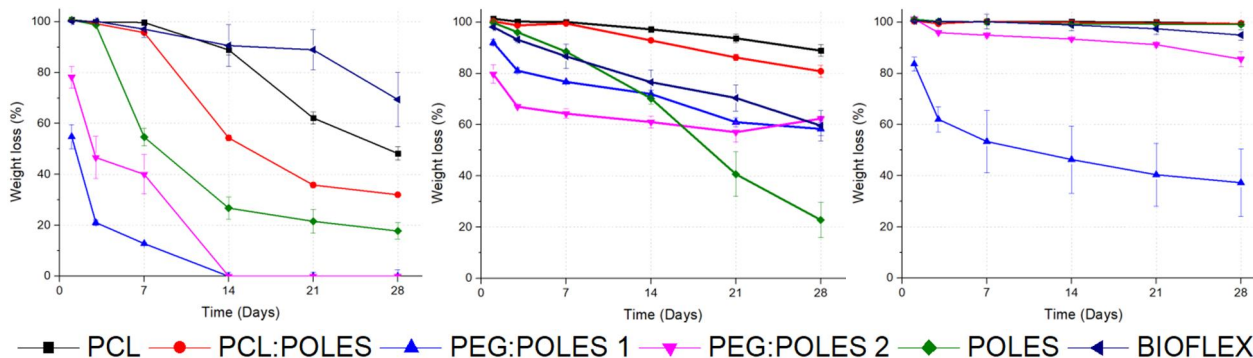


Fig. 1. Degradation results (from the left: 2M HCl, 5M NaOH, 0.01 M PBS)

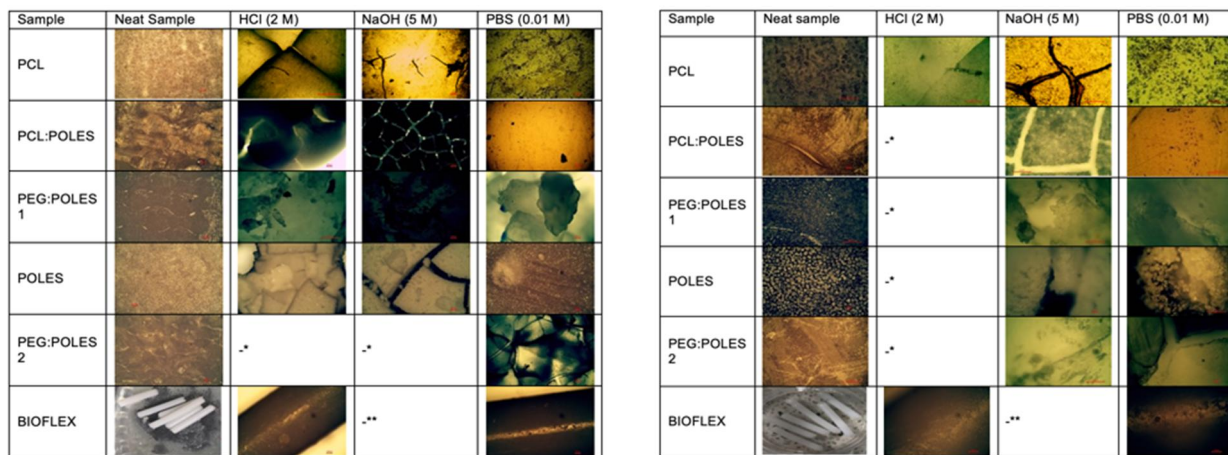


Fig. 2. Microscopic photos of the samples before and after degradation under the 5x (on the left) and 20x (on the right) objective magnification

\* – Failed to capture a sharp image of the sample due to high roughness

\*\* – Failed to capture a sharp image of the sample due to the small size of the sample

### 3.2. Modification with the active substance

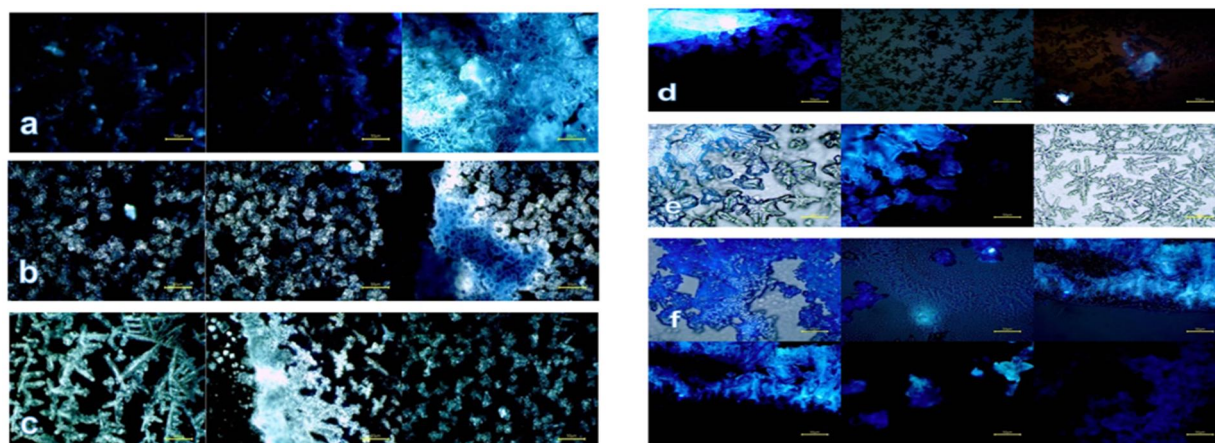


Fig. 3. Release of active substance in samples – images of microstructure in several shots: Bioflex a) after 1 day b) 3 days c) 7 days; PEG: POLES 2 d) after 1 day e) 3 days f) 7 days

### 3.3. Mechanical properties

In table 1 tensile test results were shown. The best performing sample was PCL:POLES: deformation at break ( $1387 \pm 126$ ) and permanent deformation ( $60.9 \pm 3\%$ ) at the maximum stress of  $33.5 \pm 3.2$  MPa. Addition of POLES had positive effect on tensile results in case of mixture with PCL (~4 times increase in stress at break), but negative effect in case of mixture with PEG (~2 times lower stress at break). PEG:POLES 1 samples were not tested, because they were too brittle.

Table 1

Static tensile test results for the obtained polyurethanes

Sample	$\sigma_b$ [MPa]	$\pm$	$\varepsilon_b$ [%]	$\pm$	$E_y$ [MPa]	$\pm$	$\varepsilon_p$ [%]	$\pm$
PCL	8.64	0.96	306	64	32.3	1.4	49	15
POLES	6.00	0.46	136	12	41.9	2.5	3.7	4.7
PEG:POLES 2	3.89	0.64	48.7	6.5	43.1	3.7	1.4	1.2
PCL:POLES	33.5	3.2	1387	126	37.6	4.5	60.9	3.0



## **Conclusion**

The properties of the synthesized bioresorbable polyurethanes and their subsequent use in biomedical implants depend primarily on the chemical composition of the material, manufacturing technology and the selection of its parameters. From all obtained samples, the most promising one is PCL:POLES. It had the best mechanical results and moderate degradation characteristics, which ensures the prolonged active substance release time. Cracks were observed on the surface of the sample after the degradation in NaOH, despite this the sample remained intact. After incubation in HCl, the samples showed unevenness and delamination in the structure, which caused it to break. Whereas no major changes were noted in the buffer solution. The observed properties may allow the drug substance to be delivered before it is completely dissolved in human body fluids for a period not longer than 4 weeks. In order to investigate its total degradation time, an additional series of studies should be carried out, including extend the incubation in solutions corresponding to the fluids in the human body and check for pharmacokinetics, i.e. all release parameters of the active substance.

## **References:**

- [1] Vert M. et al.: Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012), Pure and Applied Chemistry, Jan. 2012.

# DERIVING POLYMER PROPERTIES USING MACHINE LEARNING TECHNIQUES

*Lela Mirtskhulava*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Department of Computer Science, Ivane Javakhishvili Tbilisi State University,  
13 University str. Tbilisi 0186, Georgia*

<sup>2</sup>*Institute of Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials, Ivane Javakhishvili Tbilisi State  
University, 13 University str. Tbilisi 0186, Georgia*

*E-mail: lela.mirtskhulava@tsu.ge*

A polymeric material contains macromolecules with many repeating subunits. We can differentiate natural and synthetic polymeric materials with a wide spectrum of properties. Polymers by their nature are stochastic molecules that represent a chemical structure's distribution [1-15]. This causes difficulty that limits small molecules in deterministic representations. The aim of polymer development is to obtain new polymers with new properties which is a budget and time-consuming process. A diversity of schemes have been invented to solve this issue such as HELM (the hierarchical editing language for macromolecules), IUPAC (the International Union of Pure and Applied Chemistry), and InCh (the International chemical identifier). HELM is a great solution when it comes to biopolymers and macromolecules or well-defined structures, but it's not capable of capturing the polymer's stochastic nature. InChI has been designed for polymer structures but not for branched polymers. CurlySMILES focuses on polymer structural features but cannot support the encoding of randomly branched polymers [16-28].

The new interdisciplinary field known as polymer informatics [29] has been invented for classifying the materials. We focus on machine learning (ML) algorithms through the analysis of a huge amount of polymer datasets. Our methodology can reduce the time of a new polymer development process. This approach is automating the process of polymer development and predicting their properties.

We are using the following steps in our research:

- experiment with the process
- create physics-based models
- computer simulations through ICME (the integrated computational materials engineering)

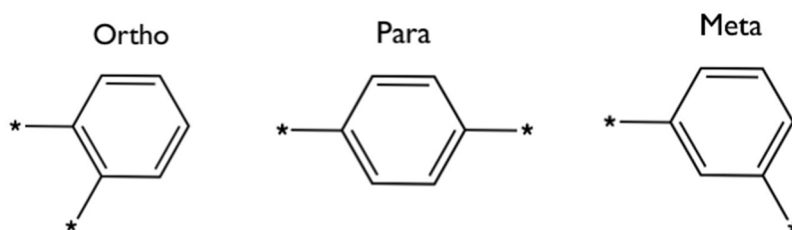
In the given work, we're using machine learning techniques based on a Polymer Genome [30] where the repeat units of polymers are represented as the input types. They are used to predict the polymer properties using a polymer database. Machine learning applications gave us the possibility to utilize a wideband chemical space for prediction through the synthesis of small molecules based on DFT (Density Function Theory) data. SMILES (simplified molecular-input line-entry system) uses an ASCII character set for representing the structures of chemical species following the rules. The rules are described in Table 1. Where spaces are not considered in a SMILES string. Every atom has been represented by its atomic symbol but an atomic character with 2 characters is represented with two square brackets. The double bond is represented by the symbol "=" and the triple bond by "#". We predicted the features of polymer: Bisphenol A polythiocarbonate poly(oxythiocarbonyloxy-1,4-phenyleneisopropylidene-1,4-phenylene) Poly[oxycarbonothioxyloxy-1,4-phenylene(dimethylmethylene)-1,4-phenylene] (Fig. 2), (Fig. 3), (Fig. 4).

Atoms can be assigned as the linking atoms by using the special symbol, [\*] other than the first and last. For example, C(C=C1)=CC=C1 is representing poly(p-phenylene) with para positions, where [\*]C(C=C1)=CC([\*])=C1 and C(C=C1)=C([\*])C=C1 are connecting positions at meta and ortho positions, respectively (Fig. 1.).

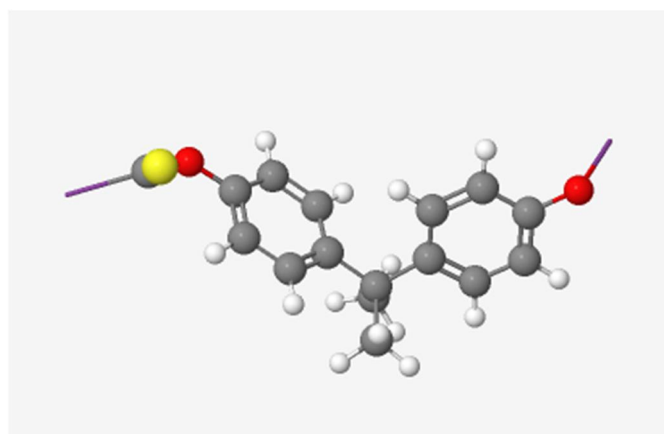
*Table 1*

**The polymer blocks using SMILES strings**

Chemical formulas	SMILES strings
-O-	O
-CO-	C(=O)
-CS-	C(=S)
-CH <sub>2</sub> -	C
-NH-	N
-CF <sub>2</sub> -	C(F)(F)
-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N-	C(N1)=CC=C1
-C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N-	C1=NC=C(C=C1)
-C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S-	C1=CSC(=C1)
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	C(C=C1)=CC=C1



*Fig.1. Ortho, para, and meta positions*



*Fig.2. Polymer structure*

Density	1.2 ± 0.1 g/cc
Atomization Energy	-5.9 ± 0.1 eV/atom
Specific Heat	1 J/gK
Cohesive Energy Density	104.0 ± 29.5 Cal/cc
Fractional Free Volume	0.17 ± 0.03

*Fig. 3. Physical & Thermodynamic Properties*

```

Atomic coordination
CC(C)(C1=CC=C(O[*])C=C1)C1=CC=C(OC(=S)[*])C=C1

| 35 36 0 0 0 0 0 0 0 0999 V2000
-0.3041 -2.4673 -0.1482 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
-0.3347 -1.1247 0.6187 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
-0.3127 -1.4082 2.1519 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
-1.6539 -0.3991 0.2360 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
-2.8707 -1.0031 0.6121 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
-4.1061 -0.4310 0.2602 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
-4.1405 0.7552 -0.4738 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
-5.3575 1.3226 -0.8173 O 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
-6.3369 2.6069 0.5815 * 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
-2.9441 1.3807 -0.8558 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
-1.7067 0.8094 -0.5137 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0.9358 -0.2407 0.2862 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
1.8840 -0.6457 -0.6966 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
3.0425 0.1155 -0.9284 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
3.2877 1.3033 -0.2119 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
4.4494 2.0336 -0.4000 O 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
5.4059 1.7527 -1.3933 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
5.0447 1.8315 -2.9828 S 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
7.4766 1.1952 -0.7364 * 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
2.3417 1.7127 0.7426 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
1.1811 0.9497 0.9943 C 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
-0.3339 -2.2926 -1.2607 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
-1.1550 -3.1426 0.0606 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0.6172 -3.0670 0.0940 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0.7078 -1.5416 2.5646 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
-0.8757 -2.3321 2.4343 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
-0.7830 -0.5667 2.7146 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
-2.9068 -1.9293 1.1675 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
-5.0103 -0.9314 0.5633 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
-2.9780 2.3064 -1.4199 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
-0.8297 1.3208 -0.8590 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
1.8092 -1.5331 -1.2893 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
3.7425 -0.2668 -1.6459 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
2.5183 2.6249 1.3178 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0.4957 1.3019 1.7491 H 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0

```

Pic. 3. Atomic Coordination

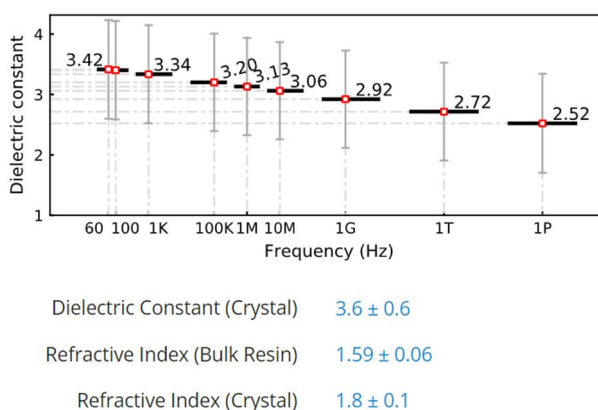


Fig. 4. Frequency-Dependent Dielectric Constant

In the given paper, we predicted Physical & Thermodynamic Properties, atomic coordination, and the structure of polymers using a large dataset of polymers based on DFT and machine learning algorithms. Our experimental results showed that our methodology is

quite effective for automated prediction of polymer properties based on the atomic character of the polymer.

## References

- [1] Fried Joel R. *Polymer Science and Technology*, 3rd Edition. 2014
- [2] <https://www.sciencenewsforstudents.org/article/explainer-what-are-polymers>
- [3] <https://en.wikipedia.org/wiki/Polymer>.
- [4] Debra J. Audus and Juan J. de Pablo. *Polymer Informatics: Opportunities and Challenges*. ACS Macro Letters 2017 6 (10), 1078-1082. DOI: 10.1021/acsmacrolett.7b00228
- [5] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory\\_Chemistry/Book%3A\\_Introductory\\_Chemistry\\_\(CK-12\)/25%3A\\_Organic\\_Chemistry/25.19%3A\\_Polymerization\\_-\\_Addition\\_Polymers](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Book%3A_Introductory_Chemistry_(CK-12)/25%3A_Organic_Chemistry/25.19%3A_Polymerization_-_Addition_Polymers)
- [6] <https://www.mathworks.com/help/deeplearning/ref/trainnetwork.html>
- [7] Perego Matteo Giovanni (2021). Free-Radical Polymerization Toolbox.zip (<https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/64340-free-radical-polymerization-toolbox-zip>), MATLAB Central File Exchange. Retrieved November 17, 2021.
- [8] <https://dmol.pub/dl/gnn.html>
- [9] <https://www.polysciences.com/german/catalog-products/polymers/amine-functional-polymers>
- [10] [https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8854425\\_EN.htm](https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8854425_EN.htm)
- [11] Mueller, T.; Kusne, A. G.; Ramprasad, R. *Reviews in Computational Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, NJ, 2016; pp 186–273, <http://rampi.ims.uconn.edu/wp-content/uploads/sites/486/2016/12/154.pdf>
- [12] Miquelard-Garnier, G.; Roland, S. Beware of the Flory Parameter To Characterize Polymer-Polymer Interons: A Critical Reexamination of the Experimental Literature. *Eur. Polym. J.* 2016, 84, 111–124.
- [13] [https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8854425\\_EN.htm](https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8854425_EN.htm)
- [14] Curtis M., Shiu K., Butler W., Huffman J.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 3335.
- [15] Kovalskiy D. and Plekhov V.: *Neorganichna Khimiya*. Naukova dumka, Kyiv 1990.
- [16] [https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8854425\\_EN.htm](https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8854425_EN.htm)
- [17] <http://www.odbornecasopisy.cz/en/post/polymer-synthesis-gets-a-jolt-of-caffeine--2903>
- [18] <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02271688v1>
- [19] <https://www.polysciences.com/german/catalog-products/polymers/amine-functional-polymers>
- [20] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166218X88900121>
- [21] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166218X88900121>
- [22] <https://www.sciencenewsforstudents.org/article/explainer-what-are-polymers>
- [23] <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=58-08-2>
- [24] <https://molview.org/>
- [25] <https://www.nature.com/articles/pj20136>
- [26] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166218X88900121>
- [27] <https://towardsdatascience.com/a-gentle-introduction-to-graph-neural-network-basics-deepwalk-and-graphsage-db5d540d50b3>
- [28] <https://neptune.ai/blog/graph> Somasekhara Reddy, M. C.; Sivaramakrishna, L.; VaradaReddy, A.; The Use of an Agricultural Waste Material, Jujuba Seeds for the Removal of Anionic Dye(Congo Red) from Aqueous Medium. *J Hazard Mater* **2012**; 203:118-127.
- [29] Kuenneth Christopher, Rajan Arunkumar Chitteth, Tran Huan, Chen Lihua, Kim Chiho, Ramprasad Rampi. *Polymer informatics with multi-task learning*. *Patterns* 2, 100238 April 9, 2021\*2021
- [30] Dima, A.; Bhaskarla, S.; Becker, C.; Brady, M.; Campbell, C.; Dessauw, P.; Hanisch, R.; Kattner, U.; Kroenlein, K.; Newrock, M.; Peskin, A.; Plante, R.; Li, S.-Y.; Rigodiat, P.-F.; Amaral, G. S.; Trautt, Z.; Schmitt, X.; Warren, J.; Youssef, S. *Informatics Infrastructure for the Materials Genome Initiative*. *JOM* 2016, 68, 2053–2064

# SYNTHESIS, SELF-ASSEMBLY, AND APPLICATIONS OF AMPHIPHILIC INVERTIBLE POLYMERS

*Ananiy Kohut*,<sup>1</sup> *Andriy Voronov*,<sup>2</sup> *Stanislav Voronov*<sup>1</sup>

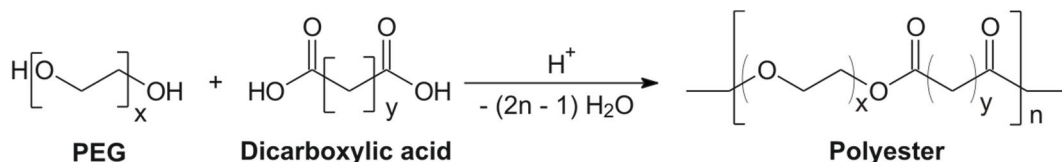
<sup>1</sup>*Lviv Polytechnic National University, 12 S. Bandera St., Lviv 79013, Ukraine,  
ananiy.m.kohut@lpnu.ua*

<sup>2</sup>*North Dakota State University, Dept. 2760, P.O. Box 6050, Fargo, ND 58108-6050, USA*

Interest in nanomaterials derived from self-assembling amphiphilic polymers has dramatically increased over the past few years. The main challenge for scientists is to find new systems and materials that have enhanced properties and the potential to replace existing classic systems. These new materials have to face new and increasingly sophisticated demands of industry, where nanomaterials are finding wider niches. Nanosized micellar structures based on the macromolecules of amphiphilic polymers have been studied in a broad range of applications that include crystallization, surface modification for biocompatibility, control of particle aggregation in solution, and drug delivery.

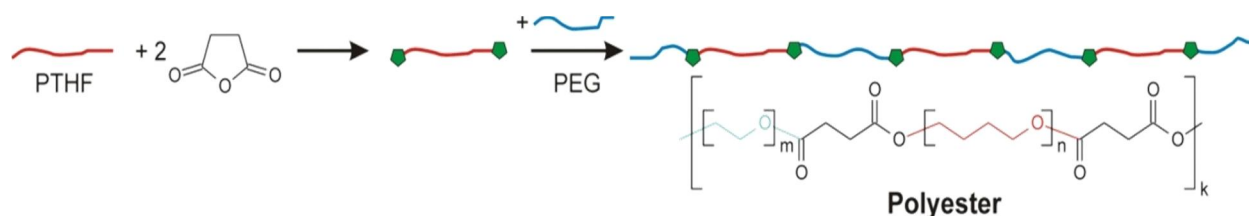
We describe here new classes of amphiphilic invertible polymers (AIP) that form micelles and self-organize into micellar assemblies in response to changes in polarity of environment, polymer concentration and structure.

Fig. 1 shows the synthetic route to amphiphilic invertible polyesters AIPE-1 *via* the polycondensation of PEGs ( $x = 6.4, 13.2, \text{ or } 22.3$ ) with aliphatic dicarboxylic acids ( $y = 8 \text{ or } 10$ ) that results in the formation of macromolecules with hydrophilic and hydrophobic moieties alternately distributed in the polymer backbone [1].



*Fig. 1. Reaction of the AIPE-1 synthesis*

Amphiphilic polyesters AIPE-2 with an alternating distribution of hydrophilic PEG ( $m = 6.4, 13.2, \text{ or } 22.3$ ) and hydrophobic PTHF ( $n = 3.2, 8.8, \text{ or } 13.6$ ) chains have been synthesized [2] as depicted in Fig. 2.



*Fig. 2. Scheme and reaction of the AIPE-2 synthesis*

Fig. 3 shows a two-step procedure for the synthesis of amphiphilic invertible polyurethanes with either alternating or random distribution of the hydrophilic PEG ( $m = 6.4, 13.2, \text{ or } 22.3$ ) and hydrophobic PTHF ( $n = 3.2, 8.8, \text{ or } 13.6$ ) fragments in the macrochain [3].

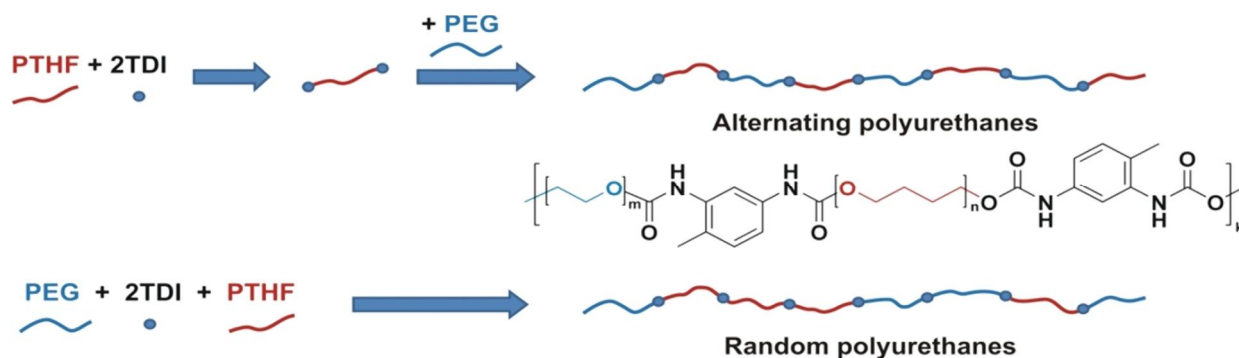


Fig. 3. Scheme and reaction of the AIPU synthesis

Hence, the synthetic approaches allowed both control of the macromolecular configuration and exact variation of the hydrophilic and hydrophobic fragments in the macromolecule, thus promoting polymer hydrophilic-lipophilic balance.

The developed amphiphilic polymers form monomolecular micelles (Fig. 4) due to the incompatibility of macromolecular fragments and different solvation of the hydrophilic and hydrophobic fragments by a solvent [4]. The monomolecular micelles self-organize into micellar assemblies (Fig. 4) in response to changes in polymer concentration [5].

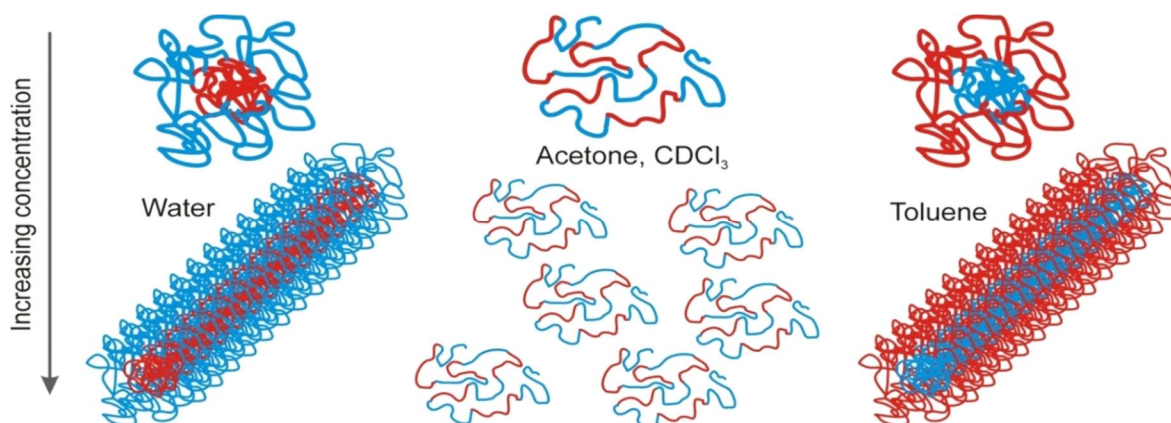


Fig. 4. AIPs self-assembly by increasing concentration in aqueous and organic solutions

The synthesized AIP are capable of rapid reversible switching (*i. e.*, inverting) of their macromolecular conformation in response to medium polarity and encapsulating materials (soluble and insoluble) in monomolecular micelles and polymer micellar assemblies both in polar and nonpolar media.

Self-assembled AIP have been applied as nanoreactors for a size-controlled synthesis of metal nanoparticles (Fig. 5). The advantages of the employed methodology are in fast spontaneous formation of nanoparticles at room temperature, synthesis of a ready-to-use colloidal solution with an enhanced metal nanoparticle content, and formation of surface-modified nanoparticles dispersible in both polar and nonpolar media [6].

The unique ability of AIP to invert the molecular conformation depending on the polarity of the environment can be a decisive factor in establishing the novel stimuli-responsive mechanism of solubilized drug release that is induced just in response to a change in the polarity of the environment. The micellar assembly capability to solubilize lipophilic drugs and deliver and release the cargo molecules by conformational inversion of polymer macromolecules in response



to a change of the polarity of the environment has been demonstrated by loading the micellar assemblies with a phytochemical drug, curcumin. It has been revealed [7] that micellar vehicles based on different AIP are capable of delivering the curcumin from water to an organic medium (1-octanol, which resembles the properties of lipid bilayer membranes) by means of unique mechanism: AIP conformational inversion in response to changing polarity from polar to nonpolar (Fig. 6).

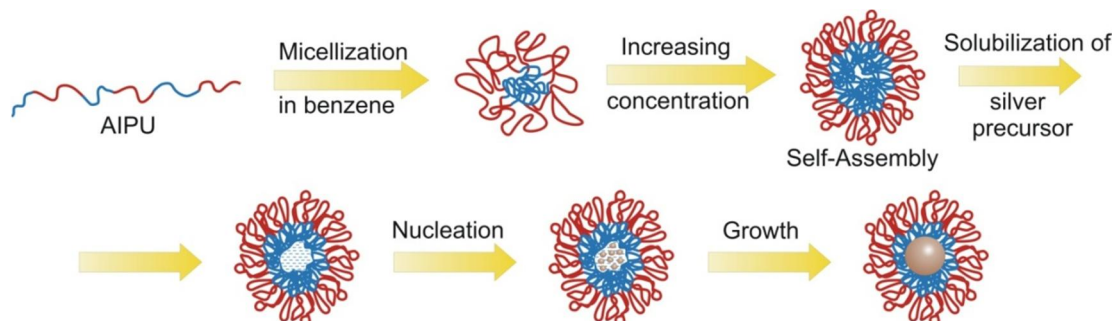


Fig. 5. Preparation of metal nanoparticles inside micellar nanoreactors

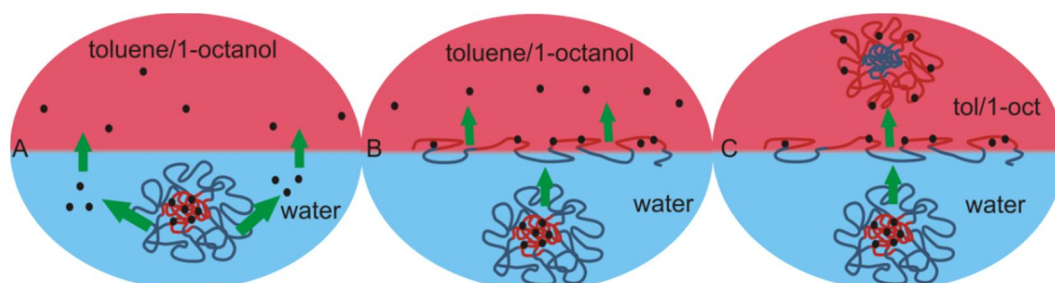


Fig. 6. Possible mechanisms of a micellar assemblies-mediated curcumin delivery from water to an organic phase

The micellar assemblies have been shown to be nontoxic against human cells up to a concentration of 10 mg/L. On the other hand, the curcumin-loaded micellar assemblies are cytotoxic to breast carcinoma cells at this concentration (Fig. 7), which confirms the potential of micellar assemblies-based vehicles in controlled delivery of poorly water-soluble drug candidates and release by means of this novel stimuli-responsive mechanism. An additional advantage of micellar assemblies-based vehicles is their ability to stabilize curcumin molecules against chemical decomposition [7].

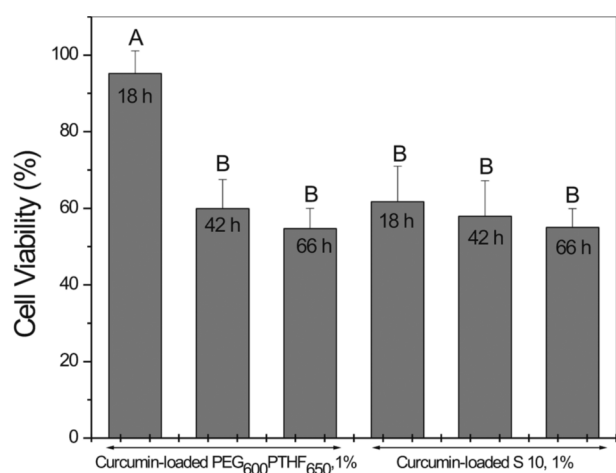


Fig. 7. Cytotoxicity of curcumin-loaded AIP micellar assemblies on breast carcinoma cells after 18, 42, and 66 h incubation



In summary, amphiphilic invertible polymers composed of the PEG hydrophilic and PTHF/dicarboxylic aliphatic acid constituents in the main backbone build micelles and self-assemble in both aqueous and organic media by increasing concentration. The resulting micellar assemblies undergo inverse conformational changes and are functional in both polar and non-polar environments, giving them potentially broad use in many applications including pharmaceutical industry, cosmetics, nanoparticle synthesis, and so forth.

#### References

- [1] Voronov A., Kohut A., Peukert W., Voronov S., Gevus O., Tokarev V.: *Langmuir*, 2006, 22, 1946.
- [2] Hevus I., Kohut A., Voronov A.: *Polym. Chem.*, 2011, 2, 2767.
- [3] Hevus I., Kohut A., Voronov A.: *Macromolecules*, 2010, 43, 7488.
- [4] Kohut A., Voronov A., Voronov S.: *Chem. Chem. Technol.* 2013, 7, 261.
- [5] Kohut A., Voronov A.: *Langmuir* 2009, 25, 4356.
- [6] Hevus I., Kohut A., Voronov A.: *J. Nanopart. Res.*, 2012, 14, 820.
- [7] Hevus I., Modgil A., Daniels J., Kohut A., Sun C., Stafslie S., Voronov A. *Biomacromolecules*, 2012, 13, 2537.

# POLYSACCHARIDE BASED NANOPARTICLES AS PROMISING MATERIALS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

***Nataliia Fihurka, Myhailo Nahornyak, Volodymyr Samaryk, Nataliya Nosova, Serhii Varvarenko, Iryna Dron, Solomiia Kapatsila, Ramune Rutkaite***

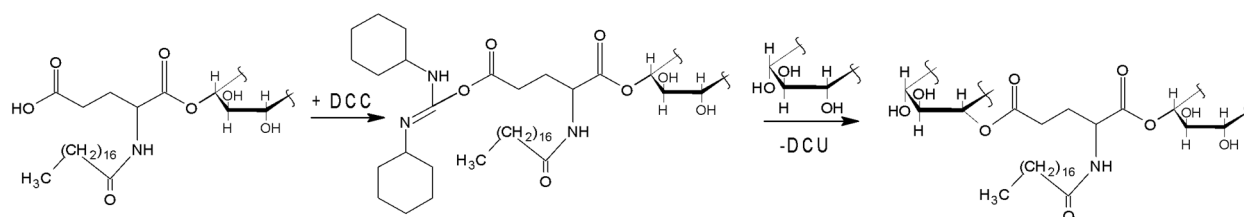
*Lviv Polytechnic National University, 12 S.Bandera Str, 79013Lviv, Ukraine*

*figurka.nataliia@gmail.com*

*Kaunas University of Technology, 73 K. Donelaičio Str., 44249 Kaunas, Lithuania*

Polymeric materials for medical and biomedical applications should meet a number of quite stringent requirements. Generally, these materials should be pyrogen-free, non-toxic, and biodegradable. At the same time, the products of their biodegradation should be non-toxic with a clear way of their excretion from the body. Polymers able to form nano- and micrometric dispersed phase in an aqueous medium are of great interest as drug delivery systems, adjuvants of new generations of highly effective vaccines, and bases for micronutrients.

In this work novel structured polysaccharides (dextrin and dextran) able to form such dispersions have been obtained and peculiarities of the synthetic approach have been studied. N-derivatives of glutamic acid have been used as crosslinking agents. Structurization takes place due to the Steglich reaction between hydroxyl groups of polysaccharides and carboxyl groups of crosslinking agents. Dicarboxylic glutamic acid enables crosslinking of dextrin/dextran macromolecules at any reagent ratio if the process is efficient enough (Fig. 1).



*Fig.1. Crosslinking of dextrin macromolecules*

Reaction with a moderate number of crosslinking points leads to the formation of the modified dextrin with a significantly increased molecular weight and branched structure of the macromolecule. Branched dextrin macromolecules possess surface-active properties and form self-stabilized water dispersions with a nanometric dispersed phase. On the other hand, a significant number of crosslinks between dextrin macromolecules leads to the formation of a 3D cross-linked network. Crosslinked dextrin macromolecules lose solubility, including solubility in water, and can only swell to a limited extent. Furthermore, if a critical amount of dextrin macromolecules are involved in the formation of the three-dimensional network, gel formation accompanied by a sharp viscosity increase will occur.

The raw material used to obtain the particles and the method of their formation ensures the absence of toxicity and controlled biodegradability confirmed by a number of cytological studies. Studies of physiological activity on living cells have shown that they can penetrate the cells and provide transport of solubilized biologically active substances.

Thus, the proposed synthetic approach allows obtaining non-toxic particles of nano- and/or micrometric size, capable of self-stabilization in an aqueous medium, and solubilization and delivery of bioactives.

# ОСОБЛИВОСТІ ГІБРИДНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ПОЛІМЕРІВ ГУМІНОВИМИ КИСЛОТАМИ ТА РЕЧОВИНАМИ БУРОГО ВУГІЛЛЯ

*Д.О. Савченко<sup>3</sup>, В.В. Лебедєв<sup>1</sup>, Д.В. Мірошниченко<sup>2</sup>, Д.Ю. Білець<sup>4</sup>,  
В.Р. Мисяк<sup>5</sup>, А.М. Вінник<sup>6</sup>, Ю.В. Реука<sup>7</sup>, І.І. М'якохліб<sup>8</sup>*

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61000,  
м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна, vladimirlebedev1980@ukr.net*

*Савченко Дмитро Олександрович, студент кафедри Технології жирів та продуктів  
бродіння, e-mail: dmitriy.savchenko2002@gmail.com*

<sup>1</sup> *Лебедєв Володимир Володимирович, канд. техн. наук, доц., доцент кафедри Технології  
пластичних мас і біологічно активних полімерів, e-mail:*

<sup>2</sup> *Мірошниченко Денис Вікторович, докт. техн. наук, доц., проф., завідувач кафедри  
Технології переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: dvmir79@gmail.com*

<sup>4</sup> *Білець Дар'я Юріївна, канд. техн. наук, доцент кафедри Технології переробки нафти,  
газу та твердого палива, e-mail: dariabilets@gmail.com*

<sup>5</sup> *Мисяк Всеволод Романович, студент кафедри Технології пластичних мас і біологічно  
активних полімерів, e-mail: vinnik47132512@ukr.net*

В роботі проведені дослідження гумінових кислот та речовин, як гібридних модифікаторів полімерів. Методом ІЧ-аналіз було проведені дослідження для визначення найбільш характерних функціональних груп в гумінових кислотах, одержаних з бурого вугілля. Серед найбільш характерних спектральних смуг гумінових кислот варто відмітити: фенольні –ОН гідроксильні групи при 3380-3400  $\text{cm}^{-1}$ , аліфатичні смуги С–Н при 2920-2940  $\text{cm}^{-1}$ , симетричні  $\nu\text{COO}$ – карбоксильні та  $\nu\text{CO}$  (фенольні),  $\nu\text{OH}$  (аліфатичні) при 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Встановлено, що саме наявність саме цих функціональних груп зумовлюють здатність гумінових кислот виконувати роль гібридного модифікатора по відношенню до полімерів.

**Ключові слова:** гумінові кислоти, гібридна модифікація, полімери, властивості

В роботі проведені дослідження гумінових кислот та речовин, як гібридних модифікаторів полімерів. Методом ІЧ-аналіз було проведені дослідження для визначення найбільш характерних функціональних груп в гумінових кислотах, одержаних з бурого вугілля, які отримували при екстракції бурого вугілля лужним розчином пірофосфату натрію з подальшою екстракцією 1 %-ним розчином гідроксиду натрію і осадженням мінеральної кислотою. Сутність методу полягає в обробці аналітичної проби палива лужним розчином пірофосфату натрію, подальшої екстракцією проби розчином гідроксиду натрію, осадженні гумінових кислот надлишком мінеральної кислоти і визначенні маси отриманого осаду.

В табл. 1 наведена характеристика дослідних зразків бурого вугілля різного ступеня метаморфізму. Необхідно зазначити, що зразки бурого вугілля дещо різняться, а саме: вміст аналітичної вологи коливається від 8,1 до 30,6 %; зольність від 8,3 до 48,7 %; вміст загальної сірки від 1,87 до 4,00 %; вихід летких речовин від 29,1 до 43,7 %.

*Таблиця 1*

## Технічний аналіз бурого вугілля

Зразок	Технічний аналіз, %			
	$W^a$	$A^d$	$S_t^d$	$V^d$
ГК1	16,8	48,7	2,50	29,1
ГК2	8,1	8,3	1,87	43,7
ГК3	30,6	36,7	4,00	43,7

Методом ІЧ-аналіз було проведено дослідження для визначення найбільш характерних функціональних груп в гумінових кислотах, одержаних з бурого вугілля. На рис. 1 наведені ІЧ-спектри досліджених гумінових кислот, а в табл. 1 представлені визначені їх основні спектральні смуги. Серед найбільш характерних спектральних смуг гумінових кислот варто відмітити: фенольні –ОН гідроксильні групи при 3380-3400  $\text{cm}^{-1}$ , аліфатичні смуги С–Н при 2920-2940  $\text{cm}^{-1}$ , симетричні  $\nu\text{COO}$ – карбоксильні та  $\nu\text{CO}$  (фенольні),  $\nu\text{OH}$  (аліфатичні) при 1100  $\text{cm}^{-1}$ .

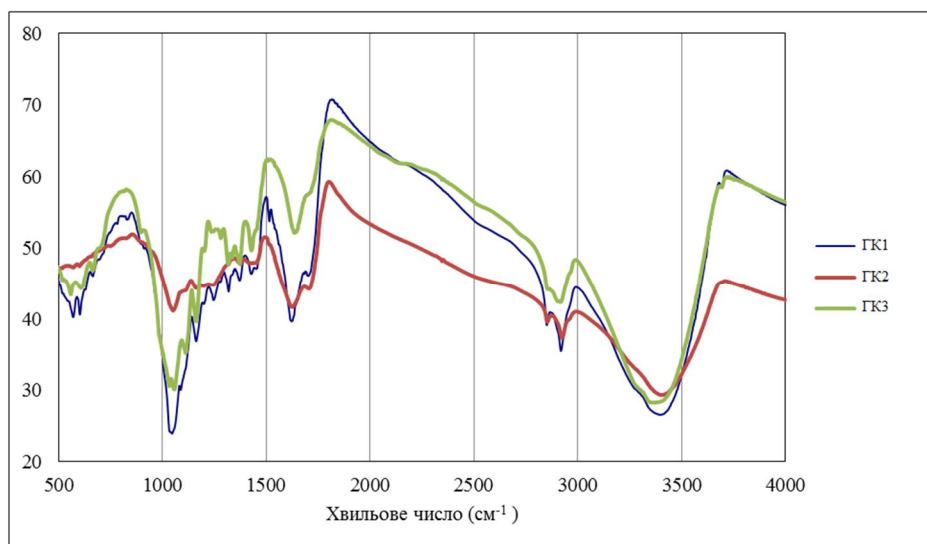


Рис. 1 ІЧ-спектри гумінових кислот: 1- ГК1, 2 – ГК2, 3 – ГК3

Таблиця 2

**ІЧ- спектральні характеристики гумінових кислот**

Область хвильового числа ( $\text{cm}^{-1}$ )	Функціональні групи
3380-340	фенольні –ОН гідроксильних груп
2920-2940	аліфатичні смуг С–Н
1650-1660	коливання $\nu\text{C}=\text{O}$
1540-1580	асиметричні $\nu\text{COO}$ – карбоксильні
1380-1400	симетричні $\nu\text{COO}$ – карбоксильні
1100	$\nu\text{CO}$ (фенольні), $\nu\text{OH}$ (аліфатичні)
1040	$\nu\text{C}-\text{N}$
1005	$\nu\text{CO}$
910	позафазні $\delta\text{CH}$ (ароматичний)

Встановлено, що саме наявність саме цих функціональних груп зумовлюють здатність гумінових кислот виконувати роль гібридного модифікатора по відношенню до полімерів. Наприклад, при додаванні гумінових кислот до желатину відбуваються конформаційні зміни його вторинної структури, при додаванні гумінових кислот до полівінілового спирту розвивається диполь-дипольна взаємодія у вигляді водневого зв'язку між гідроксильною групою ланцюгів полівінілового спирту і гідроксильними та карбоксильними групами гумінових кислот.

# HYBRID BIOMIMETIC POLYCATIONS CONTAINING PROTEINOGENIC AND NON-PROTEINOGENIC $\alpha$ -AMINO ACIDS

*Nino Zavrashvili<sup>1</sup>, Giuli Otinashvili<sup>1</sup>, David Tugushi<sup>1</sup>, Tengiz Kantaria<sup>1</sup>,  
Temur Kantaria<sup>1</sup>, Nino Kupatadze<sup>1</sup>, Ekaterina Chkhaidze<sup>2</sup>, Nino Neparidze<sup>2</sup>,  
Ashot Saghyan<sup>3</sup>, Anna Mkrtchyan<sup>3</sup>, Artavazd Poghosyan<sup>3</sup>, Ramaz Katsarava<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Institute of Chemistry and Molecular Engineering, Agricultural University of Georgia, Kakha Bendukidze University Campus, # 240 David Aghmashenebeli Alley, 0159 Tbilisi, Georgia.*

<sup>2</sup>*Department of Chemical and Biological Technologies, Georgian Technical University, Tbilisi, 69, Kostava str., 0175, Tbilisi, Georgia.*

<sup>3</sup>*Institute of Pharmacy, Yerevan State University, 1 Alex Manoogian Str., Yerevan 0025, Republic of Armenia.*

*Email: N.Zavrashvili@agrni.edu.ge*

*Tel: +995 599 301 042*

Cationic polymers (CPs) are synthetic gene delivery vectors which possess the ability to deliver genetic material to target cells. CPs neutralize the negative charge on plasmid DNA resulting in the formation of nanoscale polymer-DNA complexes (polyplexes) [1]. Synthetic biodegradable polymers (BPs) able to be purged from the body after executing their function, look especially valuable. One of the most attractive BPs are those made of diamine-diester monomers composed of  $\alpha$ -amino acid (AAs) which, in general, we call as biomimetic polymers. A library of biomimetic CPs have been obtained and studied for gene delivery purposes from naturally occurring AA L-arginine (R) [2]. Apart from gene delivery, the biomimetic CPs are of interest as antimicrobial, antioxidant, antitumor, anti-inflammatory, stimuli responsive agents, etc. We assumed that the incorporation into the polymeric backbones so called non-proteinogenic AAs (NPAA), revealing inherent physiological activity, can enhance the therapeutic potential of biomimetic CPs [3]. New hybrid biomimetic CPs composed of R- and NPAA-based diamine-diester monomers have been successfully synthesized using the solutin active polycondensation method (SACP) [4,5]. Biomedical nanoscale dispersed systems were obtained on the basis of synthesized hybrid CPs by nanoprecipitation/solvent displacement method. The mean diameter of the fabricated “cationic” nanoparticles ranges in size from 147 to 163 nm and the surface charge (zeta-potential) was up to +17 mV that can promote the cellular uptake of the nanoparticles hence increasing biological activity of the new constructs. The new CPs containing double-bond moieties of NPAA allylglycine, are also of interest for preparing hydrogels via crosslinking using e.g. bis-acryloyl polyethyleneglycols (PEGs) as hydrophilic cross-linkers thus making new smart hydrogels.

**Acknowledgment.** This work was supported by the International Science and Technology Center (ISTC) [grant # A-2289].

## References

- [1] Samal, S.K., Dash, M., Van Vlierberghe, S., Kaplan, D.L., Chiellini, E., Van Blitterswijk, C., Moroni, L. and Dubruel, P., *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(21), 7147.
- [2] Memanishvili, T.; Zavrashvili, N.; Kupatadze, N.; Tugushi, D.; Gverdtsiteli, M.; Torchilin, V.P.; Wandrey, C.; Baldi, L.; Manoli, S.S.; Katsarava, R. *Biomacromolecules*, 2014, 15, 2839.
- [3] Kaiser, J., Kinderman, S.S., van Esseveldt, B.C., van Delft, F.L., Schoemaker, H.E., Blaauw, R.H. and Rutjes, F.P., *Organic & biomolecular chemistry*, 2005, 3(19), 3435.
- [4] Zavrashvili, N., Otinashvili, G., Tugushi, D., Kantaria, T., Kantaria, T., Kupatadze, N., Chkhaidze, E., Neparidze, N., Saghyan, A., Mkrtchyan, A. and Poghosyan, A. *Bull. Georg. Natl. Acad. Sci*, 2021, 15(3), 41.
- [5] Zavrashvili, N., Otinashvili, G., Kantaria, T., Kupatadze, N., Tugushi, D., Saghyan, A., Mkrtchyan, A., Poghosyan, S. and Katsarava, R. *Advanced Materials, Polymers, and Composites: New Research on Properties, Techniques and Applications*, 2021.

# EFFECT OF DIFFERENT BIO-BASED RAW MATERIALS ON PROCESSING AND THERMAL PROPERTIES OF URETHANE PREPOLYMERS

***Joanna Niesiobedzka<sup>1</sup>, Janusz Datta<sup>1\*</sup>***

<sup>1</sup>*Gdańsk University of Technology, Faculty of Chemistry, Deptment of Polymers Technology  
11/12 Gabriela Narutowicza Street, 80-233 Gdansk*

*\*Corresponding author (J.Datta): janusz.datta@pg.edu.pl*

Polyurethane materials are gaining interest due to their wide range of applications (elastomers, fibers, foams, adhesives, coatings, etc.) [1]. Polyurethanes can be synthesized by polyaddition of di- or polyisocyanates with polyols and hydroxyl-terminated chain extenders. The structure of polyurethanes consists of two types of segments, called soft segments and hard segments. The ratio between these segments can be controlled during the manufacturing process. By the appropriate substrate selection, it is possible to obtain materials with well-defined properties [2]. Petrochemical substrates are commonly used to synthesize polyurethanes. Relying on crude oil for monomer production is disadvantageous due to its limited resources and frequent price fluctuations [3]. Furthermore, due to the environmental concerns associated with the use of petroleum-based feedstocks, current studies on polyurethanes are mainly focused on the synthesis of substrates from bio-based feedstocks. Bio-based polyurethane materials have been shown to be a viable alternative to materials derived from petrochemical monomers and oligomers. In the present paper, a series of experiments were carried out to synthesize various urethane prepolymers using natural substances. These substances were characterized by an increased green carbon content in the chemical structure.

In the first step bio-based diisocyanates Tolonate X FLO 100 and two types of polyols: PRIPLAST 3294 and Velvetol H2400 (PO3G) were reacted to obtain prepolymer. The obtained prepolymers differed in the content of isocyanate groups (about 6 and 8%). Table 1 shows the actual amounts of unbound isocyanate groups measured after a two-hour reaction time. The relationship between the structure, thermal and processing parameters of bio-derived ether- and ester-derived urethane prepolymers, were investigated [4].

*Table 1*

<b>NCO content</b>			
Composition of sample	Calculated percentage of unreacted - NCO groups	Sample code	Determined percentage of unreacted isocyanate groups [%]
<i>Tolonate X FLO + Velvetol H2400</i>	6%	PRE_PO3G_6	5,22±0,03
<i>Tolonate X FLO + PRIPLAST 3294</i>	6%	PRE_PRIPL_6	5,51±0,14
<i>Tolonate X FLO + Velvetol H2400</i>	8%	PRE_PO3G_8	7,28±0,03
<i>Tolonate X FLO + PRIPLAST 3294</i>	8%	PRE_PRIPL_8	8,42±0,08

The chemical structure of the synthesized prepolymers was confirmed by Fourier Transform Infrared (FTIR) and Proton Nuclear Magnetic Resonance (NMR).

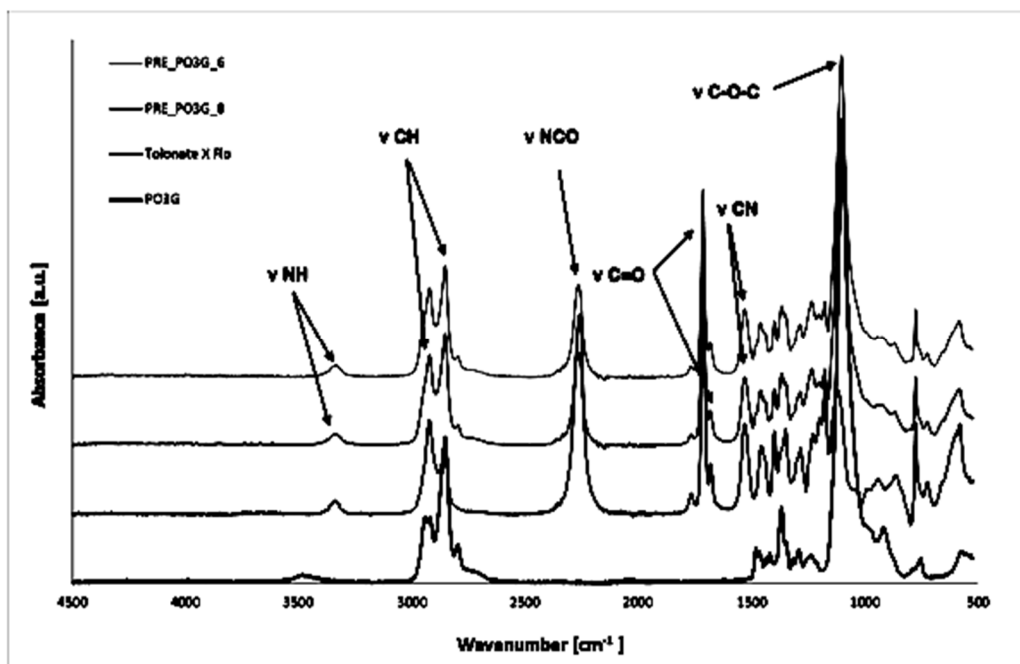


Fig. 1. FTIR spectra of ether-urethane prepolymers and monomers

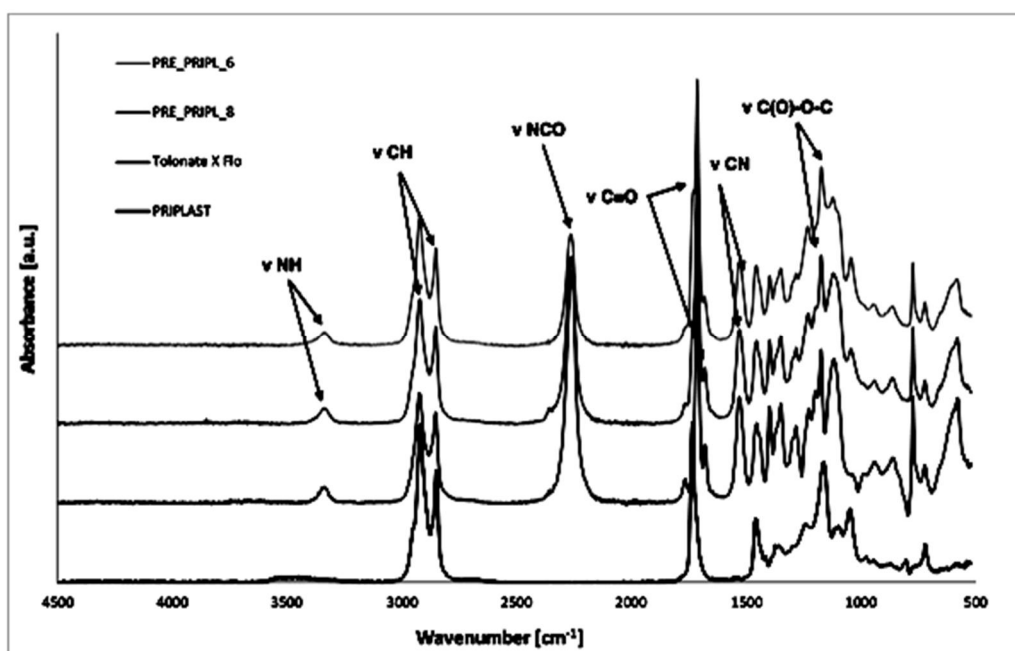


Fig. 2. FTIR spectra of ester-urethane prepolymers and monomers

Fig. 1 shows FTIR spectra for polyether polyol, bio-based isocyanate and prepolymers with ca. 6% and 8% of unreacted NCO groups. For each sample, characteristic functional groups were identified. In Fig. 2 spectra of ether-urethane prepolymers, polyether polyol and bio-based isocyanate were presented. Characteristic vibrations of the N-H bond, C-N bond and C=O bond of the urethane group were observed for all prepolymers.

The thermal properties of prepolymers and polyurethanes greatly depend on the substrates used in their synthesis. Due to the emission of gaseous products, their thermal degradation is a very complex process. Data in Table 2 show the differences in thermal stability of the monomers and obtained prepolymers.

**Thermal decomposition characteristics of bio-based materials**

<i>Sample code</i>	$T_5$ [°C]	$T_{10}$ [°C]	$T_{50}$ [°C]	$T_{90}$ [°C]	$m_{r550}$ [°C] [%]
<i>PO3G</i>	353,9	387,9	429,9	441,9	1,1
<i>PRIPLAST</i>	376,7	424,1	464,8	502,7	1,3
<i>TOLONATE X FLO</i>	261,5	274,2	324,7	374,5	0,45
<i>PRE_PRIPL_6</i>	280.0	297.8	372.3	475.1	1.1
<i>PRE_PO3G_6</i>	286.4	303.9	388.3	459.4	0.4
<i>PRE_PRIPL_8</i>	266,9	286,2	352,4	463,1	1,24
<i>PRE_PO3G_8</i>	277,9	292,2	358,4	426,9	0,8

Table 2 presents a summary of temperatures at which the mass loss of bio-based urethane monomers and prepolymers was 5, 10, 50, and 90%, respectively. The last column of Table 2 provides the amounts of residues after combustion at 550 °C. The table shows a relationship in which the loss of 5% by weight of the ester polyol occurs at a higher temperature (376.7 °C) than for the ether polyol (353.9 °C). This is due to the branched structure of the ester polyol and its higher molecular weight.

This paper presents a method for the synthesis of urethane prepolymers from substances of natural origin. The analysis showed a significant influence of the origin of the substance on the structure and properties of polyurethane materials. This is mainly due to their complex structure. FTIR analysis confirmed the presence of unbound NCO groups in the obtained prepolymers. Moreover, it showed the differences in the intensity of the absorption bands depending on the amount of unbound NCO groups. Rheological tests determined the effect of polyol used on the viscosity of the systems, which is a very important parameter in plastics processing. A twofold decrease in viscosity of the ether urethane prepolymer in comparison with the ester urethane prepolymer was demonstrated, which makes ether urethane prepolymer more advantageous for industrial applications. The effect of NCO groups on the viscosity of the obtained products was also observed. An increase in the content of unreacted NCO groups decreases the viscosity of the systems. It was concluded that prepolymers with 8% content of unreacted NCO groups will be more favorable to be used in processing.

#### References

- [1] Seymour, R.B.; Kauffman, G.B. Polyurethanes: A Class of Modern Versatile Materials. *Journal of Chemical Education* 1992, 69, doi:10.1021/ed069p909.
- [2] Tersac, G. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*. Milhail Ionescu. Rapra Technology, Shrewsbury, UK; 2007; Vol. 56; ISBN 9781847350350.
- [3] Shastri, V.; Stevens, M. *Polymer Foams*. *Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering*, Second Edition – Four Volume Set 2008, 2270–2274, doi:10.1201/b18990-217.
- [4] Niesiobędzka, J., Głowińska, E., & Datta, J. (2021). Eco-Friendly Ether and Ester-Urethane Prepolymer: Structure, Processing and Properties. *INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES*, 22, 12207. <https://doi.org/10.3390/ijms222212207>



# DIRECT AND NON-DIRECT MEASUREMENT TECHNIQUES OF MOLTEN POLYMERS FLOW

***Tomasz Sterzynski, Karol Bula***

*Poznan Univeristy of Technology, Institut of Materials Technology,  
PL60-965 Poznań, Poland, tomasz.sterzynski@put.poznan.pl*

## 1. Introduction

To measure the flow vectors of molten polymer streaming through dies and mold channels numerous measurements are used now-a-days. Depending on the flow architecture and the estimated outcome, the studies may be realized using direct or non-direct techniques. Similar concerns if the quantitative values are expected, or simply qualitative information's are awaited. In case of non-direct experiments usually temperature or/and pressure fields are registered, so the sensors may be placed in flowing medium, a system provoking flow field troubles. Qualitative flow path of molten polymers may be detected by means of *so called* markers technique, *i.e.* by using of micro plates markers introduced into the streaming polymer, followed by microscopic observation of the fractured section of solidified parts. The Laser Doppler Velocimetry (LDV) presents an efficient and touchless technique of quantitative and qualitative determination of flow velocity of gases and liquids, in this case velocity values and its vector directions may be determined instantaneously.

The structure and properties of polymeric parts formed in molten state are significantly macromolecular orientation dependent. The anisotropic effects related to orientation in a form of flow dependent shrinkage, thermal stability, thermal and heat conductivity etc. are described in many papers. The anisotropy of mechanical properties [1, 2] like elongation and elastic modulus, thermal conductivity anisotropy [3, 4], as well as variation of the thermal properties [5, 6] present also a result of macromolecular orientation.

The measurements of differential scanning calorimetry (DSC), wide-angle X-ray scattering (WAXS), scanning electron microscopy (SEM), *atomic force microscopy* (AFM) and calorimetric, spectroscopic and microscopic methods are customarily used to determine the structure / properties relationship. The orientation dependent measurements are realized by specific sample preparation like: micro cuts of microscopic samples, cutting of mg-like samples for DSC, creation of special forms of samples, for example films with a micrometric thickness, or etching [7] for materials where the spherulitical morphology on the surface ought to be detected. The gradient dependent investigations are applied to find the structure development, mainly in case of products with larger thickness [8]. The molten flow visualization, by means of optical observation of flow lines, is used in the case when the structure formation during polymers processing has to be detected and described. Due to certain experimental restrictions this method is still in development.

## 2. Flow visualization

The flow path of molten polyethylene at the capillary entrance were published already in 1960 [9]. The flow below and above the critical value of shearing, leading to distorted stream of molten polymer, allowing to determine the dissipated energy in a steady flow into the capillary, is presented on Fig. 1.



*Fig. 1. The flow of molten LDPE at the inlet of the die [9]*

## 2.1 The microplates additives as flow markers

A relatively simple observations of molten polymer flow lines by streaming through the channels and dies may be done by using the microplate – like additives placed into the polymer; where the most frequently used are talk and mica. In this case the preparation of composites of thermoplastic material with a defined quantity of plate – like additives has to be realized. The talk particles with a mean average dimension of 3  $\mu\text{m}$ , are presented [10] on Fig. 2.

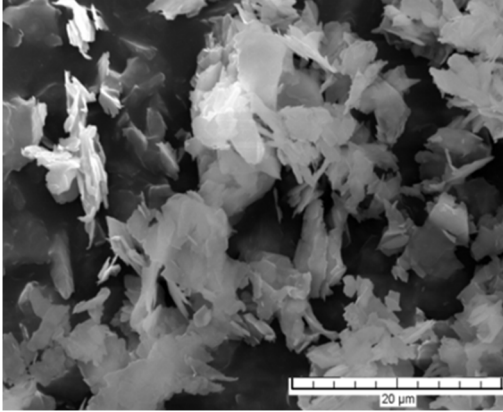


Fig. 2. SEM image of talc particles Naintzsch A10 (from Luzenac) [10]

This experimental technique was used by [11, 12] in extrusion/injection molding processing, where by means of microscopic observation the polymeric flow lines were estimated. An assumption is taken into account, that the plate-like talk particles are ordered along the flow lines of molten polymer. According to earlier trials [10], we have found that the best concentration of the plate-form markers is about 10 wt %, where the mica – makers are less convinced for such investigation.

The visualization of cavity filling procedure was described by Bociąga et al. [13,14], where the talc filled low density polyethylene was used for the detection of flow lines of molten polymer in an injection mold, with multiple cavities. The slices cut perpendicular to the flow direction of the runners of the mold cavity, served for observations by means of optical microscopy with polarized transmitted light (MOP), and the allocation of the plates was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). A statement of a "fountain flow" of molten polymer by filling the mold cavity was published before [10] for various forms and dimensions of flow lines distribution. Depending on the thickness of polymeric product, a clear partition of three flow lines orientation areas on the cross section of the product, was observed.

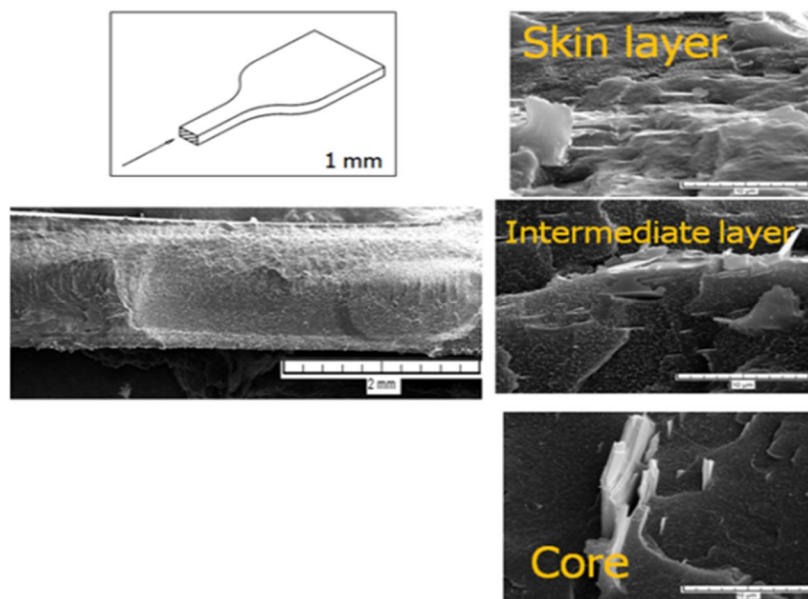
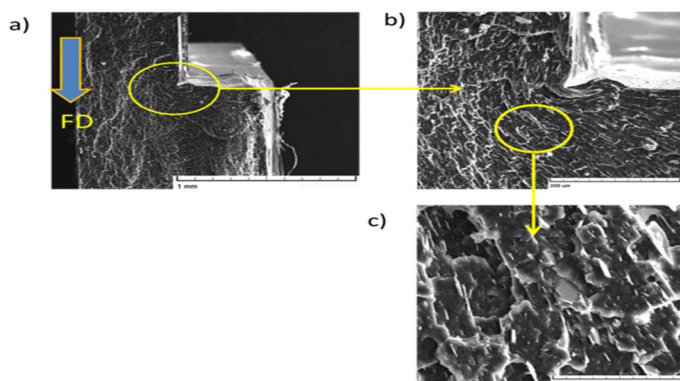


Fig. 3. SEM images on cross sections of 1 mm thick injection molded part of PE-LD 10 wt % of talc [10]

At the skin layer an alignment of markers indicates the presence of shear flow of molten polymer in this zone. Perpendicular location of the markers, at the core of the polymer flow signify a "fountain flow" at the middle axis of the cavity (Fig. 3). At the region between core and skin layers, an intermediary arrangement of markers is observable, an effect which signify a filling of the cavity by a fountain-like flow [10, 12-14].

The flow of molten polymer with markers was studied to detect flow lines [15] by filling a mold with metal inserts, applied often by production of the light constructions for automotive, aircraft and other applications, as a demand by growing applications of light-construction. The development of new adhesive metal-polymer connections, completed without any additional mechanical or chemical coupling was the studied case. The flow lines were determined at the cavity entrance by use of the markers introduced into polypropylene HP 500N (Bassel Orlen Polyolefins, Plock, Poland, MFR = 12 g/10 min), commercially available talc extra 10 (purchased from Aurum Chemicals, Katowice, Poland) was used as flow markers.

The observed area (Fig. 4) was focused on the domain where the cross section of the flow abruptly increases, of about a double thickness comparing to the channel. In this case a local disorientation of polymer flow, seen in a form of the flow lines of melted polymer with plate-like particles, was observed. On the side view of the narrow edge on the top surface of platelet particles, a visible markers order of macromolecules flow path, during channel/cavity filling may be seen. In this case talc was successfully used for quantification of orientation/disorientation of polymer structure in micro and macro-scale observation.



*Fig.4. SEM of: a – brittle fractured sample (PP/10 wt % of talc), b – magnification of selected area, c – location of talc particles, (FD – flow direction)*

Significant change of the flow induced ordering of markers, by passing a sharp edge of the cavity inlet, may clearly be observed (Fig. 4). A primary flow of the markers is strongly modified by an extension of the channel cross section (Fig. 4b), resulting in an almost perpendicular flow relatively to the main filling direction. Shortly after, an alignment of markers again in the main flow direction (Fig. 4c) resulting in a macromolecular orientation, may be seen [15].

### **3. The touchless optical flow velocity measurements**

The arrangement of fibers additives by flow of polymeric composites inside the orifice narrow channels was investigated by visualization and numerical evaluation by [16]. The homogenization process of a composite of low density polyethylene with carbon black was observed by visualization and published by Wang et al. [17-21]. Using a window mounted directly in extruder barrel, the dynamic mixing in a single screw extruder was observed, and time dependent mixing process, its fluctuation as a function of screw velocity, and residence time were determined. A direct flow observation, by using of glass windows placed in the twin-screw barrel, allowed to an online visualization of the quality of mixing procedure of polymer blends, composed of various ratios between polypropylene (PP) and polystyrene (PS) parts. [22].

Masato et al. [23], by means of sapphire optical windows fixed in the injection mold, realized a visualization of PS molten flow in an injection mold, with various mold surface coatings, allowing to follow the wall slip. An importance of adhesion at the polymer-mold interface was demonstrated by means of contact angle of molten polystyrene across the mold surface coatings. An interesting visualization of the instabilities in polymer flow was proposed by Nabialek [24], by polymer flow during cavity filling phase. An injection mold with transparent glass ceramic Zerodur sight-glasses, [25], with a nearly zero coefficient of thermal expansion allowed the observations of in situ flow of the molten polymer. An effect of polymer flow around the rectangular obstacle at the cavity, as well as the jetting phenomena were observed as well.

#### **4. The Laser Doppler Velocimetry (LDV) of molten polymers flow**

A very effective method of gases and liquid systems flow velocity determination may be directly realized by means of LDV, also known as Laser Doppler Anemometry (LDA) [26], a technique based on the Doppler principle in optics. In this case the flow velocity of gases and liquids is determined touchless, i.e. only a laser beam is positioned in the stream, thus a non-distortion of the flow is achieved, which is main advantage of LDV. The velocity vector may be touchless fully determined, with its direction, turn and local position. The LDV experiments are supplying information's essential by channels and dies designing in numerous applications, permitting to optimize flow pathway of practically all streaming mediums. The LDV was engaged in 1964 by Yeh and Cummins [27] by measurements of the water flow velocity profiles. Owing to a complex design of LDV measurement systems by molten polymers flow determination, i.e. by trials operated in higher temperatures, with use of thermally resistant optical systems, with its description may be found in few papers [28--32].

The experimental setup and way of molten polymer flow by LDV were published by [33], where equally as in [27--31] the Authors used a slit die with a planar contraction of 14 : 1, operating in the steady state of flow. The optics of the LDV system was reliable even for low flow velocities, thus to improve the signal quality the TiO<sub>2</sub> tracer particles were introduced into the polymer. The estimated flow velocity error was a few per cent, i.e. significantly lower comparing with measurements of the volume flow rate. The viscosity function were formulated over a wide range of shear rates, using velocity profiles by fully developed flow in the slit die. These estimations were additionally checked by experiments performed with a capillary rheometer, thus it has open a way to acquire quantitative insight into the flow of polymer melts, and to check the validity of certain model calculations.

Wassner et al. [34] determined entry flow velocity of low-density polyethylene by LDV, using an experimental extrusion set with a slit die. This experimental technique was applied as well by determination of the secondary flow of the polyolefins melts, depending on its molecular structure [35]. Based on molten PS flow, realized instantaneously by birefringence and LDV, the volume defects observed by extrusion were discussed by Combeaud and other [36]. The determination of stress and flow velocity distribution on cross section of the channel was realized by Schubert and Muenstedt [37]. by use of an analogous experimental set, i.e. instantaneously birefringence and LDV measurements. The influence of processing parameters on the secondary flow of polyethylene, measured by LDV, by three dimensional entrance flow of LDPE and LLDPE into a slit die, were published by Hertel and Muenstedt [38, 39]. In [40] the experimental studies of sharkskin instability, using linear low density polyethylene (LLDPE) which exhibits sharkskin instability and low density polyethylene (LDPE) which does not show any instability over a broad range of flow rates in his investigations are presented. The LDV with a slit die was combined with rheological measurements in both uniaxial extension and shear flow.

The principle of the LDV technique is presented on Fig. 4. The primary laser beam radiation is splattered on two beams, where by one of them by passing a Bragg cell, a defined shift of light beam frequency is achieved [26--29, 33].

Two beams are focused and create a measurements volume, with dimensions of some micrometers, where the flow velocity is determined. This volume dimension may vary depending on the angle between the focused beams, and the distance between the lens and the position in molten flow (Fig. 5).

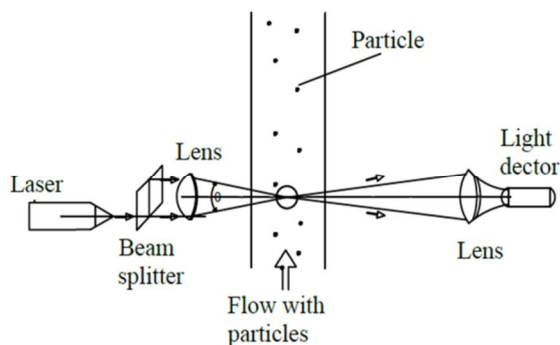


Fig. 4. The principle of laser Doppler velocimetry technique

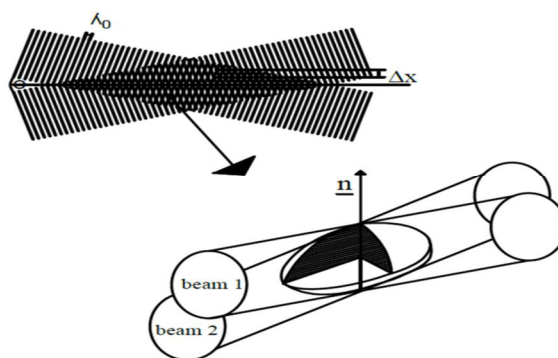
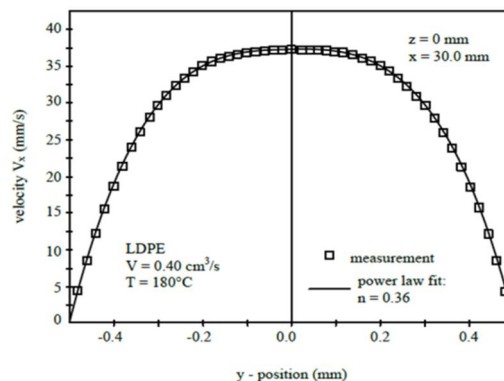


Fig.5. The measurements volume created by focused laser beams with the interference lines

Distance between an optical system and extrusion die may not be too short, due to relatively high temperature of the streaming molten polymers, [28, 29, 33]. To create the back-scattered light, necessary to achieve a Doppler effect in streaming medium, the micro particles (TiO<sub>2</sub>) [28, 29, 33] are dispersed in the liquid, The LDV measurements of molten polymers flow are usually limited by technical problems, like a requirement of a transparent extrusion die with high temperature and pressure resistance. A guarantee of a tightness of the die is another important requirement. It was found that most favorable results [23, 28, 30] were completed by Zerodur [24], a low thermal expansion glass ceramic for special optical applications, with specific thermal resistance and optical properties, relatively simple for mechanical formation.

The LDV gives the possibility to determine the flow values, even close to die wall, where a significant shearing in the streaming molten polymer occurs (Fig. 6). The flow velocity on the cross section of the die, 30 mm after the entry to the die, is presented on Fig. 6 where a fully developed flow is characterized by relatively wide core non-sheared section, and near wall part with predominating shearing of the molten polymer.

Fig. 6. Flow velocity distribution of LDPE on cross section of the die; comparison of LDV with power law fit for  $n = 0.36$ ; measurements realized on section of die at the flow position  $x = 30$  mm [39 similar results at 30--32]



Usually the velocity vector is determined at the surface normal to the optical axis of the LDV system, thus, adjusting the optical system the velocity vectors in direction perpendicular to the flow axis may be measured. The investigations of velocity vectors in the radial directions (secondary flow) may be important specially when the flow reaches the high Reynolds values, what is habitually not the case by molten polymers streaming.

## 5. Conclusions

Several methods of molten polymer flow determination were presented, necessary to determine the role of flow induced macromolecular orientation on the products properties, what is the case if isotropy and/or anisotropy of the physical properties are decisive by polymeric products applications.

The direct touchless flow detection by LDV, allows to provide the values of velocity vectors at channels, cavities *etc.*, thus to give a way to design molten polymer flow, and to verify the rheological models. From this point of view the LDV presents an important technique, currently used for the designing of turbines, flow meters *etc.* The main limitation of LDV is however a high cost of such equipment and relatively long time necessary to establish the molten polymer measurement system.

On the contrary, the microscopic observation of cross section of polymers filled with markers, presents a simple and low cost experimental method, supplying multipurpose information's of the flow lines distribution on the section of the streaming polymer. These data's are habitually sufficient for the validation of mold cavity filling simulations, and/or for prediction of the macromolecular structure, thus giving evidence's of the possible structure/properties anisotropy.

**Acknowledgment;** this work was supported by the Polish National Scientific Center (NCN) in the frame of Grant OPUS 2016/21/B/ST8/03152, what is greatly acknowledged.

## References

- [1] Speranza V., Liparoti S., Pantani R., Titomanilo G.: *Materials* 2019, 12 (3), 424. <http://dx.doi.org/10.3390/ma12030424>
- [2] Ran S., Yuezhen B., Xigao J.: *Polymer Bulletin* 2018, 75, 947. <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-017-2073-4>
- [2] Prociak A., Pielichowski J., Sterzyński T.: *Polymer Testing* 2000, 19, 705. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(99\)00042-2](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(99)00042-2)
- [3] Prociak A., Sterzyński T., Pielichowski J.: *Polymer Engineering and Science* 1999, 39, 1689. <https://doi.org/10.1002/pen.11563>
- [4] Karger-Kocsis J., Bárány T.: *Composite Science Technology* 2014, 92, 77. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.12.006>
- [5] Sterzyński T., Śledź I.: *Polimery* 2007, 52, 443.
- [6] Bassett D.C., Olley R.H.: *Polymer* 1994, 25, 935. [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(84\)90076-4](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(84)90076-4)
- [7] Sterzynski T., Lambla M., Georgi F., Thomas M.: *International Polymer Processing* 1997, 12, 64. <http://dx.doi.org/10.3139/217.970064>
- [8] Bagley E.B., Birks A.M.: *Journal of Applied Polymer Science Physics* 1960, 31, 556.
- [9] Banasiak A., Sterzyński T.: *Polimery* 2004, 49, 442.
- [10] Nguyen-Chung T., Mennig G.: *Plastics Rubber and Composites* 2006, 35, 418. <http://dx.doi.org/10.1179/174328906X149709>
- [11] Banasiak A., Błędzki A., Sterzyński T.: "Flow lines visualization by injection molding of a model system PE + talc", *Proceedings of PPS 2003 Europe-Africa Meeting of the Polymer Processing Society*, 14--19 September 2003 Athens, Greece, p. 93.
- [12] Bociąga E., Jaruga T., Sterzyński T., Banasiak A.: *Archives Materials Science and Engineering* 2007, 28, 165.
- [13] Bociąga E., Jaruga T.: *Polimery* 2006, 51, 11.
- [14] Bula K., Szymańska J., Sterzyński T. et al.: *Polymer Engineering and Science* 2019, 59, 271. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.25047>

- [15] Parker J-Y., Dong-Wook O.H.: *Transaction of the Korean Society of Mechanical Engineers* 2018, 42, 365. <http://dx.doi.org/10.3795/KSME-B.2018.42.5.365>
- [16] Wong A.C-Y., Lang Y.: *Journal of Polymer Research* 2008, 15, 11. <http://dx.doi.org/10.1007/s10965-007-9138-2>
- [17] Wong A.C-Y., Zhu F., Liu R., Liu T.: *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications* 1997, 26, 336.
- [18] Wong A.C-Y., Liu T., Lam J., Zhu F.: *International Polymer Processing* 1999, 14, 35. <https://doi.org/10.3139/217.1527>
- [19] Wong A.C-Y., Liu T., Zhu F., Lam Y.: *Advanced Polymer Technology* 2000, 19 (1), 1. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1098-2329\(20000117\)19:1<1::AID-ADV1>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-2329(20000117)19:1<1::AID-ADV1>3.0.CO;2-Z)
- [20] Wong A.C-Y., Lam Y.: 21st Meeting of Polymer Processing Society, Leipzig, Germany, June 19--23, 2005.
- [21] Chen H., Sundararaj U., Nandakumar K. et al.: *International Polymer Processing* 2004, 19, 342. <http://dx.doi.org/10.3139/217.1839>
- [22] Masato D., Sorgato M., Babenko M. et al.: *Materials and Design* 2018, 141, 286. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2017.12.048>
- [23] Nabiałek J.: *Przetwórstwo Tworzyw* 2013, 3, 235.
- [24] Haug R., Heimerl W., Hentschel R. et al.: "Low Thermal Expansion Glass Ceramic" (Ed. Bach H.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1995, pp. 107—214. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-03083-7>
- [25] Durst F., Melling A., Whitelaw J.H.: "Principles and Practice of Laser-Doppler Anemometry", Academic Press, Cambridge 1976, p. 412.
- [26] Yeh Y., Cummins H.: *Applied Physics Letters* 1964, 4, 176. <https://doi.org/10.1063/1.1753925>
- [27] Kramer H., Meissner J.: "Rheology vol. 2. Fluids" (Eds. Astarita G., Marrucci G., Nicolais L.), Plenum Publ., New York 1980, pp. 463.
- [28] Sterzyński T.: *Polimery* 1985, 30, 343.
- [29] Sterzyński T.: *Polimery* 1985, 30, 409.
- [30] Sterzyński T.: *Polimery* 1985, 30, 456.
- [31] Sterzynski T. Bula K., *Polimery* 2019, 9, 569-576. <http://doi.org/10.14314/2019.9.1>
- [32] Schmidt M., Wassner E., Muenstedt H.: *Mechanical Time-Depend Materials* 1999, 3, 371.
- [33] Wassner E., Schmidt M., Muenstedt H.: *Journal of Rheology* 1999, 43, 1339.
- [34] Muenstedt H., Schwetz M., Heindl M., Schmidt M.: *Acta Rheologica* 2001, 40, 384.
- [35] Combeaud C., Vergnes A., Merten A. et al.: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 2007, 145, 69. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnnfm.2007.01.002>
- [36] Schubert S., Muenstedt H.: *Acta Rheologica* 2008, 47, 111. <http://dx.doi.org/10.1007/s00397-007-0219-2>
- [37] Hertel D., Muenstedt H.: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 2008, 153, 73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nnfm.2007.12.004>
- [38] Hertel D., Valette R., Muenstedt H.: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 2008, 153, 82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nnfm.2007.11.010>
- [39] Burghilea T., Griess H.-J., Munstedt H.: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 2010, 165, 1093. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nnfm.2010.05.007>



# A NON-DESTRUCTIVE TECHNIQUE USING LAMB WAVES FOR QUALITY DETERMINATION OF POLYMER-METAL LAMINATES

*Jagoda Nowak-Grzebyta, Frans Meijer, Ewa Stachowska, Tomasz Sterzyński*

*Poznan University of Technology, Poznan ul. Piotrowo 3, 60-965, Poland,  
jagoda.pa.nowak@doctorate.put.poznan.pl, frans.meijer@os.put.poznan.pl,  
ewa.stachowska@put.poznan.pl, tomasz.sterzynski@put.poznan.pl*

Polymer-metal laminates are widely used nowadays. They offer reduced weight and improved physical properties, like elastic modulus, tensile and flexural strength, resistance to dynamic charges etc., compared with pure metal or polymer components. These laminates are applied in various industrial branches, e.g. aerospace, automotive industry, production of medical equipment, house-hold equipment and others. Created the right way, metal and polymer form one piece, easily to be mounted in mechanical constructions.

The selection of materials of both laminate partners should be based on properties like low thermal expansion differences, compatibility with environmental conditions, electrical and low thermal conductivity or resistance, ability of vibration damping of the construction and others. The assembling of both materials is nowadays obtained directly during processing, without additional steps, i.e. using common procedures, like injection molding with metallic inserts [1–6]. Due to the very short-timed production cycles of metal-polymer joints required today, connection defects can often appear.

Application of non-destructive testing (NDT) is useful to check individual components for possible failures, to make sure the requirements are fulfilled. Several NDT techniques are used nowadays like ultrasound [7,8], radiography [9–11], ultrasonic vibrometry [12], scanning laser Doppler vibrometry [13] and others [14–17]. In our previous work [18] steel-polyamide laminates, joined together with a thin layer of epoxy glue, were studied by comparing the amplitude and phase patterns of the vibrating points of the sample. We also investigated with this method aluminum-polyamide laminates connected by adhesion [19]. In both cases connection defects could be detected and localized by measurements of the differences in the vibration amplitudes on both sides of the sample. In the present study we undertook to observe anti-symmetric A0 Lamb waves at different vibration frequencies of the laminate samples and used their behaviour to test for the presence of small defects [20]. Propagation of Lamb waves within an isotropic medium is well defined, but this is not the case for laminates. This is due to the anisotropy of the strongly attenuative and dispersive nature of the polymers [21]. Digital holographic vibrometry (DHV) was used in our investigations to determine the propagation of the Lamb waves on both the metal and the polymer side of the laminate simultaneously. In this way the connection quality of laminates made from aluminum and polymer blends was evaluated. DHV can be relatively simple performed and in a relatively short time. This is useful for routine testing of components in a laboratory as well as in an industrial production environment.

Laminates produced as joints of aluminum and polyethylene-polyamide blends with compatibilizer maleic anhydride (MAH) monomer show good stability.

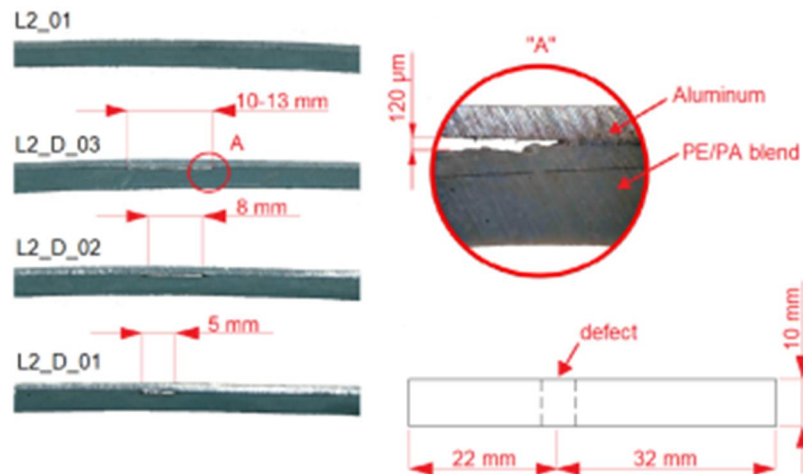
Three types of polymer blends contained 80 wt.% of LDPE with different PA6 and PE-g-MAH content (1 wt.% and 3 wt.%) were used to prepare aluminum-polymer laminates, L1, L2 resp. L3 (in this way we could also study the influence of the compatibilizer):

- L1 PE/PA: 80 wt.% LDPE, 20 wt.% PA,
- L2 PE/PA/MAH1: 80 wt.% LDPE, 19 wt.% PA, 1 wt.%MAH,
- L3 PE/PA/MAH3: 80 wt.% LDPE, 17 wt.% PA, 3 wt.%MAH.



For all laminates a 1 mm thick aluminum sheet PA11 (AW-5754) was used. The dimensions of a single metal sheet were 100 x 10 mm<sup>2</sup> (length x width). The metal-polymer laminates were produced by compression molding using a hydraulic press.

We made three sets of laminates, resp. L1, L2, L3, connected only adhesively during compression moulding. Every set contained samples with and without defects. The defects varied in size: 5 to 13 mm broad across the full width of the sample (see Fig. 1). Samples with a defect were coded in the label with a D followed by a number indicating the size of the defect, see Fig. 1.



*Fig. 1 L2 samples with and without a connection defect. The approximate location of a defect in the measured part of the sample is also indicated*

To detect possible defects in these joints the phase velocity of the Lamb waves was simultaneously determined on the metal and the polymer side by means of digital holographic vibrometer Optonor Vibromap 1000 [22]. DHV allows the detection of the amplitude and phase of a large number of vibrating points (in our case up to 300000) simultaneously and synchronously.

The transducer was placed on the polymer side of the laminate in direct contact with the sample surface and clamped along with the sample. During measurement the samples were continuously excited to a harmonic vibration with an amplitude of a few to 50 nanometers. The frequency was varied from 200 Hz to 10 kHz in steps of 10 Hz and with steps of 100 Hz from 10 kHz to 80 kHz. This enabled us to observe anti-symmetric  $A_0$  Lamb waves – this type of wave is dominant below 100 kHz [23, 24]. The set-up we designed allowed to observe simultaneously an area of about 10x50 mm<sup>2</sup> of both upper and lower surface of the sample during a single measurement (see Fig. 2). Special software, written by us in the programming language R [25], was used to compare both sides of the sample.

For all samples (including a 1 mm thick aluminum only plate and a 2 mm thick polymer only sample) the whole frequency range in which clear phase and amplitude patterns could be observed was studied.

First strips of pure aluminum resp. polymers were tested. A noticeable reaction to the excitation of the aluminum only plate was observed only up to about 61 kHz. The polymer only samples made of PE/PA, PE/PA/MAH1 and PE/PA/MAH3 blends, were showing vibration patterns up to 25, 57 and 24 kHz respectively. For the PE/PA/MAH1 polymer only samples the frequency range is more than twice as large as for the PE/PA and PE/PA/MAH3 polymer only samples and comparable to the aluminum only sample. We tested three sets of laminate samples

(L1, L2, L3). For laminates of aluminum and polymer those ranges changed significantly. In the case of L1 (PE/PA) the upper limit increased from 25 kHz to 41 kHz and for L2 (PE/PA/MAH1) this decreased from 57 kHz to 40 kHz. Such a change was not observed for L3 (PE/PA/MAH3) laminates. Without a defect both sides of the sample move together and in the same direction – anti-symmetric Lamb wave  $A_0$  [20, 26,27] (see Figs 3a and 4). It is still possible to determine the Lamb wavelength from the phase pattern, even when the amplitude pattern is not very clear (see Fig. 3b). From Fig. 4b, the amplitude averaged across the width of the sample, we can deduce the Lamb wavelength and because we know the excitation frequency we can calculate the velocity.

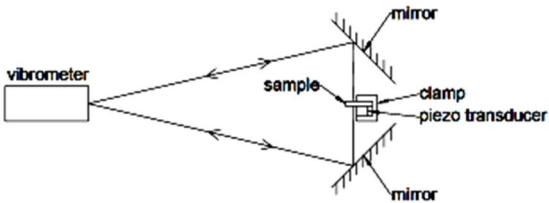


Fig. 2. Side view of the improved holographic vibrometric measurement set-up to look at two sides of the sample simultaneously

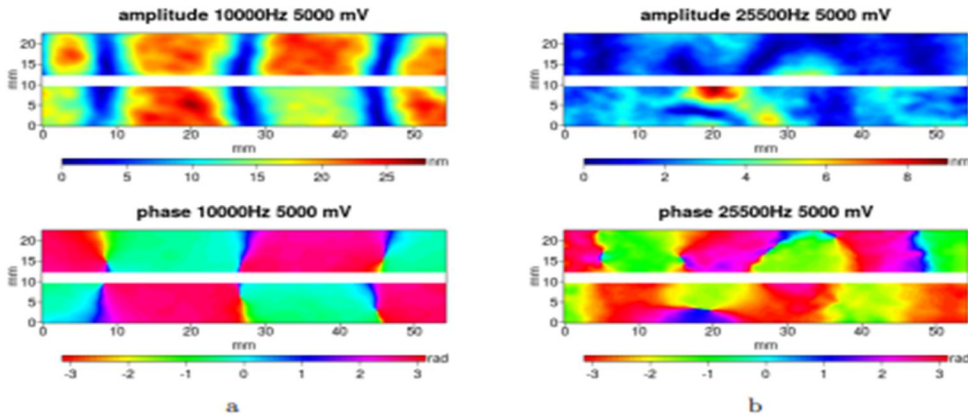


Fig. 3. Amplitude and phase pattern of an L1 laminate sample at two different frequencies, a – clear amplitude pattern; b – unclear amplitude pattern. The top half of each figure shows the aluminum (upper) part, the lower half the PE/PA blend. The colour bars indicate the amplitude in nm, the phase in rad. The size of the visible part of the sample is 54x9.5 mm<sup>2</sup> (1 mm=4.8 pixels). The Lamb wave can be clearly seen in the phase pattern, even when the amplitude pattern is not very clear (b)

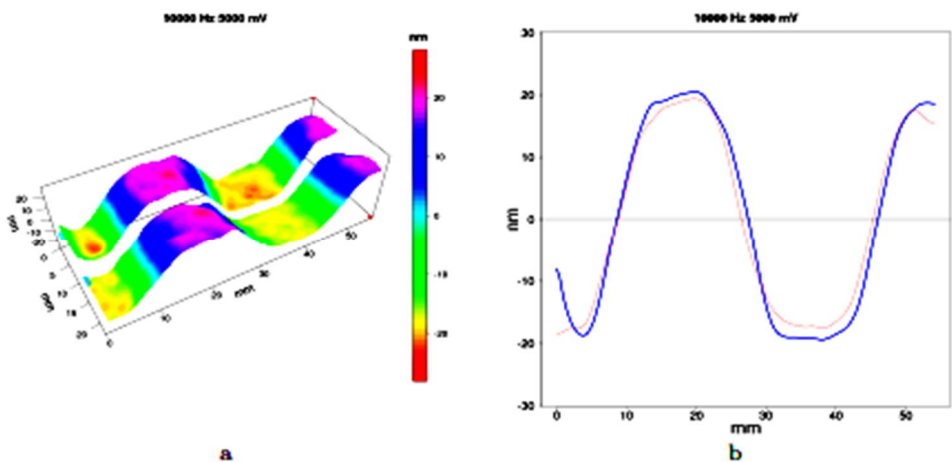
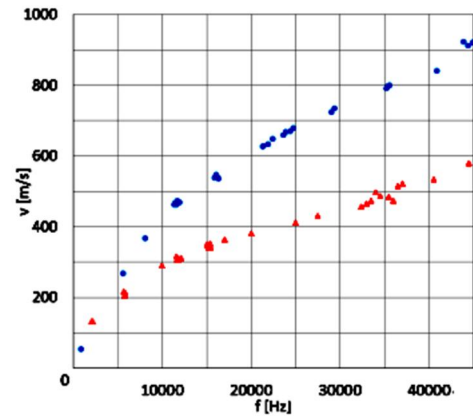


Fig. 4. (a) The deviation at one moment of a period of vibration. Rear aluminum (upper side of the L1 sample), front PE/PA blend (under side), x and y axes in mm. The colour bar indicates the amplitude in nm. (b) The data from (a), averaged along the y-direction; blue – aluminum, red – PE/PA blend

The presence of a connection defect could be determined from the behavior of the Lamb waves. We found for aluminum-polymer laminates without connection defects, that the velocity of the Lamb waves is mainly determined by the metal part of the sample, independent of the type of polymer blend (see Fig. 5 and 6a).

Fig. 5 Lamb wave phase velocity for a 1 mm thick aluminum plate and a 2 mm thick PE/PA/MAH1 polymer sample, polymer ▲, aluminum •



For samples with a defect, the Lamb wave velocities in metal and polymer start to differ significantly from each other for excitation frequencies over 10 kHz (depending on the sample). This difference was evident for all samples with a defect for an excitation frequency of 25 kHz (see Fig. 6).

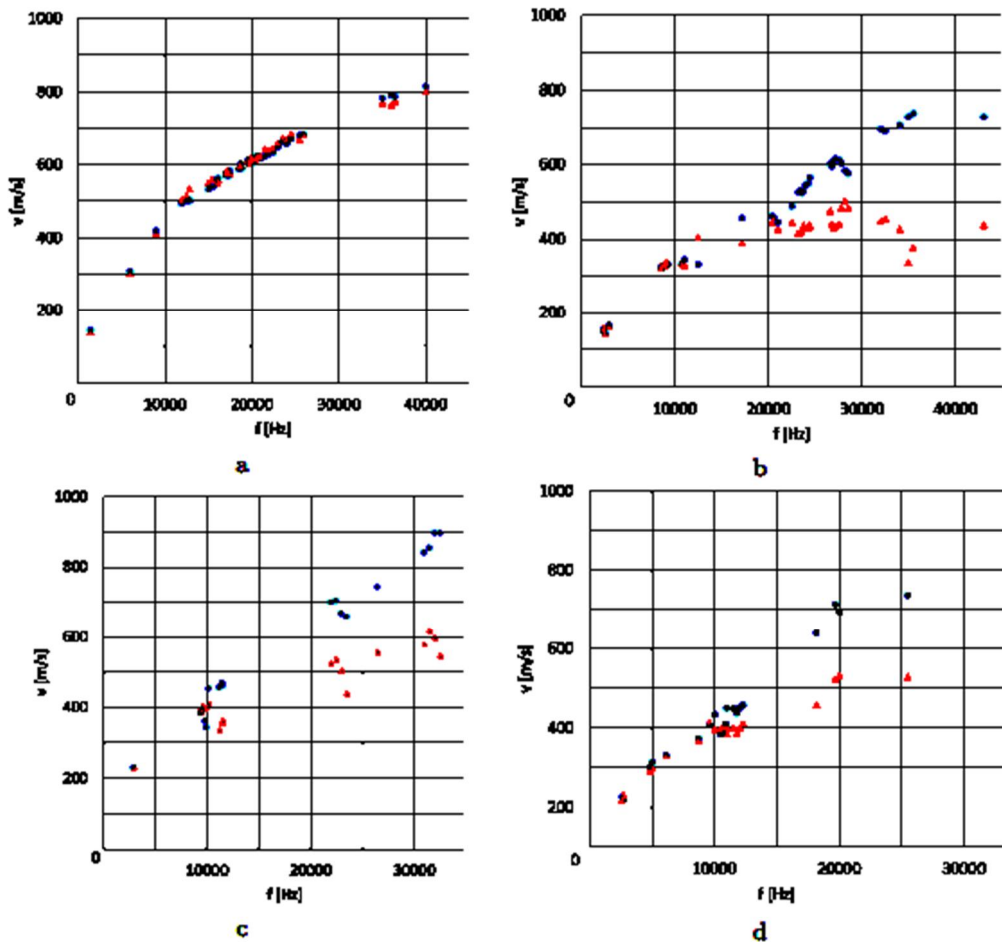


Fig. 6 Comparison of the Lamb wave phase velocities for samples without a defect L2 (a) and with a defect: L2\_D (b); measurement errors:  $\Delta f = 1$  Hz,  $\Delta v = 10$  m/s, velocities of the Lamb waves for aluminum and polymer plates are marked with circles and triangles respectively

We choose frequencies of 10 kHz and 25 kHz and an excitation voltage of 5 V for all samples based on our preliminary investigations to compare Lamb wave velocities for samples without and with a connection defect (see Tables 1–3).

Table 1

**Lamb wave phase velocities for samples without a connection defect: L1\_01–02; samples with a connection defect: L1\_D\_01–03; a 2 mm thick polymer only sample: PE/PA and a 1 mm thick aluminum only sample: Al.**

L1 samples no MAH	10 kHz		25 kHz	
	metal [m/s]	polymer [m/s]	metal [m/s]	polymer [m/s]
L1_01	460	450	670	670
L1_02	460	460	680	680
L1_D_01	430	430	710	590
L1_D_02	390	400	710	580
L1_D_03	340	400	730	530
PE/PA	-	270	-	420
Al	420	-	680	-

$\Delta v = \pm 10$  m/s

Table 2

**Lamb wave phase velocities for a sample without a defect: L2\_01; samples with a connection defect: L2\_D\_01–03; a 2 mm thick polymer only sample: PE/PA/MAH1 and a 1 mm thick aluminum only sample: Al.**

L2 samples 1% MAH	10 kHz		25 kHz	
	metal [m/s]	polymer [m/s]	metal [m/s]	polymer [m/s]
L2_01	460	470	680	680
L2_D_01	340	360	580	450
L2_D_02	350	340	580	440
L2_D_03	330	330	570	450
PE/PA/MAH1	-	290	-	410
Al	420	-	680	-

$\Delta v = \pm 10$  m/s

Table 3

**Lamb wave phase velocities for samples without a connection defect: L3\_01–02; samples with a connection defect: L3\_D\_01–02; a 2 mm thick polymer only sample: PE/PA/MAH3 and a 1 mm thick aluminum only sample: Al.**

L3 samples 3% MAH	10 kHz		25 kHz	
	metal [m/s]	polymer [m/s]	metal [m/s]	polymer [m/s]
L3_01	450	490	700	680
L3_02	460	490	700	700
L3_D_01	430	400	750	530
L3_D_02	430	400	740	490
PE/PA/MAH3	-	280	-	420
Al	420	-	680	-

$\Delta v = \pm 10$  m/s

The velocities of L1, L2 and L3 laminates differ more prominently with increasing excitation frequency (see Table 1–3). The presence of a defect substantially lowers the Lamb velocity, but the size of the defects in our samples has only a marginal influence. For the L2 laminates the Lamb wave velocity is lower than for the L1 and L3 laminates for both metal and polymer components. These L2 laminates are made with the PE/PA/MAH1 blend which contains only 1 wt.% of MAH compatibilizer. These results suggest that the addition of excess PE-g-MAH (in L3) may again lower the interfacial adhesion in the blends and therefore makes the structure less stable [28].

In the case of laminate samples without a defect the Lamb waves on the polymer side follow those on the metal (see Fig. 6a and Tables 1–3). This indicates a good adhesion between aluminum and polymer layers and shows that PE/PA polymer blends can successfully be used to produce a stable laminate. In the presence of a defect the phase velocity of the Lamb waves in the polymer does not follow the velocity in the metal part for excitation frequencies higher than 10 kHz (see Fig. 6 b, c and d), but have a tendency to behave more like in pure polymer. With DHV we observed in the laminates variations between different blends, i.e. changes in the frequency range of observed Lamb waves and their velocities. For the L2 sample (PE/PA/MAH1) the velocity in the polymer does not increase even above this frequency, while for the other samples the velocity still increases continuously with the frequency, but always less than in aluminum (see Fig. 6 b, c and d). The L2 samples show much lower Lamb wave velocity than the others (L1 and L3). These results suggest that the metal-polymer adhesion causes the difference in behaviour between on one hand the L1 and L3 and on the other hand the L2 laminate samples, which could be caused by different amounts of compatibilizer.

Using differences in Lamb wave phase velocities provides a method to detect the presence of adhesion defects in metal-polymer laminates, even when the location could not be determined. It has to be stressed that this NDT method requires only limited time for inspection of an object, giving information concerning the quality of the adhesion between two materials of a laminate. Using DHV to detect Lamb waves provides a substantial extension of the standard laminate tests that can be carried out, also on a production line.

**Acknowledgments:** We kindly acknowledge the provision of the polymer blends by Dorota Czarnecka-Komorowska from the Poznan University of Technology. ES acknowledges partial support by statutory funds of Poznan University of Technology 0614/SBAD/1529.

#### References:

- [1] K. Ramani, B. Moriarty, *Polym. Eng. Sci.* 38 (1998). DOI 10.1002/pen.10253
- [2] P.A. Fabrin, M.E. Hoikkanen, J.E. Vuorinen, *Polym. Eng. Sci.* 47 (2007). DOI 10.1002/pen.20801
- [3] M. Honkanen, M.E. Hoikkanen, M. Vippola, J. Vuorinen, Lepist, J. *Adhes. Sci. Technol.* 23 (2009). DOI 10.1163/016942409X12489445844435
- [4] D. Drummer, E. Schmachtenberg, G. Hulder, S. Meister, *J. Mat. Process. Technol.* 210 (2010). DOI 10.1016/j.jmatprotec.2010.06.020
- [5] F. Kimura, S. Kadoya, Y. Kajihara, *Prec. Eng.* 45 (2016). DOI 10.1016/j.precisioneng.2016.02.013
- [6] K. Bula, J. Szymanska, T. Sterzynski, A. Piasecki, R. Wroblewski, *Polym. Eng. Sci.* 59 (2019). DOI 10.1002/pen.25047
- [7] I. Solodov, M. Rahammer, N. Gulnizkij, M. Kreutzbruck, *JNT* 35 (2016). DOI 10.1007/s10921-016-0364-6
- [8] J. Baoping, Z. Qingdong, Z. Liyuan, C. Jianshu, Z. Boyang, in *Mater. sci. eng. (IOP, London, 2020)*, no. 926 in IOP conf. ser. DOI 10.1088/1757-899X/926/1/012003
- [9] S.C. Garcea, Y. Wang, P.J. Withers, *Compos. Sci. Technol.* 156(1) (2018). DOI 10.1016/j.compscitech.2017.10.023
- [10] P.J. Schilling et al., *Compos. Sci. Technol.* 65 (2005). DOI 10.1016/j.compscitech.2005.05.014

- [11] J. Hsieh: *Computed tomography, second edition: Principles and design and artifacts and recent advances* edn. (SPIE Press, 2009)
- [12] D.A. Derusova, V.P. Vavilov, S. Sfarra, F. Sarasini, N.V. Druzhinin, *Polym. Test.* 68 (2018). DOI 10.1016/j.polymertesting.2018.03.053
- [13] P. Aryan, A. Kotousov, C.T. Ng, B.S. Cazzolato, *Struct. Control. Health Monit.* 24(4) (2017). DOI 10.1002/stc.1894
- [14] D. Francis, R.P. Tatam, R.M. Groves,, *Meas. Sci. Technol.* 21 (2010). DOI 10.1088/0957-0233/21/10/102001
- [15] Y.Y. Hung, *Opt. Eng.* 21 (1983). DOI 10.1117/12.7972920
- [16] M. Martarelli, P. Chiariotti, M. Pezzola, P. Castellini, in *AIP Conf. Proc.*, vol. 1600 (2014), vol. 1600. DOI 10.1063/1.4879609
- [17] V.A. Krasnovеikin, I.S. Konovalenko, in *AIP Conf. Proc.*, *AIP Conf. Proc.*, vol. 2053. AIP (AIP, 2018), *AIP Conf. Proc.*, vol. 2053. DOI 10.1063/1.5084486
- [18] J. Nowak-Grzebyta, F. Meijer, K. Bula, E. Stachowska, *JNE* 39 (2020). DOI 10.1007/s10921-020-00694-1
- [19] J. Nowak-Grzebyta, F. Meijer, E. Stachowska, *Polimery* 65 (2020). DOI 10.14314/polimery.2020.7.11
- [20] H. Lamb, *Proc. London Math. Soc.* s1-13(1) (1881). DOI 10.1112/plms/s1-13.1.189
- [21] P. Kudela, W. Ostachowicz, A. Zak, *Mech. Syst. Signal Process.* 22(6) (2008). DOI 10.1016/j.ymssp.2007.07.008
- [22] Optonor AS, Trondheim, Norway. *Vibromap 1000*. <https://optonor.com/>. Accessed on 4 July 2019
- [23] S. Pant, J. Laliberte, M. Martinez, in *Proc. Conference: ICCM19 – The 19th International Conference on Composite Materials At: Montreal Canada* (2013)
- [24] L. Guan, M. Zou, X. Wan, Y. Li, *Appl. Sci.* 10(2135) (2020). DOI 10.3390/app10062135
- [25] R. Gentleman, R. Ihaka, et al. *The R project for statistical computing*. <https://www.R-project.org>. Accessed 22 May 2017
- [26] A. Jankauskas, L. Mazeika, L. Draudviliene, G. Genutis, *Elektron. Elektrotech.* 19(8) (2013). DOI 10.5755/J01.EEE.19.8.5390
- [27] R. Marks, A. Clarke, C. Featherston, C. Paget, R. Pullin, *Appl. Sci.* 6(1) (2016). DOI 10.3390/app6010012
- [28] F. Hamid, S. Akhbar, K. Halim, *Procedia Eng.* 68 (2013). DOI 10.1016/j.proeng.2013.12.201

# ATR COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND CARDANYL ACRYLATE (CA): SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, THERMOMECHANICAL AND ADHESION PROPERTIES

*Tomy Muringayil Joseph*<sup>1\*</sup>, *Suresh KattimuttathuIttara*<sup>2</sup>,  
*Jozef T. Haponiuk*<sup>1\*</sup> and *Sabu Thomas*<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Polymers Technology Department, Chemical Faculty, Gdansk University of Technology, 80-233 Gdansk, Poland. tomy.muringayil@pg.edu.pl, jozef.haponiuk@pg.edu.pl*

<sup>2</sup> *Materials Science and Technology Division, CSIR-National Institute for Interdisciplinary Science & Technology (NIIST), Thiruvananthapuram, 695019, Kerala India. kasuresh@iict.res.in*

<sup>3</sup> *School of Chemical Sciences, Mahatma Gandhi University, Kottayam, 686560, India; sabuthomas@mgu.ac.in*

**Abstract:** Global initiatives to develop renewable feedstocks for the chemical industry seek to replace fossil fuel reserves and to mitigate global warming via the use of environmentally friendly technology (green chemistry methods) in specialty chemical production. Cardanol is a valuable renewable resource produced as a byproduct of the cashew processing industry. It is a unique phenolic molecule with a 15-carbon side chain in meta position and variable degrees of unsaturation. The copolymerization of bioderived monomer cardanyl acrylate (CA) with styrene (St) was investigated in this study using atom transfer radical polymerization (ATRP). The ATRP reaction was carried out in bulk at 95°C utilizing ethyl-2-bromo isobutyrate as an initiator and a Cu(I)Br/N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) catalyst system. Copolymerization was carried out at a constant monomer: ligand: CuBr: initiator ratio.

**Keywords:** Copolymerization; Bioderived monomer

## 1. Introduction

Since its beginnings in 1991, the Green Chemistry project has developed many active initiatives to produce biobased polymers from renewable resources such as vegetable oils as a feedstock for value-added fine chemicals and polymers. Natural monomers and polymers have previously been shown to be useful in the production of high-value polymers, despite their structural variety and complexity. These bio-based materials have a positive impact on the environment at every stage of the product's life cycle. Global economic growth and a fast-growing population place an enormous demand on the world's resources. The textile, food, and plastic packaging industries have gained increased prominence in the sustainability agenda due to their direct impact on consumers. These goals may be achieved in a traditional manner by using organic chemistry synthetic methods to monomers derived from renewable resources, resulting in the synthesis of many novel functional and value-added compounds. Numerous studies have been published on the creation of sustainable goods based on biobased materials and the structure-property relationship between them. Additionally, the creation of films and coatings by proteins for use in paper goods or board has been described, as has the potential industrial use. In spite of their structural variety and complexity, biobased monomers and polymers offer enormous potential for sustainable material creation through suitable chemical modification methods [1].

Cashew nut shell liquid (CNSL) is obtained when cashew kernels are pyrolyzed. This corrosive liquid is widely utilized in the production of a range of phenolic resins used in the manufacturing of surface coatings, friction-resistant components, laminates, moulding materials, and adhesives [4]. Thermal treatment of cashew nut and CNSL results in the partial decarboxylation of Anacardic acid, which is completed by subsequent purifying distillation. As a consequence, an industrial grade cardanol is obtained in the form of yellow oil comprising about 90% cardanol and

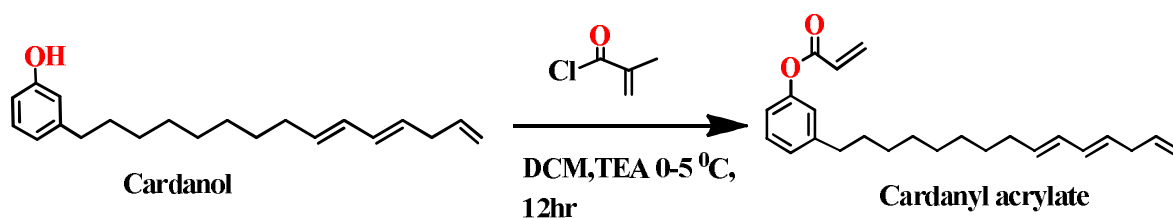
a trace of cardol and methyl cardol. Cardanol, the primary component of thermally processed cashew nut shell liquid, is an important phenolic renewable resource that has a 15-carbon unsaturated side chain at the m-position. This structural combination provides the synthetic polymer chemist with a plethora of options. Although it has a lengthy history of usage in a variety of areas, including resins, friction lining materials, and surface coatings, only a tiny portion is utilized in industry. As a result, the creation of new applications is very desirable. Thus, during the past decade, many new methods for the production of value-added compounds beginning from cardanol have been described [1]. The work's primary objectives are to synthesize Cardanyl acrylate monomer from cardanol and to ATRP polymerize Cardanyl acrylate and Styrene at various feed ratios to produce Poly (styrene-co-cardanyl acrylate) with a regulated molecular weight and a narrow polydispersity index (PDI).

## 2. Materials

The CNSL was acquired from Mercury Engineering, a company based in Hyderabad, India. Cardanol was isolated and refined from CNSL using double vacuum distillation. The fraction distilled at 190-220 °C and 0.01 mmHg pressure was collected and kept in an amber tinted container. The monomers styrene (St) and acrylic acid, as well as the metal catalyst Cu(I)Br, the ligands pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA), bipyridine (dNBpy), and benzoyl chloride needed to produce acryloyl chloride, as well as the ATRP initiator ethyl-2-bromo isobutyrate (EBriB), ethanol, glacial acetic. Acryloyl chloride was produced using acrylic acid and benzoyl chloride obtained from Sigma-Aldrich in St. Louis, Missouri, USA. M/s. Spectrochem, Mumbai, provided the triethylamine (TEA). Tetrahydrofuran (THF), methanol, and dichloromethane were obtained as LR grade solvents from SD Fine Chem in Mumbai, India.

## 3. Results and discussion

Cardanyl acrylate was produced by reacting cardanol with acrylyl chloride at room temperature for 12 hours in the presence of triethylamine. The reaction is schematically shown in Scheme 10, following Sitaramam and Chatterjee's method. Column chromatography is used to purify the obtained monomer.



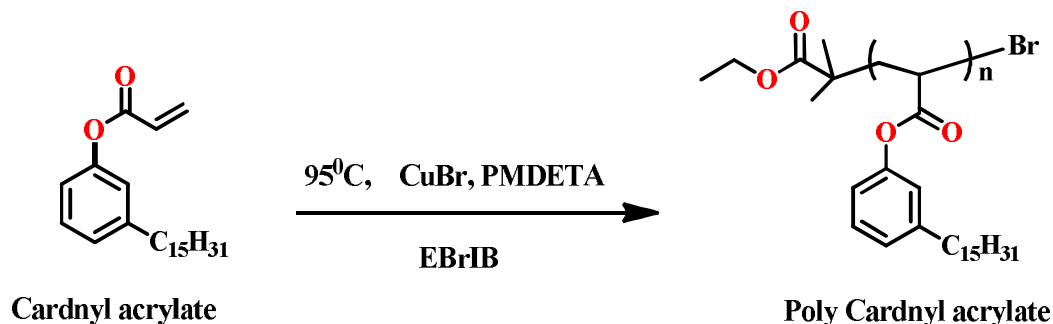
*Scheme 1. Scheme1. Preparation of Cardanyl acrylate*

125 mL dichloromethane and 50-gram (0.16 mol) Cardanol were combined in a 250 mL 3-neck RB flask and maintained under magnetic stirring in a typical experiment. After cooling the homogenous solution to 0-5 °C, 23 mL (0.17 mol) of triethyl amine was progressively added. Then, during a 1-hour period, 15.6 mL (0.16 mol) of acrylyl chloride was progressively added. The reaction was maintained at room temperature for a further 12 hours (RT). The reaction mixture was neutralized and rinsed with distilled water using a 5 percent sodium bicarbonate solution. Diethyl ether was used to extract the product, which was then dried over anhydrous sodium sulphate. The product was further refined using a hexane-ethyl acetate (98:2) solvent solution on a silica gel column (60-120 mesh). <sup>1</sup>HNMR and mass spectroscopy were used to confirm the monomer structure. The yield of the resulting product was 71%.



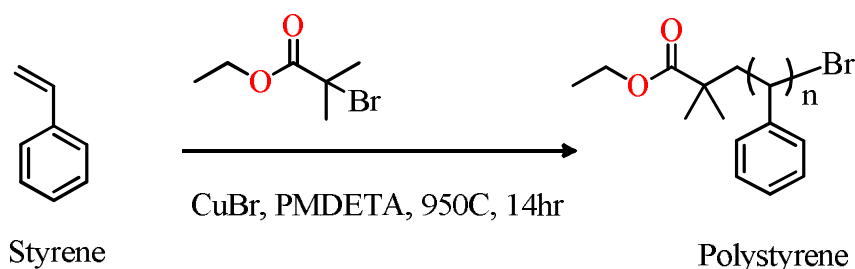
### 3.1. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)

The homopolymerization of cardanyl acrylates was accomplished using a standard ATRP method as described before [29], as shown in Scheme 2. The poly cardanyl acrylate was synthesized using the ATRP method with the initiator ethyl-2-bromo-isobutyrate and a copper (I) bromide complexed PMDETA catalyst. The homopolymers' structures are shown in Schemes 11 and 12.



*Scheme 2. Scheme of the homopolymerization of cardanyl acrylate via atom transfer radical polymerization.*

In a typical experiment, a 250ml double-necked R.B. flask with an extra dropping funnel is used to dissolve 10g (0.03mol) of cardanol in 25 ml of D.C.M. and then agitated to produce a homogeneous solution. Now, 4.6 ml of T.E.A was added to the aforementioned homogenous mixture at a temperature of 0-5°C, followed by the addition of 2.7 ml (0.03 mmol) of acryloylchloride via funnel dropwise to the flask while maintaining a temperature of 0-5°C and continuous stirring. The reaction was allowed to continue for three hours at a temperature range of 0-5°C. Following that, the reaction was allowed to continue for a further 12 hours at room temperature. The product was washed extensively with excess water until the washings were litmus-neutral. The product was then extracted with D.C.M and diethyl ether and dried over anhydrous sodium sulphate, followed by solvent evaporation under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography with hexane as the eluent. The yield achieved was 60.3 percent. Styrene monomer was first washed with a 5% aqueous NaOH solution, then with distilled water, and finally with low pressure distillation. Cu(I)Br was refined by stirring overnight in glacial acetic acid, washing with ethanol and diethyl ether, and drying at 50 °C in vacuum for 24 hours.

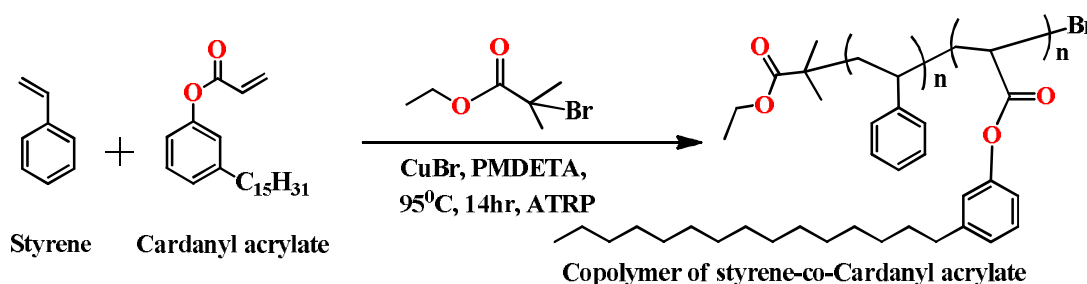


*Scheme 3. Scheme of the homopolymerization of polystyrene via atom transfer radical polymerization.*

### 3.2. Synthesis of Copolymer

The monomer CA was polymerized using atom transfer radical polymerization (ATRP) and the copolymer Styrene-co- cardanyl acrylates with different monomer ratios were also prepared

with initiator ethyl-2-bromo-isobutyrate and copper (I) bromide complexed PMDETA catalyst. The structures of the synthesized copolymers using bulk ATRP at 95 °C are given in scheme3.



**Scheme 4.** Schematic of the copolymerization of styrene-cardanyl acrylate via ATRP.

The composition and characteristics of the styrene-CA copolymers synthesized via ATRP are summarized in Table 1

*Table 1*

**Requirements for ATR polymerization**

Styrene(g)	CA(g)	CuBr(mg)	PMDETA( $\mu$ l)	EtBriB ( $\mu$ l)	No of moles	Conversion (%)
100	0	1 (41.3mg)	2(119 $\mu$ l)	1(43 $\mu$ l)	0.0288	7.8
90 (2.7)	10(1.01)	1(41.3mg)	2(119 $\mu$ l)	1(43 $\mu$ l)	0.0288	70.2
70 (1.02)	30(1.5)	1(20.65mg)	2(60 $\mu$ l)	1(22 $\mu$ l)	0.0288	71.4
50 (0.38)	50(1.27)	1(10.3mg)	2(30 $\mu$ l)	1(11 $\mu$ l)	0.0288	51.2
30 (0.23)	70(1.75)	1(10.3mg)	2(30 $\mu$ l)	1(11 $\mu$ l)	0.0288	38
10 (0.1)	90(3.04)	1(13.7mg)	2(40 $\mu$ l)	1(15 $\mu$ l)	0.0288	33
0	100(3)	1(12.17mg)	2(36 $\mu$ l)	1(13 $\mu$ l)	0.0288	24.5

### Conclusions

The purpose of this study is to describe the production and characteristics of a copolymer made from cardanol; a renewable organic resource produced as a byproduct of the cashew industry. By adding acrylic groups onto styrene through ATR polymerization, we created a novel synergetic modification of plant oil that may significantly enhance the synthesis of oil-based copolymers with better characteristics. Meanwhile, the polymerization process may provide the possibility of synthesizing polymeric compounds from renewable resources in a clean and simple manner consistent with "green" chemical principles. The sty co-CA produced had a high polymerizable C-C functionality (about 2.08 per FA), leading in stiff bioplastics with high crosslink densities and good characteristics.

### Reference

- [1] Tomy. M. J., Sumi. M. N., Suresh. K.I., Jozef. T. H., Sabu. T. *Polymers.*, 2020, 12, 97.

# POLYOLEFINE COMPOSITIONS FOR HEAT SHRINK TUBING

*Izabela Rafalska<sup>1</sup>, Bożena Kiedrowska<sup>1</sup>, Karol Fifielski<sup>1</sup>, Józef T. Haponiuk<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Radpol S.A. Batorego 14 St., 77-300 Człuchów, irafalska@radpol.com.pl

<sup>2</sup> Gdansk University of Technology, faculty of Chemistry, Polymer Technology Department. G. Narutowicza 11/12 St, 80-233 Gdańsk jozef.haponiuk@pg.edu.pl

The developed in this work polyethylene blends intended for the production in Radpol S.A. of heat-shrinkable products [1] are multi-component systems containing, in addition to polyolefins and flame retardant additives, also cross-linking activators, compatibilizers, antioxidant stabilizers, and pigments that affect the flammability of the product. For this reason, optimizing the composition of flame-retardant polyolefin blends was associated with a considerable amount of experimental work, especially in approaching the goal defined by a complex parameter to achieve while maintaining appropriate strength parameters.

The most common application of heat shrink tubing is protecting cables. Heat shrink tubing offers five types of cables protection [2]

- Mechanic protection: protecting the cable against wear, dents, and ruptures.
- Electrical protection: insulating the cable.
- Thermal protection: some types of heat shrink tubing are self-extinguishing or flame retardant, making the cable better resistant to damage due to fire.
- Chemical protection: some types of heat shrink tubing are resistant to acids, salts, chlorides, and other chemical substances and can protect cables against these substances.
- Environmental protection: heat shrink tubing can protect against UV radiation and corrosion and sometimes offers watertight sealing, especially with adhesive.

Standard Test Methods for Heat-Shrinkable Tubing for Electrical Use are presented in ASTM D2671 2021 Edition, January 1, 2021. These test methods cover the testing of heat-shrinkable tubing used for electrical insulation. Materials used include poly(vinyl chloride), polyolefins, fluorocarbon polymers, silicone rubber, and other plastic or elastomeric compounds.

Low flammability belongs to the crucial requirements for polyolefine-based heat shrink tubing.

The methods to reduce polyolefin blend's flammability include [3-5]:

- a) Heat absorption as a result of endothermic decomposition of flame retardants; in this case, aluminum and magnesium hydroxides are commonly used, with the synergy of layered silicates (nanoclays), borates, phosphorus derivatives, carbon modifiers (expanded graphite)
- b) Limiting radical reactions in the gas phase using modifiers from the chloro- and bromo derivatives group together with synergistically acting borates or antimony trioxide.
- c) Creating a solid phase/charcoal barrier on the material's surface, limiting access to the flame zone of the gaseous polymer decomposition products. For this purpose, ammonium polyphosphate or expanded graphite are used, and this process is supported by phosphorus derivatives, melamine, triazine derivatives, and metal oxides.

The tested polyolefin compositions were produced using a laboratory line for compounding plastics with a Brabender laboratory extruder with 4 scales-gravimetric feeders and a granulator operating with a capacity of up to 10 kg per hour.

The oxygen index, smoke index, and toxicity index were tested in the accredited flammability laboratory of Sychta Laboratorium Sp. J. in Police.

The detailed composition of the received compositions cannot be disclosed due to the producer's secret. Radpol S.A. is preparing to implement the production of flame retardant, new generation heat shrinkable tubing.

In literature reports and company specifications, oxygen index values above 34% are presented for polyolefin cable sheaths, whose physico-chemical structure is slightly different from that of heat-shrinkable products, which allows for less problematic incorporation of more significant amounts of powder flame retardants. In [6], melaminotriazine (TRZ) was used as a new flame retardant in combination with aluminum hydroxide and bentonite clay used to improve self-extinguishing properties. Flame retardant systems have been developed to reduce the filler load to 37% while maintaining the mechanical properties and quality suitable for electrical cable applications.

*Table 1*

**The influence of the polyolefin blend's composition on oxygen index values [7].**

Sample ID	HF24	HF25	HF26	HF38	HF41
Polyolefine content[%]	36	36	35	40,4	38,3
the weight ratio of magnesium hydroxide to aluminum hydroxide	100	4,25	1,48	3,3	0
flame retardant zinc compounds	no	no	no	yes	yes
Oxygen index OI	32	31	34	33	30
Tensile strength MPa	10,2	9,5	9,5	7,1	10,7

Table 1. shows that the oxygen index parameters above the required value of at least 32 were obtained. The formulas were also modified to obtain greater flexibility, characterized by relative elongation at break and lower smoke generation. The total amount of aluminum and magnesium hydroxide was essential for achieving high parameters of the oxygen index, while their weight ratio mainly influenced the processing parameters during subsequent technological operations.

As a result of tailoring the composition of the blends, a polyolefin product with increased thermal resistance, resistance to aging processes, halogen-free, and high flame resistance was obtained, meeting the requirements of:

- minimum breaking strength 7.0 MPa,
- elongation at break min. 200%
- OI oxygen index min 32%.
- OIT oxidation induction time min 360 minutes.

To achieve high shrink character. tubing was radiation cross-linked by a high-energy electron beam after extrusion, creating a three-dimensional network structure responsible for the characteristic elastic shape memory of heat shrinkable tubing.

Optimization of the accelerator operation for the irradiation of a polyolefin pipe with a specific external diameter and wall thickness comes down to the determination of the minimum electron energy, which will ultimately ensure a satisfactory uniformity of the pipe irradiation. Energy minimization is important due to the minimization of the electron beam losses, which affects both the effectiveness of this beam and the efficiency of the accelerator.

The work of the electromagnetic deflection system of the electron beam causes the angle of incidence of electrons on the irradiated tube to change depending on the place where the tube passes under the electron beam at a given moment.

The above reason means that the selection of the minimum energy can be determined only through experiments after irradiating the tube samples with electron beams of different energies.

As a result of the experiments, the optimal parameters of the accelerator and the pipe rewinding device under the accelerator were determined, which ensured the achievement of the desired dose of irradiation, causing the necessary degree of cross-linking.

**Acknowledgments:** This work was supported by the National Centre for Research and Development, under a project co-financed from the European Regional Development Fund entitled: "Development and implementation of technology for the production of innovative radiation-crosslinked heat shrink tubes for thermal transfer printing, made of polymeric materials with increased thermal resistance to aging processes, halogen-free flame propagation retardants, low smoke emission, 2: 1 shrinkage ratio: 3: 1; 4: 1".

#### References:

- [1] <https://www.radpol.eu/en/products>
- [2] <https://www.wkk-europe.com/news/post/everything-there-is-to-know-about-heat-shrink-tubing/>
- [3] Seidi, F.; Movahedifar, E.; Naderi, G.; Akbari, V.; Ducos, F.; Shamsi, R.; Vahabi, H.; Saeb, M.R. Flame Retardant Polypropylenes: A Review. *Polymers* **2020**, *12*, 1701.
- [4] Dittrich, B.; Wartig, K.-A.; Mülhaupt, R.; Scharrel, B., Flame-Retardancy Properties of Intumescent Ammonium Poly(Phosphate) and Mineral Filler Magnesium Hydroxide in Combination with Graphene. *Polymers* 2014, *6*, 2875-2895.
- [5] Ilyas, R.A.; Sapuan, S.M.; Asyraf, M.R.M.; Dayana, D.A.Z.N.; Amelia, J.J.N.; Rani, M.S.A.; Norrrahim, M.N.F.; Nurazzi, N.M.; Aisyah, H.A.; Sharma, S.; Ishak, M.R.; Rafidah, M.; Razman, Polymer Composites Filled with Metal Derivatives: A Review of Flame Retardants. *Polymers* 2021, *13*, 1701.
- [6] Guadalupe Sanchez-Olivares, Antonio Sanchez-Solis, Octavio Manero, Ricardo Pérez-Chávez, Mario Jaramillo, Jenny Alongi, Federico Carosio; Mechanical Properties and Reaction to Fire of EVA/LLDPE Blends for Cable Applications with Melamine Triazine and Bentonite Clay, *Materials* **2019**, *12*, 2393
- [7] Izabela Rafalska, Bożena Kiedrowska, Karol Fifielski, Józef T. Haponiuk, Kompozycje poliolefinowe o zmniejszonej palności, Preceedings of the konferencje „Modyfikacja polimerów. Stan i perspektywy w 2021 roku. Politechnika Wroclawska, Wydawnictwo TEMPO, Wrocław 2021, 290-294

# RIFAMPICIN INCORPORATED SODIUM ALGINATE MICROSPHERES: EFFECT OF CROSSLINKING METAL IONS

*Mereena Luke<sup>1</sup>, Tomy Muringayil Joseph, <sup>1</sup>Józef T. Haponiuk<sup>1</sup>, Sabu Thomas<sup>2</sup>*

*1. Department of Polymer Technology, Chemical Faculty, Gdansk University of Technology, Gdansk, Poland. mereenaluke@gmail.com, jozef.haponiuk@pg.edu.pl 2. International and Inter University Centre for Nanoscience and Nanotechnology, Mahatma Gandhi University, Kottayam, India*

## **1.Introduction**

Alginates are naturally occurring water soluble, structural polysaccharides typically extracted from marine brown algae. *Chemical structure* consisting of 1→4 Linked β-D-Mannuronic acid (M) and its C-5 epimer α-L-Guluronic acid (G)(1). The structure of the Guluronate provides greater coordination of divalent cations such as Ca<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> and the resulting three-dimensional networks is generally described by egg-box model Alginate hydrogels are prepared by external gelation method using polyvalent metal ions as crosslinking agent. Alginate hydrogels are chemically and physically stable, high degree of water absorption, appropriate flexibility, elasticity and mechanical strength; additionally, they have an ability to create moist conditions in the area of at the contacting surfaces due to its higher water content. they are porous materials; thus, it facilitates the immobilization or entrapment and release of drug materials Due to these outstanding properties of alginate hydrogel microspheres have been widely used for drug delivery applications (2)

Rifampicin is an antibacterial drug with broad spectrum, has bactericidal, anti-tuberculosis, and anti-leprotic properties. It is effective against extra-and intracellular located microorganisms, especially quickly reproducing extra cellular pathogens and has potent activity against gram-positive bacteria and is of greatest importance to inhibit the growth of the tuberculosis causing organism *Mycobacterium tuberculosis*(3). Rifampicin has a low solubility in water and solubility varies with pH and type of solution. The aim of the present work is to develop Rifampicin loaded alginate microspheres and to study the physical properties also to assess antibacterial activity against the pathogenic bacteria, *Staphylococcus aureus*. In this work, microspheres based on alginate and Rifampicin was prepared by the extrusion process, in order to determine the advantageous of combining these two materials. The microspheres were characterized regarding the morphology, swelling, and antibacterial studies were evaluated(4)

## **2.Materials and Methods**

Rifampicin glycerol, and sodium alginate was purchased from Sigma-Aldrich Chemicals Private Ltd (Bangalore, India). The bacterial strains *Staphylococcus aureus* (ATCC6538-P). Phosphate buffer saline, CaCl<sub>2</sub> and Zn Cl<sub>2</sub>

### **2.1. Preparation of SA Microspheres loaded with Rifampicin.**

Aqueous solution (3% w/v) was prepared in distilled water and stirred at 60<sup>0</sup>C. 10% of Glycerol (by weight of alginate) added as plasticizer. 10ml of solution added to alginate solution and stirred at RT. 10 ml of solution was dropped to 50 ml CaCl<sub>2</sub> and Zn Cl<sub>2</sub>, separately. The microspheres were kept in the gelling medium for 2 hours and washed with distilled water to remove the unreacted metal chloride and dried at room temperature. RIF loaded microsphere were prepared by using rifampicin dispersed alginate solution and the preparation method is similar to previous methods.

## **3.Characterizations**

### **3.2. Swelling of Microspheres**

Swelling ratio was studied by measuring the percentage water uptake by the micro spheres. The swelling studies of the neat and drug loaded alginate microspheres were measured in aqueous

media of pH7.4 and pH1.2 at 37°C. Pre weighed wet samples ranging from 1mg were immersed in 25 ml of the previous media at 50 rpm until they swelled to equilibrium. Micro spheres were removed from their respective swelling media after definite time intervals and weighed after drying the surface water using filter paper. The water uptake was calculated as the ratio of the increase in weight of microspheres after swelling to the dry weight by the equation,

$$\text{Swelling ratio (\%)} = (W_s - W_i) / W_i \times 100 \quad [1]$$

Where  $W_s$  and  $W_i$  are the weight of the microspheres and hydrogels in the swollen state and the initial weight of the microspheres, respectively

### 3.3. Antimicrobial studies

The bacterial *Staphylococcus aureus* (ATCC6538-P, was used to determine the growth inhibition of bacteria by the microspheres. The bacteria were cultured in Mueller–Hinton Broth (MHB) at 37°C and prepared to the turbidity equivalent to 0.5 McFarland standards. Then 100 $\mu$ l of the bacterial suspension was spread on the nutrient agar. Sterile, alginate microspheres were placed on the surface of the test plate. The culture plates were incubated overnight in an incubator at 37°C. The diameters of the inhibition zones were measured in millimeters (mm). The experiment was repeated three times to get an average value

## 4. Results and discussion

All of the neat and drug loaded formulations were smooth in texture. They were easy to remove from the solution]. The presence of glycerol as a plasticizer was crucial because glycerol increases the gap between polymer chains and helps enhances the litheness and structural integrity of the microspheres. The prepared microspheres then cross linked with metal chloride solution for 2 hours

### 4.8. Swelling and of Rifampicin release of crosslinked Microspheres

The swelling behavior of Zn- and Ca crosslinked microspheres were investigated in Phosphate buffer saline [1.2 and 7.4] at room temperature as shown in (Fig. 2 A&B) The swelling percentage of two type of microspheres were low at pH 1.2 This is due to the formation insoluble alginic acid as a result of protonation of carboxylate group. This reduces electrostatic repulsion among the carboxylate groups and minimizes the degree of swelling. The strong hydrogen bond interactions also help to maintain the three-dimensional network structures and hence reduce the water uptake. At this pH the system was stable and does not undergo any type of disintegration. At pH 7.4 an intense swelling is observed. This is due to the anionic nature of alginate. At this pH the extent of ionization of carboxylate group of alginate increases, thus produces more carboxylate ions and these negatively charged ions repel each other and causes a rapid relaxation in alginate network. This reduction enhances the enclosure of water molecule in to the network structure microspheres. Within 3to 4 hours they are started to disintegrate at this pH. Compared to calcium crosslinked microspheres zinc crosslinked system exhibited more swelling it is due to the less affinity of alginate chain with Zn ions. The amount of rifampicin released is low as compared to pH 7.4 in the same intervals of time. In These results suggest that the drugs entrapped microspheres swell slowly start the release in the stomach, when they are subsequently transferred to upper intestine, particles are beginning to swell and give sustained release of the drug (Fig. 3 C&D).

The release of the active agent may be constant over a long period, it may be cyclic over a long period, or it may be triggered by the environment or other external events. Sodium alginate is a natural polymer for controlled drug delivery. These drugs loaded alginate microspheres can be used as oral controlled drug delivery system. In addition, the swelling profiles of rifampicin loaded microspheres indicated that it is suitable for hydrophobic drugs to be released in stomach and are exhibit a pronounced anti-bacterial activity against *S. aureus*

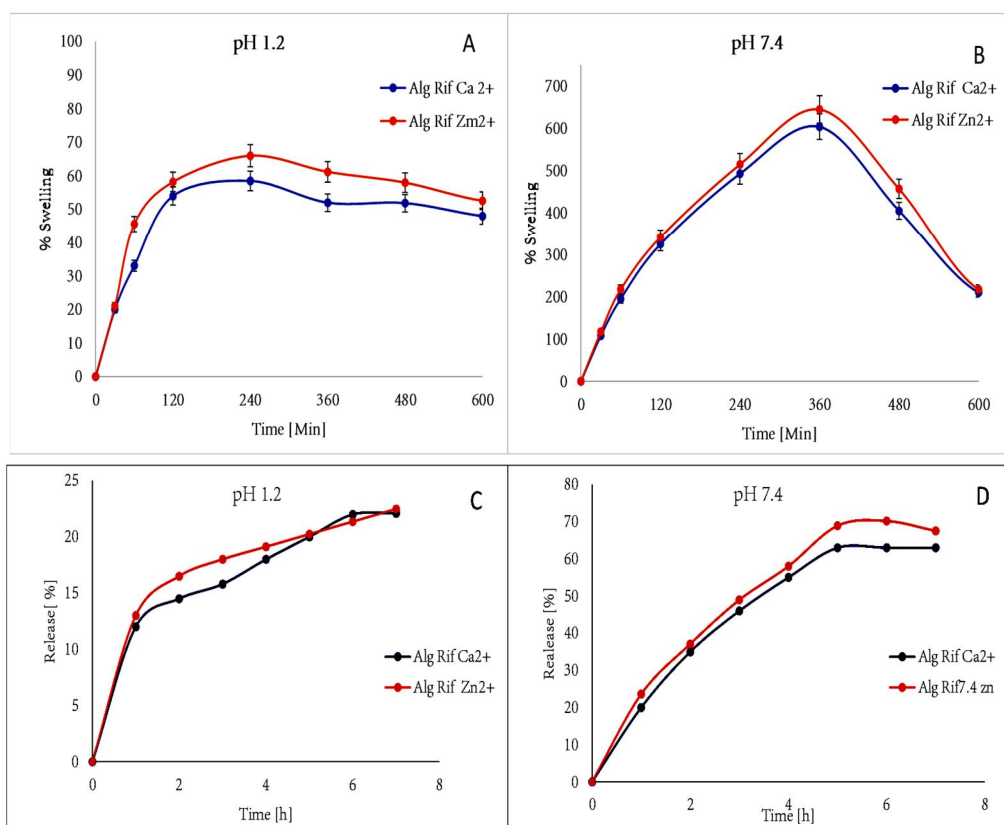


Fig. 2. Swelling and drug release behavior of crosslinked alginate microspheres swelling and drug release behavior of crosslinked alginate microspheres

Rifampicin loaded microspheres showed inhibitory zone diameter of 30mm and 24mm against *S. aureus*, respectively. The antibacterial activity of  $Zn^{2+}$  can be explained on the basis of its ability to form bond with imidazole, thiol, carboxyl and amino group present in the bacterial protein. As a result, some structural changes may occur and this hinders the transport through the plasma membrane and results in cell death. Controlled drug delivery occurs when a polymer, whether natural or synthetic, is judiciously combined with a drug or active agent in such a way that the active agent is released from the material in a predesigned manner.

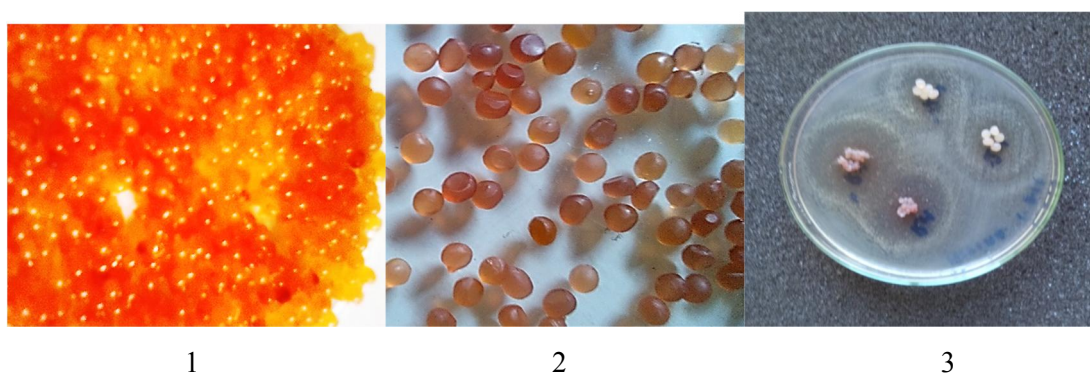


Fig. 1. Rifampicin loaded alginate microsphere crosslinked with 1) Calcium ,2) Zinc 3) antibacterial activity of rifampicin loaded microspheres

### Conclusions

Swelling and drug release behavior of rifampicin loaded calcium alginate and Zinc alginate microspheres were studied Both type of microspheres exhibits antimicrobial activity results



against *S. aureus* since Rifampicin loaded alginate beads crosslinked with Zinc resulted in significantly improved swelling and antimicrobial activity.

#### References

- [1] Kim HS, Lee CG, Lee EY. Alginate lyase: Structure, property, and application. Vol. 16, Biotechnology and Bioprocess Engineering. 2011. p. 843–51.
- [2] Patil SV, Dhanraj J. Crosslinking Of Polysaccharides□: Methods And Applications Crosslinking Of Polysaccharides□: Methods And Applications. 2008;(January).
- [3] Bhise SB, More AB, Malayandi R. Formulation and in vitro evaluation of rifampicin loaded porous microspheres. Sci Pharm. 2010;78(2):291–302.
- [4] Virchow C, Verbist L. Pharmacological Study of Rifampicin after Repeated High Dosage during Intermittent Combined Therapy. In: Rifampicin. 2015. p. 7–16.

## УЗАГАЛЬНЕННЯ ВПЛИВУ МОДИФІКАТОРІВ НА ВЛАСТИВОСТІ БІТУМУ

***Ігор Полюжин, Степан Колобич, Юрій Демчук, Володимир Гунька,  
Юрій Присяжний, Юрій Гринчук***

*Національний університет «Львівська політехніка»,  
вул. Ст. Бандери 12, 79013, Львів, Україна; ihor.p.poliuzhyn@lpnu.ua*

Модифікуванню бітумів полімерами та іншими додатками присвячено багато оглядів, монографій, навчальних посібників [1-5] та розроблено нормативні документи [6]. Використання термопластичних еластомерів для модифікування бітуму зростає, оскільки при цьому отримуються матеріали, які мають певні властивості, що характерні для лінійних полімерів під час гарячої обробки та вулканізованих каучуків при температурі навколишнього середовища. Найчастіше використовуються такі полімерні модифікатори: стирол-бутадієновий каучук, просторовозшиті полімери, термопластичні гуми, зокрема стирол-бутадієн-стирол, а також стирол-ізопрен-стирол та олефінові каучуки [1]. Модифікований бітум характеризується покращеною еластичністю та тривалим терміном служби, він також має нижчу температуру крихкості та більш високу температуру розм'якшеності. [2].

Результати впливу концентрації модифікаторів на реологічні та в'язкісно-еластичні властивості в більшості робіт приводяться у формі таблиць без їх певного математичного узагальнення та моделювання. Відомі приклади [7] використання поліноміальних регресійних рівнянь для узагальнення цих властивостей модифікованих бітумів від вмісту полімеру та пластифікатора, а також застосування методу планування експерименту для моделювання складу і властивостей полімерно-бітумних в'язких [8].

Метою даної роботи було показати можливість використання простих математичних моделей для деяких властивостей модифікованих бітумів на основі певних прикладів узагальнення відносно вмісту модифікаторів, що з метою оптимізації досліджень в майбутньому можна використати для прогнозування результатів модифікування бітумів.

### **Результати та їх обговорення**

В роботі [9] приведено результати отримання бітум-полімерних сумішей з використанням різного вмісту двох гідрокси-похідних епоксидної смоли ЕД-20 та бутандіолу-1,4 і PolyTHF-2000, які позначено як HDER-I і HDER-II, відповідно. На рис.1 показано можливість узагальнення табличних даних роботи [9] з допомогою відповідних регресійних співвідношень. При зростанні вмісту HDER-I і HDER-II дуктильність модифікованого бітуму зменшується лінійно, тоді як адгезія змінюється за квадратичними залежностями. Параметри цих регресійних співвідношень приведені в таблиці 1.

Відзначимо, що в роботі [8] в результаті виконання експерименту за трихривневим планом другого порядку були отримані математичні моделі від вмісту дивінілстирольного термоеластопласту марки ДСТ-30-01 (0-5 % мас.) та нафтової оливи марки И-40А (0-20 % мас.) як пластифікатора для таких властивостей модифікованого бітуму БНД 60/90, як penetрація, дуктильність, температури розм'якшеності та крихкості, отримано шість поліномів другого порядку згідно загального рівняння (1) для вмісту полімеру ( $x_1$ ) та пластифікатора ( $x_2$ ) із врахуванням взаємодії між цими незалежними змінними.

$$Y=A_0+A_1x_1+A_2x_1^2+B_1x_2+B_2x_2^2+A_{12}x_1x_2 \quad (1)$$

## Параметри регресій для дуктильності та адгезії за даними роботи [9]

Властивість ПМБ	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$R^2$
Дуктильність HDER-I	82.68	-4.713	-	0.9726
Дуктильність HDER-II	83.37	-7.677	-	0.9838
Адгезія до скла HDER-I	40.83	15.061	-0.9637	0.9953
Адгезія до скла HDER-II	45.31	10.646	-1.27	0.7731

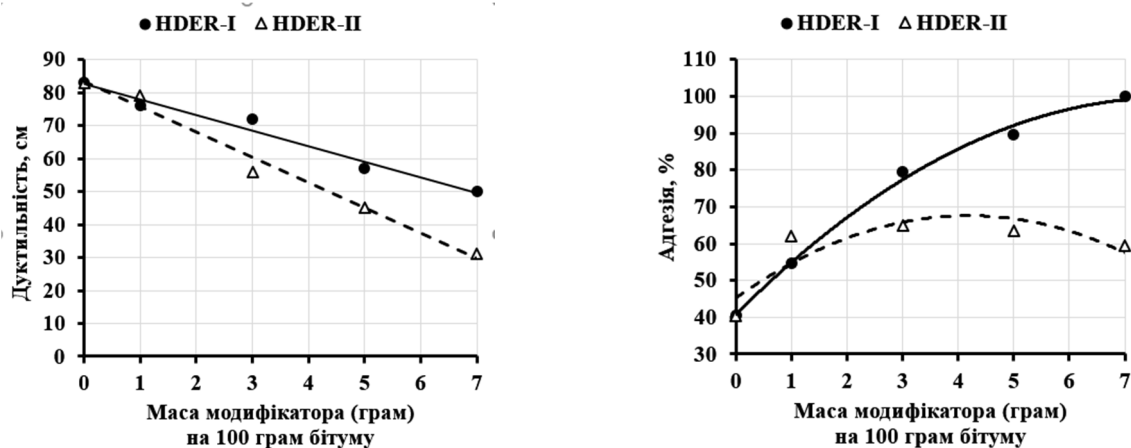


Рис.1. Кореляція дуктильності (ліворуч) та адгезії (праворуч) для бітум-полімерних сумішей від вмісту модифікатора за результатами роботи [9] (модифікування бітуму за  $t = 190^\circ\text{C}$  та часу 1 год)

Якщо зафіксувати вміст пластифікатора И-40А на кількох рівнях 0 %, 5% та 10 % мас. (тобто середину дослідженого діапазону взяти як максимальне значення, що ймовірно в даному випадку відповідає межі економічної доцільності застосування нафтової оливи як пластифікатора бітуму), тоді для порівняння отримаємо графічні залежності для дуктильності (рис.2) та пенетрації (рис. 3) полімерно-бітумних вяжучих (ПБВ) за температур 0 та  $25^\circ\text{C}$  від вмісту полімера ДСТ-30-01.

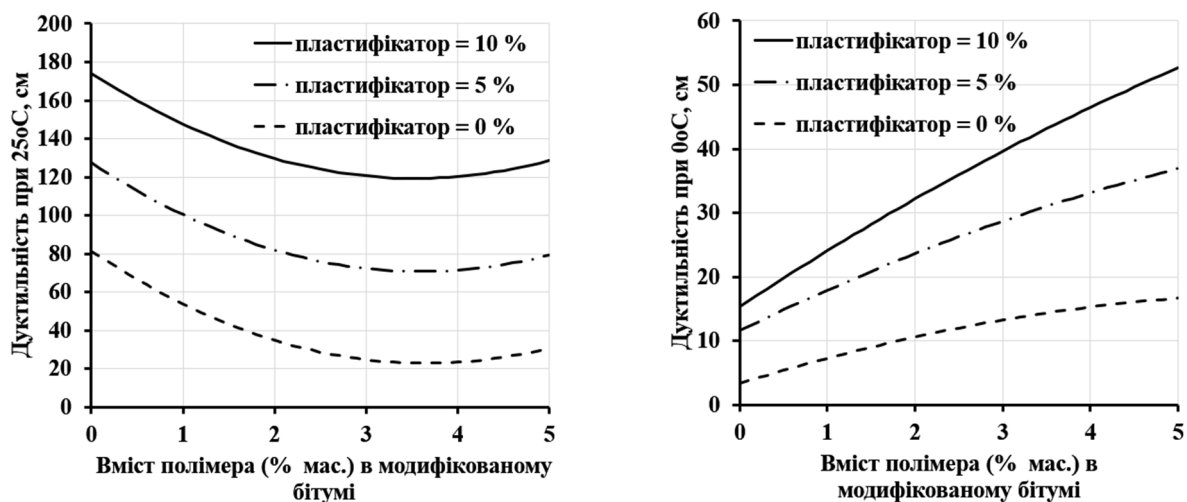


Рис.2. Кореляція дуктильності для полімерно-бітумних вяжучих від вмісту дивінілстирольного термоеластопласту марки ДСТ-30-01 згідно рівняння (1) за результатами роботи [20] (модифікування бітуму БНД 60/90 за температури  $150-160^\circ\text{C}$  та вмісту пластифікатора И-40А 0 %, 5%, 10 % мас.)

Звертає на себе увагу, що згідно математичної моделі роботи [8] дуктильність при 25°C майже лінійно зменшується із збільшенням вмісту полімера в межах 0-2 % мас., аналогічно до результатів роботи [9], що зображено на рис.1 і на це необхідно звертати увагу, оскільки в технічних умовах на бітуми величина дуктильності повинна бути не меншою нормативного значення для певного бітуму. Зазначимо, що при цьому дуктильність при 0°C зростає (рис.2). Згідно математичної моделі роботи [8] у всіх випадках з підвищенням вмісту пластифікатора И-40А в бітумі дуктильність зростає. Зауважимо, що експериментальні дані для залежності дуктильності при 25°C від вмісту полімера ДСТ, які приведені на рис.3.2 (стор.55) в монографії [4], при відсутності пластифікатора та його вмісті 5 % мас. Проявляють максимуми для вмісту 3,5 % мас. ДСТ, а для 10 % мас. пластифікатора И-40А цього максимуму не спостерігається.

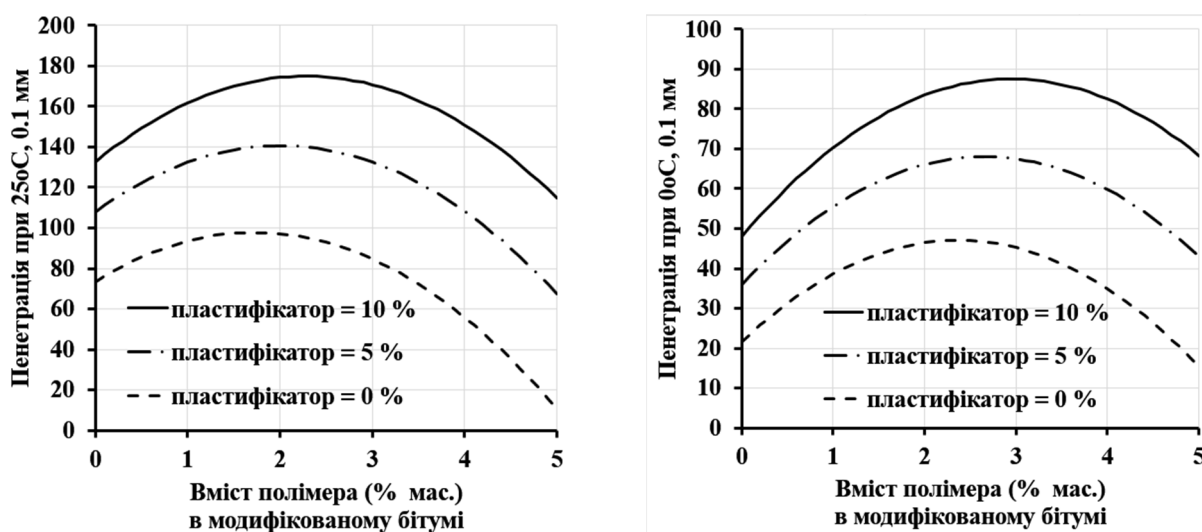


Рис.3. Кореляція пенетрації (десяті частки міліметра = 0,1 мм) для полімерно-бітумних в'язучих від вмісту дивінілстирольного термоеластопласту марки ДСТ-30-01 згідно рівняння (1) за результатами роботи [20] (модифікування бітуму БНД 60/90 за температури 150-160 °C та вмісту пластифікатора пластифікатора И-40А 0 %, 5%, 10 % мас.)

При аналогічному порівнянні експериментальних даних для залежності пенетрації при 25°C від вмісту полімера ДСТ, які приведені на рис.3.1 (стор.54) в монографії [4] також спостерігається різниця між формою модельних залежностей (рис.3), які мають максимуми в ділянці 2-3% мас. ДСТ. Крім того, згідно графічних експериментальних даних [4] при відсутності полімеру та різному вмісті пластифікатора (0 %, 15% та 25 % мас.) отримано однакову пенетрацію, хоча звичайні міркування приводять до більшої правдоподібності моделі в даному випадку, тобто при зростанні вмісту пластифікатора пенетрація повинна зростати. В монографії [4] (стор.52) екстремуми на експериментальних концентраційних залежностях властивостей при 3-3,5 % мас. пояснюються утворенням просторової структури полімеру в ПБВ. Таким чином, математична модель згідно рівняння (1), отримана в роботі [8] методом планування експерименту, тільки частково відповідає експериментальним даним, оскільки не враховує явища утворення просторової структури полімеру, яким пояснюються екстремальні ділянки на концентраційних залежностях властивостей ПБВ. Експериментальні залежності еластичності ПБВ від вмісту полімера в монографії [4] (рис.3.3) показують, що цей показник спочатку зростає і після вмісту 3% мас. ДСТ практично не змінюється, а для математичного опису відносної еластичності (%), очевидно можна використати функцію

згідно рівняння (2) з константами  $E$  та  $F$ , або степенева чи логарифмічна залежності з стандартного набору функцій в табличному процесорі EXCEL.

$$ELASTICITY = \frac{E \cdot \omega\%(POLYMER)}{1 + F \cdot \omega\%(POLYMER)} \quad (2)$$

В роботах [10] та [11] приведено результати модифікування бітуму БНД 70/100 формальдегідом (ФА, 37% водний розчин) та БНД 60/90 малеїновим ангідридом (МА), відповідно. На рис.4 показано можливість узагальнення табличних даних робіт [10, 11] з допомогою відповідних кореляцій (дуктильність для роботи [10] не розглянута, оскільки >100 см). При зростанні кількості МА дуктильність модифікованого бітуму зменшується лінійно, як це було обговорено вище на прикладі інших робіт. Пенетрація (рис.4) також зменшується при збільшенні ФА та МА і для кореляції можна використати степеневі поліноми. Параметри регресій для пенетрації [10, 11] приведені в таблиці 2.

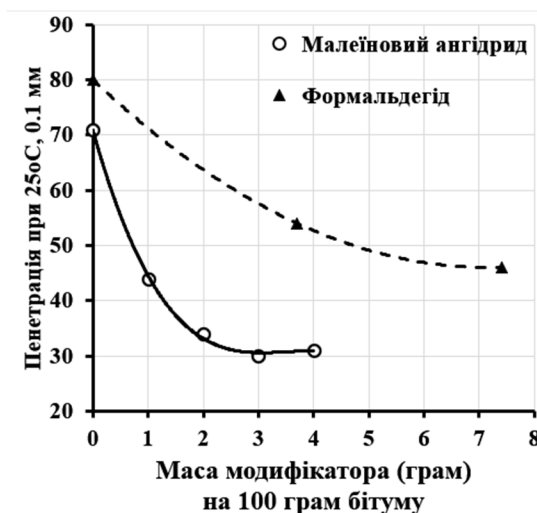
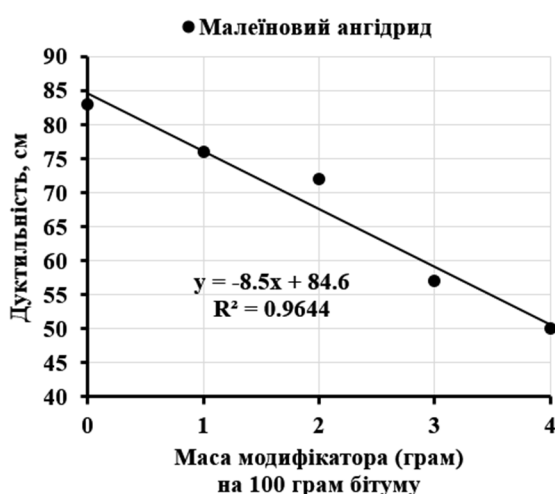


Рис.4. Кореляція дуктильності та пенетрації для бітуму від вмісту модифікатора ФА [10] та МА [11] (модифікація бітуму ФА і МА за  $T = 80^{\circ}\text{C}$  і  $150^{\circ}\text{C}$  та часу 2 і 1 год, відповідно)

Таблиця 2

Параметри регресій для пенетрації за даними робіт [10, 11]

Модифікатор бітуму	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
Малеїновий ангідрид	70.857	- 35.714	10.429	-1
Формальдегід	80.0	- 9.4595	0.6574	-

### Висновки

Приведені приклади показують, що узагальнення відносно вмісту модифікаторів в бітумі можна використовувати для оптимізації та прогнозування властивостей модифікованих бітумів, якщо це відповідні регресійні залежності будуть реалізовані у форматі баз даних, де зібрано результати впливу не тільки кількості модифікатора, але й умов модифікування, ґрунтуючись на певній класифікації модифікаторів.

### Література

- [1] McNally, T. (2011). Polymer Modified Bitumen, 1–21. <https://doi.org/10.1533/9780857093721.1>
- [2] Pyshyev S, Gunka V, Grytsenko Y, Bratyshak M. : Chem. Chem.Technol., 2016, 10, 631.
- [3] Гохман Л.М. Бітуми, полімерно-бітумні вяжущі, асфальтобетон, полімерасфальтобетон – М.: ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ». – 2008.

- [4] Галдина В.Д. Модифицированные битумы – Учебное пособие. Омск: СибАДИ, 2009. – 228 с.
- [5] Tarasov R., Makarova L. and Kadomtseva A.: Mod. Sci. Res.Innovat., 2014, 5, 56.  
<http://web.snauka.ru/en/issues/2014/05/34687>
- [6] ДСТУ Б В.2.7-135:2007 "Будівельні матеріали. Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. ТУ".
- [7] Галдина В.Д. Вест.ТГАСУ, 2011, (4), 132.
- [8] Галдина В.Д., Черногородова М.С.: Вест. СибАДИ. Строит. матер. изд., 2015, 5 (45), 62.
- [9] Ivashkiv O., Astakhova O., Shyshchak O. et al.: Chem.Chem.Technol., 2015, 9, 69.
- [10] Gunka V., Demchuk Y., Sidun I. et al.: Petrol. Coal, 2015, 52, 420
- [11] Gunka V., Prysiaznyi Y., Hrynchuk Y. et al.: Chem.Chem.Technol., 2021, 15, 443.

# NANOBIOMATERIALS FOR ADVANCED BIOCOMPATIBLE COATINGS

Ostap Lishchynskiy<sup>1,2</sup>, Yana Shymborska<sup>1,3</sup>, Svyatoslav Nastyshyn<sup>3</sup>,  
Andre G. Skirtach<sup>2</sup>, Yuriy Stetsyshyn<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Organic Chemistry,

Lviv Polytechnic National University, St. George's Square 2, 79013 Lviv, Ukraine

<sup>2</sup>Department of Biotechnology, Ghent University, Coupure Links 653, 9000 Ghent, Belgium

<sup>3</sup>Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, Łojasiewicza 11, 30348 Kraków, Poland  
ostap.lishchynskiy@ugent.be

**Keywords:** grafted coatings, nanoparticles, cells, nanomaterials, polymer brushes.

Nanobiomaterials play a critical role in tissue engineering by acting as synthetic frameworks. The state of the art in biomaterials design has continuously evolved over the past few decades. In recent years, there has been increasing importance on materials that could be used in biomedical areas. Biomaterials intended for biomedical applications target to develop artificial materials that can be used to renovate or restore function of diseased or traumatized tissues in the human body and thus improve the quality of life.

Stimuli-responsive 'smart' polymers are able to change physicochemical properties upon external factor, such as temperature, pH, light, etc. Among diversities of the responsive polymers, temperature-responsive polymers deserve special attention. Temperature-responsive systems can be synthesized in different forms, for example, macromolecules, gels, micelles, capsules, cross-linked films, grafted brushes etc.

In our opinion, grafted polymer brushes are the most prospective for biomedical applications (as they enable surface functionalization of other materials and novel nanomaterials). Grafted polymer brushes are ultrathin polymer coatings consisting of polymer chains that are tethered with one chain end to an interface, which generally is a solid substrate. Thermally responsive polymers and their use in biomedical applications are widely investigated nowadays. To improve biological action of the polymeric materials, they are modified often in some different manners.

Biocompatible controllable copolymer nanocoatings with functional monomers and biological fragments attached to plate and dispersible materials with hydroxyl groups (glass surface, silica microparticles, etc) on the surface with the embedded CaCO<sub>3</sub> nanoparticles were prepared in a four-step process: first, the native surface was modified with (3-aminopropyl)triethoxysilane – (APTES). Then, the 2-bromoisobutyryl bromide – (ATRP initiator) was grafted, taking advantage of the interaction between the amino groups of the APTES coating and chloroanhydride fragments in the ATRP molecules. Subsequently, the grafted copolymer brushes were fabricated using ATR polymerization 'from the surface'. Finally, uniform CaCO<sub>3</sub> NPs embedded in grafted brush-coatings were synthesized using biomineralized precipitation from solutions of CaCl<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [1].

An impact of the low concentration of the embedded CaCO<sub>3</sub> NPs on cell adhesion and growth depends strongly on the type of studied cell line: keratinocytes (HaCaT), melanoma (WM35) and osteoblastic (MC3T3-e1). Based on the temperature responsive properties of grafted brush coatings and CaCO<sub>3</sub> NPs acting as biologically active substrate, we hope that our research will lead to a new platform for tissue engineering with modified growth of the cells due to the release of biologically active substance from CaCO<sub>3</sub> NPs and ability to detach the cells in a controlled manner using temperature-induced changes of the brush.

## References

- [1] Lishchynskiy O., Stetsyshyn Y., Raczowska J., Awsiuk K., Orzechowska B., Abalymov A., Skirtach A.G., Bernasik A., Nastyshyn S., Budkowski A.: *Materials*, 2021, 14, 1417.

# MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF PVC/WOOD FLOUR/HALLOYSITE COMPOSITES

***Martina Wieczorek, Jolanta Tomaszewska***

*Faculty of Technology and Chemical Engineering, Bydgoszcz University of Science and Technology, Seminaryjna 3, Bydgoszcz PL-85326, Poland, [wieczorek.martina13@gmail.com](mailto:wieczorek.martina13@gmail.com), [jolanta.tomaszewska@pbs.edu.pl](mailto:jolanta.tomaszewska@pbs.edu.pl)*

Halloysite (HNT), first described by Berthier in 1826, is one of the naturally occurring clay minerals belonging to the kaolinite group. Depending on the conditions of crystallization and the place of occurrence, it can form spheroidal, tubular, lamellar or irregular structures. Deposits of halloysite are located all over the world, i.a. in Australia, United States, China, New Zealand, Mexico and Brazil and in the western part of Poland (Dunino Deposit). The halloysite structure is similar to kaolinite, dickite or nacrite, but it is distinguished by the presence of a monolayer of water in the interpack space [1][2]. Because of their unique structure, biodegradability, mechanical and surface properties, halloysite has many various applications, including modification of polymers. PVC is commonly used as matrix of polymer composites because it is a cheap and chemical resistant material. The disadvantage is its low thermal stability during processing. PVC is a polymer that is especially susceptible to physical modification and fillers are used under many modifiers of various origin, including mineral and plant fillers. Recently, in order to improve the thermal and mechanical properties of poly(vinyl chloride) (PVC), halloysite is used as filler of this polymer [3][4]. Among the composite materials on the PVC matrix, wood polymer composites are an important industrial group. Wood flour (WF) is one of the widely used natural fillers, and composite materials produced with its contents are characterized by advantageous utilitarian properties. Properties of PVC/wood composites can be additively enhanced by combining wood with other filler to form hybrid reinforcements [5].

Plastic production and consumption generate huge amounts of waste, where disposal is a serious problem requiring new solutions. One of the solutions is to use natural additives for polymer composite production, which additionally has a positive effect on the thermal and mechanical properties of new materials. An analysis of the available literature shows that there are no reports related to the introduction of fillers with different origins and morphological forms like halloysite and wood flour to the PVC matrix. The aim of our work is to prepare homogeneous halloysite-wood flour composites based on poly(vinyl chloride) by melt mixing and to evaluate the mechanical and thermal properties of the obtained composites.

PVC dry blend and mixtures with halloysite nanotubes (Fig. 1) and wood flour were processed by two-step method in molten state, first by kneading in a Brabender mixing chamber and then by compression moulding. The composition of PVC mixtures and their abbreviations are presented in Table 1. The ground material after kneading was used to determine the thermal stability by the Congo red method. Samples for the static tensile test, Charpy impact strength and Vicat softening temperature measurements were cut from the moulded piece.

The introduction of halloysite into the PVC matrix negatively affects its thermal stability which slightly decreases with filler content (Fig. 2). Composites PVC/WF and PVC/WF/HA of wood flour are characterized by a much higher (about 20 minutes) thermal stability. Thus, the addition of wood flour has thus led to a significant improvement in thermal stability, which is probably related to the effective impact of the lignin, which we found in our previous work [6].



Fig.1. SEM images of halloysite nanotubes used for PVC composites production

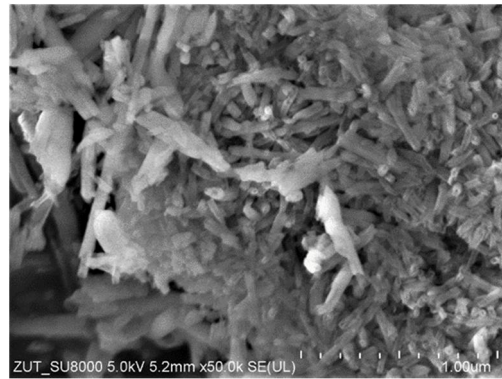


Table 1

Compositions of the PVC-based composites

Sample	Filler content, wt%	
	Halloysite	Wood Flour
PVC	-	-
PVC/1HNT	1	-
PVC/3HNT	5	-
PVC/5HNT	10	-
PVC/30WF	-	30
PVC/30WF/1HNT	1	30
PVC/30WF/3HNT	5	30
PVC/30WF/5HNT	10	30

The significant increase of the Vicat softening temperature with the filler content was also noticed. This effect was observed both in the case of the use of halloysite and wood flour as separate components of composites, and in the combination of both fillers. The highest value of the Vicat temperature was exhibited for composites with 30 wt% of wood flour and 5 wt% of halloysite (106.6°C); the softening temperature was higher compared to pristine PVC of about 26°C. Such a significant increase in the softening temperature is desirable for the users of products made from composite materials. A similar effect of the increase in the softening temperature of about 30°C due to the presence of wood flour in the composite material with PVC recyclate was stated in [7].

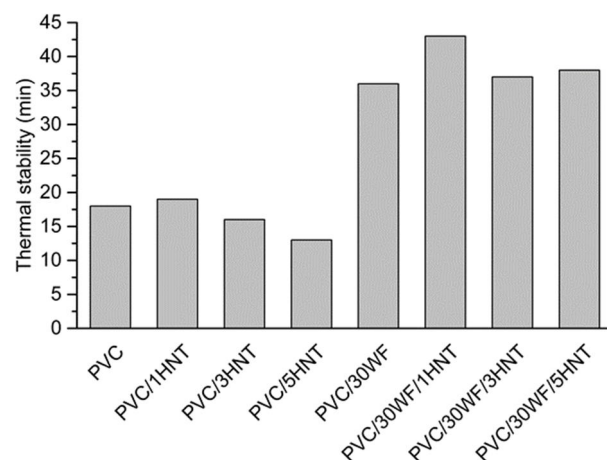


Fig. 2 Thermal stability of PVC and PVC composites with HNT and WF

Basing on the results of tensile test, an increase in the stiffness of composites with the content of halloysite was stated. Composites with 5 wt% of halloysite showed the highest Young's

modulus value which is about 150 MPa higher compared to Et value for pristine PVC (1570 MPa). However, the addition of 30% wood flour with the same HNT content reduces this value, probably due to the presence of agglomerates of wood flour. The introduction of HNT into the PVC matrix results in a significant increase in the impact strength, whereas the highest value was found for a composite containing 1 wt% of filler (Fig. 3). A similar increase in impact strength was noted in our previous studies of composites containing 1% of calcinated halloysite the Dunino mine [8].

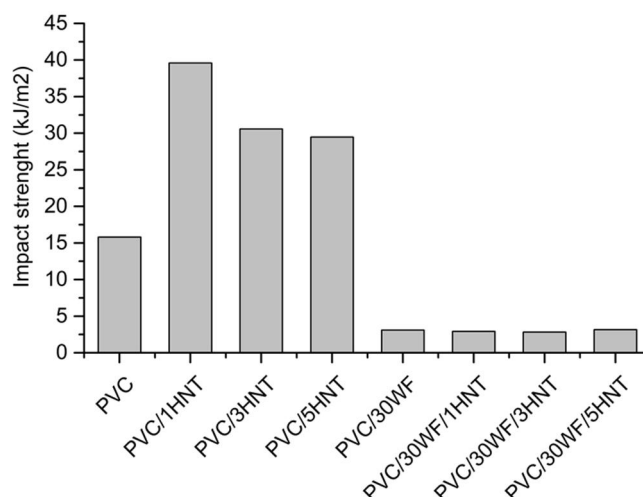


Fig. 3 Impact strength of PVC and PVC composites with HNT and WF

The presented results are preliminary tests, and further research to assess the impact of the fillers used on other properties, including water absorption and flammability, are performed. The homogeneity of the structure of the produced materials with the use of microscopic methods will also be assessed.

#### References:

- [1] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, and B. Delvaux: *Clay Miner.*, 2005, 40, 383.
- [2] P. Yuan, D. Tan, and F. Annabi-Bergaya: *Appl. Clay Sci.*, 2015, 112–113, 75.
- [3] C. Liu, Y. Luo, Z. Jia, S. Li, B. Guo, and D. Jia: *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, 2012, 51, 968.
- [4] C. Liu et al., *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, 2013, 62, 128.
- [5] Haihong Jiang, D. P. Kamdem: *J. Vin. Add. Techn.* 2004, 10, 59-69.
- [6] L. Klapiszewski, F. Pawlak, J. Tomaszewska, T. Jesionowski: *Polymers* 2015, 7, 1767.
- [7] J. Tomaszewska, S. Zajchowski: *Polimery* 2013, 58, 106.
- [8] M. Wiczorek, J. Tomaszewska, T. Bajda, J. Długosz: *Chem. Proc. Eng.*, on the review

# **CURCUMA LONGA L. RHIZOME EXTRACT AS A DISPERSION AGENT IN PVC/GRAPHENE NANOCOMPOSITES**

***Sławomir Wilczewski, Katarzyna Skórczewska, Jolanta Tomaszewska***

*Bydgoszcz University of Science and Technology, Faculty of Chemical Technology and Engineering, Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz, Poland. email: slawomir.wilczewski@pbs.edu.pl*

Properties of poly(vinyl chloride) (PVC) nanocomposites with carbon fillers depend on the preparation method, the materials used in the production of the nanocomposites, and particularly on the homogeneity of the filler's dispersion in the polymeric matrix [1-4]. As with other nanomaterials, graphene (GN) exhibits a tendency to form agglomerates or aggregates, degrading properties of nanocomposites with filler content [5-8]; this is particularly evident in the case of nanocomposites with a high GN content [6,9,10].

The tendency of GN to form agglomerates results from strong  $\pi$ - $\pi$  interactions and van der Waals forces [11-14]. The basic methods for preventing aggregation are divided into non-covalent—including particle adsorption on the surface—and covalent, including chemical reactions with GN carbon atoms [11,13,15].

Non-covalent modification of GN, leading to better dispersibility, has more advantages over covalent functionalization. Most of all, it does not require the use of dangerous chemicals, and it causes no changes to the structure of the modified GN, which is necessary to maintain its many favorable properties. One of the interesting methods for the functionalization of non-covalent GN is to modify its surface with curcumin. In some studies [16,17] curcumin was used in the process of reducing graphene oxide. Moreover, the authors of another publication [18] used curcumin in the preparation of GN by ultrasonic exfoliation of graphite. It has been reported that the deposition of curcumin on the surface of GN effectively prevents its agglomeration. Curcumin is highly chemically stable in its natural form, making it ideal for numerous applications in engineering, medical science, and pharmaceuticals [19,20]. However, no studies were found where curcumin was used to obtain PVC/GN nanocomposites. Because curcumin is a relatively expensive chemical reagent, an extract obtained from the pulverized rhizome of *Curcuma longa* L. was used in present work. According to the literature, curcumin is the main active ingredient in such extracts [21-23]. The use of the curcuma extract (CE) offers lower costs and less consumption of harmful chemical reagents, thus increasing the applicability of the method described herein.

The goal of the study was to prepare a graphene dispersion in a PVC solution with enhanced stability of the nanofiller thanks to the application of curcuma extract. The stable dispersion was used to obtain PVC/GN nanocomposites with more homogeneous distribution of graphene using solvent evaporation method. The chemical composition of the CE was examined by Fourier-transform infrared spectroscopy. The dispersion stability was tested by the multiple light scattering method (Turbiscan Lab) and evaluated visually over a period of 40 days. The homogeneity of the filler's dispersion in the PVC matrix was evaluated by scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and atomic force microscopy method.

The application of dispersing agent (curcuma extract) improved the disaggregation of graphene and prolonged the stable period of its dispersion in a PVC solution. Research have indicated that to obtain nanocomposites with a filler that is homogeneously distributed in a PVC matrix by the solvent evaporation method, it is necessary to use a dispersing agent that affects both of these parameters simultaneously. *Curcuma longa* L. rhizome extract meets both criteria of effective disaggregation of the filler in the dispersion and improvement of dispersion stability

time, which has been confirmed by turbidimetric and visual analyses of the stability of GN dispersion in the PVC solution. The better exfoliation of GN in nanocomposites with PVC prepared using curcuma extract has been confirmed by SEM analysis (fig.1), Raman spectroscopy and AFM method.

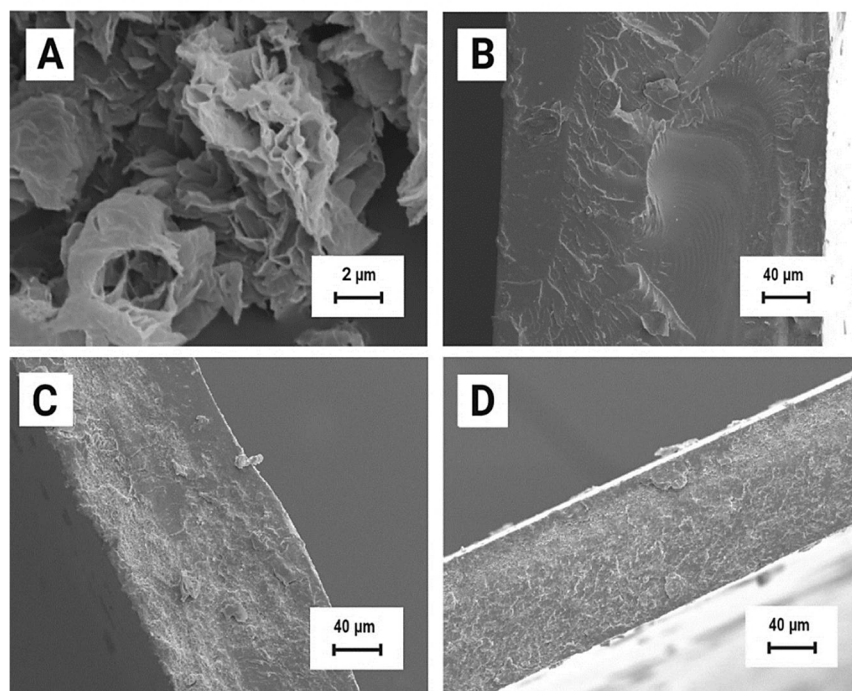


Fig. 1. SEM images (A) GN, (B) PVC, (C) PVC/1%GN, (D) PVC/1%GN+CE

#### References:

- [1] Skórczewska, K.; Chmielewska, D.; Piszczek, K.; Tomaszewska, J.; Sterzyński, T. *Chemik* 2011, 65, 337.
- [2] Wilczewski, S.; Skórczewska, K.; Tomaszewska, J.; Lewandowski, K. *Polym. Test.* 2020, 81, 106282.
- [3] Skórczewska, K.; Tomaszewska, J.; Piszczek, K.; Lewandowski, K. *Przetwórstwo Tworzyw* 2014, 20, 567.
- [4] Skórczewska, K.; Tomaszewska, J.; Piszczek, K.; Lewandowski, K. *Przetwórstwo Tworzyw* 2015, 3, 290.
- [5] Vadukumpully, S.; Paul, J.; Mahanta, N.; Valiyaveetil, S. *Carbon N. Y.* 2011, 49, 198.
- [6] Nawaz, K.; Ayub, M.; Ul-Haq, N.; Khan, M. B.; Niazi, M. B. K.; Hussain, A. *Polym. Compos.* 2016, 37, 1572.
- [7] Wang, H.; Xie, G.; Fang, M.; Ying, Z.; Tong, Y.; Zeng, Y. *Compos. Part B Eng.* 2015, 79, 444.
- [8] Wang, H.; Xie, G.; Yang, C.; Zheng, Y.; Ying, Z.; Ren, W.; Zeng, Y. *Polym. Compos.* 2017, 38, 138.
- [9] Deshmukh, K.; Khatake, S. M.; Joshi, G. M. *J. Polym. Res.* 2013, 20, 1.
- [10] Xiao, Y.; Xin, B.; Chen, Z.; Lin, L.; Liu, Y.; Hu, Z. *J. Ind. Text.* 2019, 48, 1348.
- [11] Ma, J.; Liu, J.; Zhu, W.; Qin, W. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2018, 538, 79.
- [12] Dai, J.; Wang, G.; Ma, L.; Wu, C. *J. Mater. Sci.* 2015, 50, 3895.
- [13] Tkalya, E. E.; Ghislandi, M.; With, G. De; Koning, C. E. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2012, 17, 225.
- [14] Kuila, T.; Bose, S.; Mishra, A. K.; Khanra, P.; Kim, N. H.; Lee, J. H. *Prog. Mater. Sci.* 2012, 57, 1061.
- [15] Johnson, D. W.; Dobson, B. P.; Coleman, K. S. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2015, 20, 367.
- [16] Hatamie, S.; Ahadian, M. M.; Irajizad, A.; Akhavan, O.; Jokar, E. *J. Iran. Chem. Soc.* 2018, 15, 351.
- [17] Hatamie, S.; Akhavan, O.; Sadmezhad, S. K.; Ahadian, M. M.; Shirolkar, M. M.; Wang, H. Q. *Mater. Sci. Eng. C* 2015, 55, 482.
- [18] Navik, R.; Gai, Y.; Wang, W.; Zhao, Y. *Ultrason. Sonochem.* 2018, 48, 96.
- [19] Lestari, M.; Indrayanto, G. *Profiles Drug Subst. Excipients Relat. Methodol.* 2014, 39, 113.
- [20] Priyadarsini, K. I. *Molecules* 2014, 19, 20091.
- [21] Rohman, A.; Sudjadi, D.; Ramadhani, D.; Nugroho, A. *Res. J. Med. Plant* 2015, 9, 179.
- [22] Mohan, P. R. K.; Sreelakshmi, G.; Muraleedharan, C. V.; Joseph, R. *Vib. Spectrosc.* 2012, 62, 77.
- [23] Sofyan, N.; Situmorang, F. W.; Ridhova, A.; Yuwono, A. H.; Udhiarto, A. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 2018, 105, 1.

### 3D PRINTING OF RECYCLED ELASTOMERS: TAKING FIRST STEPS

***Paulina Wiśniewska<sup>1,2</sup>, Agnieszka Susik<sup>1,2</sup>, Agata Rodak<sup>1,2</sup>, Łukasz Zedler<sup>1,2</sup>,  
Krzysztof Formela<sup>1,2</sup> and Mohammad Reza Saeb<sup>1,2</sup>***

<sup>1</sup>*Department of Polymer Technology, Faculty of Chemistry, Gdańsk University of Technology, Gabriela Narutowicza 11/12 80-233 Gdańsk, Poland ( paulina.wisniewska1@pg.edu.pl ; s171263@student.pg.edu.pl ; s177177@student.pg.edu.pl ; lukasz.zedler@pg.edu.pl ; krzysztof.formela@pg.edu.pl ; mohammad.reza.saeb@pg.edu.pl )*

<sup>2</sup>*Advanced Materials Center, Gdańsk University of Technology, Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland*

Waste management of polymers has become a global strategy in under-developing and developed countries to avoid environmental and health issues. The massive production and consumption of elastomers creates a higher awareness of consumers and society, therefore that recycling of elastomers, especially waste tires management, becomes widespread. In the meantime, there has been a paradigm shift in using GTR wastes in polymer industry by modification and functionalization of GTR. Recently, processing and shaping of GTR-based polymer blends and composites is in the center of attention. By introduction of additive manufacturing or 3D printing with safer, faster, and cheaper benefits compared to conventional processing methods, variety of thermoplastic elastomers have been examined in 3D printing. This techniques has also been experienced in elastomer recycling very recently. In 2017, Domingues et al. wrote the first page of the story of 3D printing of recycled elastomers using fused deposition modeling (FDM) [1]. 3D printing of a highly loaded fully recycled blend of GTR (60 wt.%) with polypropylene (PP) has opened new gates for adjusting the materials and operational parameters, along with thermal and mechanical properties were analyzed. Later, Alkadi et al. [2] examined GTR as a modifier (50-70 phr) in Polyjet 3D printing of a rubber-like translucent photopolymer ink. Silane-modified GTR incorporation resulted in higher performance in 3D printing compared to pristine GTR.

In 2021, Laoutid et al. used additive manufacturing methods for 3D printing of GTR with acrylonitrile butadiene styrene copolymer (ABS) and thermoplastic polyolefins (TPO) [3] and polyamide and thermoplastic polyurethane [4], and increased GTR level up to 40 wt.%. These works unraveled the possibility of the valorization and reuse of GTR in 3D printing with thermoplastics. However, this filed of research is in a very early stage of maturity, where selection of materials parameters such as the choice of secondary or thermoplastic phase, blend composition, and formulation ingredients, along with the flexibility and physico-chemical characteristics of 3D printer should be considered in the way optimization of manufacturing process. As specialists working in the filed over years, we believe that the treatment of GTR as well as additives used in formulation (like carbon-based additives for developing conductive products) are other key parameters determinative to the printability performance and properties.

**Acknowledgments:** Financial support of these studies from Gdańsk University of Technology by the DEC-1/2021/IDUB/I.1Pt grant under the Platinum Establishing Top-Class Research Teams – ‘Excellence Initiative – Research University’ program is gratefully acknowledged.

#### References:

- [1] Domingues J., Marques T., Mateus A., Carreira P., Malça C., *Procedia Manufact.*, 2017, 12, 242.
- [2] Alkadi F., Lee J., Yeo J.-S., Hwang S.-H., Choi J.-W., *Int. J. Precis. Eng. Manuf. – Green Technol.*, 2019, 6, 211.
- [3] Laoutid F., Lafqir S., Toncheva A., Dubois P., *Materials*, 2021, 14, 5889.
- [4] Toncheva A., Brison L., Dubois P., Laoutid F., *Appl. Sci.*, 2021, 11, 8778.

# WASTE TIRE RUBBER FUNCTIONALIZATION: CURRENT STATE AND FUTURE PERSPECTIVES

***Łukasz Zedler<sup>1,2</sup>, Agnieszka Susik<sup>1,2</sup>, Agata Rodak<sup>1,2</sup>,  
Józef Haponiuk<sup>1,2</sup>, and Krzysztof Formela<sup>1,2</sup>***

*<sup>1</sup>Department of Polymer Technology, Faculty of Chemistry, Gdańsk University of Technology,  
Gabriela Narutowicza 11/12 80-233 Gdańsk, Poland (lukasz.zedler@pg.edu.pl ;  
s171263@student.pg.edu.pl ; s177177@student.pg.edu.pl ; jozef.haponiuk@pg.edu.pl ;  
krzysztof.formela@pg.edu.pl)*

*<sup>2</sup>Advanced Materials Center, Gdańsk University of Technology, Gabriela Narutowicza 11/12, 80-  
233 Gdańsk, Poland*

Management and recycling of waste tires are currently an environmental problem and a huge challenge for researchers and industry focused on finding a suitable solution. According to European Tyre & Rubber Manufacturers Association (ETRMA) estimations in 2019, almost 95% of end-of-life tires were collected and treated for material recycling and energy recovery in Europe [1]. ETRMA data showed that waste tires utilization can be divided into: recycling (52%), energy recovery (40%), unknown/stocks (5%), and civil engineering (3%). As can be noticed, using waste tires as an alternative fuel, mainly in cement kilns and power stations, is still at a very high level. However, it should be pointed out that, the combustion of the waste tire allows only for ~37% of the energy recovery that is needed to produce the new tire [2].

At present, the main strategy of waste tires recycling is shredding, grinding, or pulverization. This approach allows the disintegration of tires into three streams of materials: ground tire rubber (GTR), steel, and textile cord fibers. Many attempts were focused on the application of GTR as a low-cost and environmentally-friendly filler or modifier in polymer composites [3], asphalts [4], or concretes [5]. However, due to the low compatibility of cross-linked waste rubber and fresh matrices the processing and mechanical properties of GTR-filled composites usually deteriorate with higher content of GTR. Therefore, searching for new strategies for compatibilization of GTR-based composites and the development of already existing methods is fully justified. Recent progress in this field was comprehensively described in the work [6].

In this work, the current state and future development of GTR functionalization strategies were presented and discussed. Special attention was put on methods of GTR recycling based on reactive extrusion, which seems to be the most promising approach for industrial commercialization.

**Acknowledgments:** The authors are grateful for the research foundation of project WPC 2/SUSDEV4REC/2021 supported by the National Centre for Research and Development (Poland).

## **References:**

- [1] European Tyre and Rubber Manufacturers' Association. 2021. Report on the management of end-of-life tyres (ELTs) (<https://www.etrma.org/key-topics/circular-economy/>) (published: 11 May 2021, Brussels; available on: 22 Apr. 2022)
- [2] Amari T., Themelis N.J., Wernik I.K., *Resour. Pol.*, 1999, 25, 179.
- [3] Hejna A., Korol J., Przybysz-Romatowska M., Zedler Ł., Chmielnicki B., Formela K., *Waste Manage.*, 2020, 108, 106.
- [4] Li J., Xiao X., Chen Z., Xiao F., Amirkhani S.N., *Sustain. Mater. Technol.*, 2022, 32 e00417.
- [5] Qaidi S.M.A., Dinkha Y.Z., Haido J.H., Ali M.H., Tayeh B.A., *J. Clean. Prod.*, 2021, 324, 129251.
- [6] Phiri M.M., Phiri M.J., Formela K., Hlangothi, S.P., *Compos. Part B: Eng.*, 2021, 204, 108429.

## ГУМОВІ ВІДХОДИ – СИРОВИНА ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ МОТОРНИХ ПАЛИВ

***Ксенія Гринишин, Володимир Скорохода, Тарас Червінський***

*Національний університет «Львівська політехніка»*

*kseniia.o.hrynyshyn@lpnu.ua*

Сьогодні надзвичайно актуальною екологічною проблемою є утилізація гумових відходів, зокрема зношених автомобільних шин. Кількість накопичених на спеціальних полігонах автомобільних шин у світовому масштабі вимірюється мільйонами тонн. У численних дослідженнях доведено, що неконтрольоване накопичення шин на звалищах призводить до забруднення і деградації ґрунтів, в тому числі і важкими металами. Відомими методами утилізації зношених шин є спалювання для одержання теплової енергії, подрібнення з одержанням порошку або крихти з подальшим повторним використанням у виробництві гуми та процеси низькотемпературного або високотемпературного піролізу. На особливу увагу заслуговує процес низькотемпературного піролізу, оскільки він дає змогу одержати максимальну кількість рідкого продукту – піроконденсату – який можна використовувати як сировину для виробництва моторних палив. Цей процес є відносно простим, не вимагає тонкого подрібнення відходів, а також характеризується порівняно невеликим навантаженням на довілля, оскільки відбувається в замкнутій системі. В Україні річний приріст зношених шин складає 250–300 тис. т. Рівень утилізації шин у нашій країні, за різними оцінками, не перевищує 10 %, натомість у більшості розвинутих країн світу переробляють 70–90 % таких відходів

Процес низькотемпературного піролізу зношених шин проводили в температурному інтервалі 500-550°C. Одержано такі продукти: гази піролізу (15-20 % мас.); піроконденсат (30-40 % мас.); пірокарбон (25-35 % мас.); металокорд (10-15 % мас.). Вихід продуктів залежить від режиму піролізу та типу гуми, яка надходить на переробку.

Одержаний піроконденсат розділяли на окремі фракції. Вихід бензинової фракції складав 30-35 % мас., дизельної – 45-55 % мас., залишку – 15-20 % мас.

Бензинова фракція, виділена з піроконденсату піролізу гумових відходів – це прозора рідина темно-коричневого кольору з температурними межами википання 80-205°C та густиною 0,837 г/см<sup>3</sup>. Висока температури початку кипіння цієї фракції зумовлює низький тиск насиченої пари – 5,2 кПа. Вміст сірки складає 0,7 % мас., вміст ненасичених вуглеводнів – 19 % мас.

Дизельна фракція, виділена з піроконденсату піролізу гумових відходів, це рідина темно-коричневого кольору з осадом та помутнінням. Вона характеризується такими показниками: густина 0,910 г/см<sup>3</sup>; температура застигання – менше ніж мінус 15°C; температура спалаху в закритому тиглі 85°C; зольність 0,87 %мас.; вміст сірки 3,7 % мас.; вміст ненасичених вуглеводнів – 17 % мас.

Залишок після розділення піроконденсату – це чорний високов'язкий продукт з температурою спалаху у відкритому тиглі 115°C та вмістом сірки 3,7 % мас.

Зрозуміло, що вуглеводневі фракції з такими характеристиками не можуть використовуватися як товарні моторні палива. Їх доцільно використовувати як сировину для виробництва палив. Для цього їх потрібно додавати до відповідних нафтових фракцій і переробляти з ними на промислових установках вторинної переробки нафти.

## КРОХМАЛЬ ВМІСНІ ПОЛІЛАКТИДНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ 3D ДРУКУ

*Дмитро Кечур, Божена Куліш, Євгенія Серезко, Андрій Масюк, Володимир Левицький*

*Національний університет «Львівська політехніка» вул. С. Бандери, 12, Львів, 79000*

*E-mail: masyukas@gmail.com*

Швидкі темпи зростання основних показників розвитку високотехнологічних галузей промисловості і їх перебудова на енергозберігаючі і екологічно нейтральні технології обумовлюють потребу у створенні нових і вдосконаленні існуючих матеріалів та технологій виробництва. До таких технологій що найбільш динамічно розвиваються в останні роки, належать адитивні технології або 3D друк. Значного поширення в технології 3D друку набувають матеріали на основі відновлювальної сировини в т.ч. і біодеградабельні. Серед таких матеріалів найбільше використання знайшов полілактид (ПЛА) та композити на його основі. ПЛА – біосумісний біодеградабельний термопластичний полімер, який відзначається хорошими міцністю і жорсткістю, достатньо високими теплофізичними властивостями. Однак, ПЛА притаманні властивості, які обмежують його застосування в адитивних виробництвах: підвищена крихкість, низька хімічна стійкість і стійкість до теплової деформації. При цьому, ПЛА має вищу вартість в порівнянні з «класичними» полімерами. Тому, виникає потреба в модифікуванні ПЛА наповнювачами, пластифікаторами, компатибілізаторами для надання йому необхідних властивостей для конкретних виробів і застосувань, а також для здешевлення.

У даній роботі були розроблені крохмаль вмісні полілактидні матеріали модифіковані епоксидованою соєвою олією (ЕСО) і наповнені крейдою для 3D друку методом пошарового наплавлення. Отриману суміш компонентів переробляли за допомогою екструдера з витисканням і охолодження прутка (філамент) готового до використання на 3D принтері, після чого отримували зразки для випробувань 3D друком.

На підставі проведених досліджень виявлено значний вплив компонентів на фізико-механічні і теплофізичні властивості полілактидних матеріалів. Відзначено зростання модуля пружності отриманих матеріалів під дією наповнювачів і модифікатора, зокрема найбільші значення характерні для зразків з вмістом ЕСО, крейди і крохмалю 10% мас. Слід відзначити, що для всіх зразків незалежно від кількісного вмісту компонентів спостерігається суттєве зменшення модуля високоеластичності, що свідчить про суттєве зменшення крихкості полілактидних матеріалів.

Встановлено незначне зростання твердості високонаповнених ПЛА матеріалів. При цьому збільшення вмісту ЕСО понад 10% мас. призводить до зниження поверхневої твердості на 10-15%, очевидно через пластифікуючий ефект ЕСО в ПЛА. Виявлено, що додавання крохмалю до ПЛА сприяє значному зростанню значень теплостійкості за Віка розроблених матеріалів на 20-30 К. При цьому найбільший вплив на теплостійкість має вміст крохмалю, так максимальні значення 70-75 °С теплостійкості характерні для матеріалу із вмістом крохмалю 20% мас.

За допомогою термомеханічного аналізу виявлено, що додавання крохмалю майже не впливає на характер термомеханічних кривих, у цей же час введення ЕСО призводить до ступінчастого вигляду термомеханічних кривих, що вказує на процес переходу ПЛА у в'язкотекучий стан у два етапи і зміщення його температури топлення у область вищих температур.



# SYNTHESIS OF OLIGOMERS FROM THE HYDROCARBONE FRACTIONS

***Dariia Kichura, Roman Subtelnyi, Bogdan Ddzinyak***

*Lviv Polytechnic National University*

*12, St. Bandery str., Lviv, Ukraine; e-mail: dariia.b.kichura@lpnu.ua*

Most cokechemical, petrochemical and refineries industries have numerous waste products from the process of refining petroleum products on the basis of which low molecular weight oligomers, hydrocarbon resins, are obtained by the method of oligomerization. Due to the increased capacities of the pyrolysis plants, a large number of them are formed, skilled use is a prerequisite for ensuring the waste and profitability of ethylene production. The yield of liquid products, depending on the raw material and the mode of the pyrolysis process, is 20 ... 40%. For the synthesis of resins, it is economically feasible to use raw materials containing at least 30% by weight. unsaturated reactive hydrocarbons – resin-forming components. The use of liquid products to produce hydrocarbon resins can significantly improve the technical and economic performance of ethylene plants and reduce the cost of ethylene by 20 ... 30% [1]. These resins belong to a special class of synthetic resins, aliphatic or aromatic, possessing certain physicochemical and physicochemical properties and are becoming more widely used not only as substitutes for expensive products of natural origin: albumin, rosin, oils, but also for reducing deficient indo-coumarone, alkyd, phenol-formaldehyde and other resins.

Inden-coumarone resins (ICR) are obtained by co-hygomerization of unsaturated components of various fractions of coal tar and crude benzene: main (303-352K), benzene (342-353K), xylene (408-418K) and so-called heavy benzene-coumarone fraction), boiling in the temperature range 418-463K. The main resin-forming components in these fractions are indene, coumarone, styrene and their homologues. Depending on the name of the main unsaturated compounds, there are styrene, styrene-indene and indene-coumarone resins, which are successfully used to replace products of natural origin. The yield and properties of synthesized ICS are influenced by both the composition of raw materials and the method and technology of their production. One of the most important moments in the process of obtaining ICR is the stage of oligomerization of raw materials. Therefore, the mechanism and conditions of oligomerization of compounds of the indene and coumarone series have been studied quite carefully [2].

The production of ICR based on catalytic oligomerization of raw materials with the use of aluminum chloride and complexes based on it as a catalyst has been introduced in world practice. The advantages of this method include a high (up to 98%) rate of use of resin-forming compounds. The main disadvantage of this method is the corrosion process, as well as a large amount of waste and wastewater. Also, the resulting resins often do not meet the requirements of the construction and paint industries in terms of their color, strength of varnish films and other indicators. Among the various methods of obtaining synthetic resins, radical oligomerization deserves special attention. A number of works have been devoted to the study of ICS synthesis by radical oligomerization. This method allows to obtain resins with improved quality indicators and almost completely eliminate the processes of corrosion, production waste and wastewater.

At present, the petrochemical potential of individual countries and regions is estimated by the volume of production of lower olefins – ethylene and propylene, and in the near future is not expected to appear full-fledged substitutes for these basic products of organic synthesis. The production of lower olefins will undoubtedly increase and only redistribution of capacity between industrialized and developing countries can be expected. The composition of liquid prolysis products (LPP) determines

the flexibility of technological schemes for their processing. Thus, from pyrocondensate or light pyrolysis resin in one hydrogenation process, depending on consumer demand, it is possible to obtain aromatic hydrocarbons or high-octane component of motor gasoline [3, 4].

Recently, the share of these areas in the total balance of railway processing is growing every year. However, these growth rates are not enough and millions of rubles are lost every year as a result of unproductive consumption of valuable crude oil. The most progressive and effective areas of processing of railway are: hydrogenation purification to obtain benzene, naphthalene, solvents, polymerization for the production of light and dark petroleum resins (PR), processing of heavy resin to obtain carbon black and coke. Recently, the share of these areas in the total balance of railway processing is growing every year.

Scientific bases of PR production have been developed: by catalytic oligomerization of monomers of railway fractions, the main regularities of their synthesis using a catalytic complex based on aluminum chloride in ethyl acetate and xylene, temperature – 298 K, duration – 0.75 h, catalyst – 1% of mass; thermal and initiated oligomerization using as the initiator – hyperis, dicumyl peroxide, di-*tert*-butyl peroxide and monoperoxine, as well as some organosilicon and nitrogen-containing peroxides, temperature 423 ... 533 K, duration 3 ... 8 h, initiator ... 1 % of the mass. Each of the proposed technologies has its drawbacks: the first is the preparation and extraction of the catalyst, the second is the work with explosive compounds.

The synthesis of reactive oligomers based on RF fractions using different peroxide initiators, including di-*tert*-butyl peroxide (PDTB), is proposed. As a raw material, a hydrocarbon oligomer synthesized under optimal conditions by initiated oligomerization based on the C<sub>9</sub> fraction by modifying it with maleic anhydride (MA) was used. Separately modified directly fractions LPP in optimal process conditions: temperature – 453 K, duration 6 h, initiator concentration – 1% wt., MA concentration – 15% wt. (on raw materials), the results of the obtained studies are presented in table.

Table

**Physico-chemical parameters of maleinized oligomers**

Name of indicators	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>
Softening temperature, K	365	365	350	346
Unsaturated number, g Br <sub>2</sub> / 100 g	24	45	53	73
Color according to JMS, g J <sub>2</sub> / 100 cm <sup>3</sup>	40	30	30	30
Molecular weight, c.u.	940	840	770	740
The number of saponification, mg KOH / g	146	132	135	139

Note: I – modified; II – kooligomeric fraction C<sub>9</sub>;

III – kooligomeric fraction C<sub>5-9</sub>; IV – cooligomeric fraction C<sub>5</sub> and C<sub>9</sub> (ratio 1: 1).

The process technology is proposed, which is quite simple and allows to obtain oligomers with satisfactory physicochemical and mechanical properties. Such oligomers can be used in the paint and varnish, pulp and paper, rubber industries. The results of the research showed the possibility of involving indene-coumarone fractions along with hydrocarbons to obtain functionalized oligomers.

#### References:

- [1] Dumskiu Y. V., No B. I., Butov G. M. Chemistry and technology of petroleum resins. 1999. 302.
- [2] Sokolov V. Z. Inden-coumarone resins. 1979. 214.
- [3] Petrukhina, N. N., Zakharyan, E. M., Korchagina, S. A., Nagieva, M. V., Maksimov, A. L. Petroleum Chemistry, 2018, 58 (1), 48–55.
- [4] Su, D., Chen, X., Wei, X., Liang, J., Tang, L., & Wang, L. Thermochemica Acta, 2021, 699.

# ПРУЖНО-ПЛАСТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЛАКТИДНИХ КОМПОЗИТІВ З НЕОРГАНІЧНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ

*Божена Куліш, Дмитро Кечур, Христина Кисіль, Андрій Масюк,  
Володимир Левицький*

*Національний університет «Львівська політехніка» вул. С. Бандери, 12, Львів, 79000*

*E-mail: masyukas@gmail.com*

Пошук оптимальних матеріалів для імплантатів, розробка різних біодеградабельних біокомпозитів на основі полімерів з природної сировини є перспективним напрямом технології полімерних і композиційних матеріалів. У цьому плані, перспективними є матеріали на основі полілактиду (ПЛА) з кальційвмісними наповнювачами.

У даній роботі для одержання полімерних композиційних матеріалів був використаний полілактид та дрібнодисперсні наповнювачі кальцію ортофосфат і кальцію гідроортофосфат, також для зміни морфології отриманих композитів проводили додаткову термооброблення отриманих матеріалів. Додаткове термооброблення матеріалів здійснювали у термошафі за 120 °С, впродовж 3, 5, 10 хв. Зразки термооброблені впродовж 10 хв, додатково термообробляли 5хв після вистигання.

На підставі модуль-деформаційного методу розрахунку одержано дані про пружно-пластичні властивості розроблених матеріалів: модуль пружності, модуль високоеластичності та модуль деформації.

Отримані значення модулів пружності і високоеластичності полілактидних матеріалів дозволяють охарактеризувати властивість полімерного матеріалу відновлювати свою форму і розмір після завершення дії зовнішніх сил, зокрема, умовно-миттєвий модуль пружності характеризує стійкість до деформацій, які відбуваються в твердих тілах зі швидкістю звуку. Отримані результати вказують на те, що розроблені матеріали є низькодеформативними. При цьому, як введення наповнювачів, так і додаткове термооброблення підвищують опір матеріалів до деформації, що відзначається зростанням значення модулів пружності і деформації. Наповнений  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ПЛА порівняно з наповненими  $\text{CaHPO}_4$  матеріалами характеризується вищими значеннями модуля деформації, незалежно від режиму їх термооброблення. Додаткове термооброблення полілактидного матеріалу збільшує значення модуля деформації композиту, що свідчить про зменшення його здатності до деформації в умовах статичних навантажень.

Поряд з цим, для ПЛА матеріалів спостерігається зростання модуля високоеластичності, який характеризується зміною конформацій макромолекул і перебудовою просторової флуктуаційної сітки, що призводить до зменшення еластичності матеріалу.

Значні зміни пружно-пластичних властивостей ПЛА під дією наповнювачів і додаткового термооброблення свідчать про зміни морфології отриманих матеріалів, що підтверджуються результатами рентгеноструктурного аналізу. Зокрема встановлено зростання ступеня кристалічності розроблених матеріалів і зміну розмірів кристалітів, при цьому, найбільший ступінь кристалічності характерний для термообробленого полілактидного матеріалу – 46%.

Розроблені матеріали можуть бути використані для створення сучасних імплантатів з підвищеною біосумісністю, зокрема для регенерації пошкодженої кісткової тканини. Залежно від вмісту наповнювачів і проведення додаткового оброблення, вони можуть мати необхідні властивості для конкретного використання.

# СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФУНГІБАКТЕРИЦИДНОЇ АКТИВНОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ З НАНОЧАСТИНКАМИ СРІБЛА У СТРУКТУРІ

*Галина Дудок, Наталя Семенюк, Володимир Скорохода*

*Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології і переробки пластмас  
e-mail: galyna\_lukan@ukr.net*

Нанотехнології надають значні можливості у розробленні та впровадженні в медичну практику нових лікарських засобів з широким спектром протимікробних властивостей. Зараз у сучасній медицині одним із пріоритетних напрямків розроблення протимікробних препаратів є створення лікарських форм, які містять у своєму складі наночастинки благородних металів. Найперспективнішими є наночастинки срібла із розміром 5–60 нм. Тому розроблення нових методів синтезу стабільних наночастинок з метою створення на їхній основі нових препаратів з бактерицидною дією є актуальним завданням хімічної технології.

Метою роботи було дослідити вплив технологічних чинників на закономірності одержання наночастинок срібла у присутності полівінілпіролідону (ПВП) та встановити їх вплив у складі композитів на фунгіцидні та бактерицидні властивості останніх.

З метою дослідження закономірностей відновлення срібла полівінілпіролідonom реакційну суміш, яка складалась з водного або водно-спиртового розчину ПВП та солей аргентуму (аргентуму ацетату та аргентуму нітрату), перемішували до повного розчинення компонентів і витримували без перемішування в темряві за температури 20...80 °С. За таких умов відбувається взаємодія іонів аргентуму з полівінілпіролідonom з утворенням у макромолекулі останнього вінілсукцинімідних ланок. Підтверджено, що ПВП виявився не тільки ефективним відновником іонів аргентуму, але й добрим стабілізатором утворених наночастинок срібла.

Кінетику відновлення срібла вивчали за зменшенням концентрації його іонів в розчині потенціометричним методом. Досліджено вплив температури та співвідношення реагентів на закономірності реакції відновлення. Утворення наночастинок срібла відбувається вже на початкових стадіях і досить швидко – реакція відновлення відбувається в перші 10...15 хв і практично завершується приблизно через 30-40 хв. Різке зменшення концентрації іонів срібла відповідає стадії росту наночастинок і суттєво залежить від температури реакційного середовища. За кімнатної температури спостерігається лише незначне зменшення концентрації іонів срібла, а за температури 70 °С уже через 15 хв концентрація зменшується удвічі.

Реакцію відновлення срібла полівінілпіролідonom використали для надання композиційним матеріалам на основі кополімерів ПВП з метакриловими естерами, у т.ч. під час їх синтезу, фунгібактерицидних властивостей. Синтезовано срібловмісні композити у вигляді пористих блоків і плівок та досліджено їхні бактерицидні та фунгіцидні властивості. Розроблені пористі композити рекомендовано до використання у медицині для заміщення пошкодженої кісткової тканини у процесах остеогенезу.

# АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК AUTHOR'S INDEX

- Aneli J. 211  
Astakhova O. 194, 248  
Avaliani M. 200  
Berezhnyy B. 187  
Berulava M. 183  
Bieliński D.M. 248  
Bielov A. 75  
Bilets D. 75  
Bodachivska L. 115  
Boichenko S. 15, 66  
Bokuchava G. 263  
Boshkov V. 66  
Bratychak M. 128, 194, 248  
Bratychak M. Jr. 170  
Breczko J. 194, 232, 135  
Brostow W. 238  
Bula K. 285  
Caialo B.F. 87  
Celichowski G. 248  
Cemka Z. 244  
Chkhaidze E. 281  
Chopyk N. 170  
    Chudzik J. 248  
Chyzy A. 194  
Darakhvelidze N. 263  
Datta Ja. 255, 282  
    Ddzinyak B. 325  
Dębek C. 222  
Delgado O. 232, 235  
    Demchuk Y. 248  
    Dovha Y. 204  
    Dron I. 278  
    Dulebova L. 187, 204  
    Dzidziguri D. 183  
    Fainleib A. 208  
    Fifielski K. 303  
    Fihurka N. 278  
    Formela K. 321, 322  
    Fryźlewicz A. 124  
    Gajdos I. 187  
    Gejadze I. 200  
    Głowińska E. 255  
    Gnatowski P. 244, 259, 266  
Gogate P. 145  
    Grande D. 208  
    Grigoryeva O. 208  
    Grytsenko O. 187  
    Gwizdał K. 259  
    Haponiuk J. 222, 299, 303, 306, 322  
Атаманюк В. 168  
Баня А. 165  
Баран Н. 206  
Бідось В. 95  
Білець Д. 279  
Білий Л. 199  
Бойченко С. 9, 20, 29, 62  
Борбейонг Г.І. 34  
Братичак М. 102, 197  
Будішевська О. 172  
Букартик Н. 174  
Варваренко С. 174  
Василюк С. 165  
Вінник А. 279  
Волкова Л. 50  
Волліс О. 95  
Волошина Ю. 55  
Галатенко Н. 220  
Гідей В. 104  
Гладирь І. 220  
Григор'єва О. 178, 226  
Гринишин К. 323  
Гринишин О. 40, 84, 85, 138  
Гринчук Ю. 230, 310  
Гриценко О. 206  
Гулька В. 95, 102, 104, 133, 197, 230, 310  
Гусакова К. 178, 226  
Данилів А. 192  
Данилюк Р. 110  
Демчук Ю. 133, 310  
Дзіняк Б. 192  
Дончак В. 108  
Донченко М. 40  
Дудок Г. 328  
Дулеба В. 168  
Єфименко В. 70  
Єфімова І. 93  
Замікула К. 25  
Знак З. 142  
Іващук О. 168  
Калмикова Н. 70  
Карпенко О. 165  
Катрук Д. 199  
Кечур Д. 324, 327  
Кисіль Х. 327  
Кічура Д. 131  
Кіяєва С. 168  
Коваль В. 79  
Ковальчук А. 168

Hejduk P. 162  
Hrycyk K. 249  
Hryniewicka A. 129, 232, 235  
Hull S. 155  
Huseynov A. 127  
Jalagonia N. 239, 263  
Jaroszevska K. 155  
Jasinski R. 118, 124, 125  
Jaworski A. 62  
Jęczmionek Ł. 155  
Joseph T.M. 299, 306  
Kačka-Zych A. 118, 124  
Kaczmarczyk J. 150  
Kakalashvili L. 211  
Kantaria Tem. 281  
Kantaria Ten. 281  
Kapatsila S. 176, 278  
Katsarava R. 281  
KattimuttathuIttara S. 299  
Kędzia J. 249  
Khitsishvili L. 252  
Khvitia B. 263  
Kichura D. 325  
Kiedrowska B. 303  
Kohut A. 274  
Konovalov S. 46, 98  
Krawczyk T. 125  
Kubersky I. 15  
Kucherenko A. 204  
Kuchukhidze T. 263  
Kucińska-Lipka J. 244, 249, 259, 266  
Kula K. 118, 124, 125  
Kułażyński M. 120, 150, 155  
Kupatadze N. 281  
Kutsevol N. 216  
Kvinikadze N. 211, 239  
Łapczuk-Krygier A. 118, 124  
Lishchynskiy O. 315  
Lobland H. 238  
Londaridze L. 111, 183, 211  
Luke M. 306  
Łużny R. 155  
Lyakh V. 176  
Machniak M. 255  
Maisuradze V. 200  
Maksymenko B. 13  
Marczak B. 155  
Markarashvili E. 111, 183, 211, 239  
Markiewicz K. 232, 235  
Meijer F. 292  
Michely L. 208  
Miroshnichenko D. 75  
Miroslaw B. 125  
Mirtskhulava L. 270  
Mkrтчyan A. 281

Козлова Г. 220  
Колендо О. 207  
Колобич С. 310  
Кочубей В. 85  
Куліш Б. 324, 327  
Куцевол Н. 207  
Лебедев В. 279  
Левицький В. 324, 327  
Липко Ю. 37  
Лубенець В. 165  
Майкович О. 174  
Масюк А. 199, 324, 327  
Маціпура П. 230  
Мельник С. 110  
Мельник Ю. 110  
Мисяк В. 279  
Мірошниченко Д. 279  
Міхєєв О. 148  
Мних Р. 142  
Монька Н. 165  
М'ягкохліб І. 279  
Надашкевич З. 174  
Наконечна А. 165  
Носова Н. 174  
Опейда Й. 93  
Опейда Л. 50  
Оробчук О. 192  
Пастернак О. 50  
Патриляк Л. 55  
Пертко О. 55  
Пиріг М. 142  
Пиш'єв С. 34, 37, 133  
Поважний В. 55  
Полюжин І. 310  
Поляк О. 40, 197  
Попитайленко Д. 59  
Почапська І. 136, 138  
Примушко С. 220  
Присяжний Ю. 34, 310  
Пришляк А. 84  
Прокоп Р. 84, 85  
Реука Ю. 279  
Реутський В. 110  
Рібун В. 20, 160  
Ріпак Л. 108  
Рожнова Р. 220  
Романчук В. 89  
Савченко Д. 279  
Садова І. 108  
Самарик В. 174  
Семенюк Н. 328  
Сережко Є. 199, 324  
Сідун Ю. 95, 104  
Скорохода В. 323, 328  
Смирнова О. 93  
Смокал В. 207

Mnykh R. 145  
 Moravskiy V. 204  
 Mukbaniani O. 111, 211, 239  
 Nadirashvili M. 200  
 Nadtoka O. 216  
 Nahornyak M. 278  
 Nakhutsrishvili G. 183  
 Nastyshyn S. 315  
 Neparidze N. 281  
 Nguyen P. 162  
 Niesiobędzka J. 255, 282  
 Nosova N. 278  
 Nowak-Grzebyta J. 292  
 Ochkhikidze N. 252  
 Olszewska A. 124  
 Osial M. 162  
 Ostapiv D. 176  
 Otinashvili G. 281  
 Pachulia Z. 111  
 Papeikin O. 115  
 Parcheta-Szwindowska P. 255  
 Patrylak L. 46, 98  
 Pawelski D. 194  
 Petriashvili T. 200  
 Pietrzyk P. 162  
 Piłat E. 244, 259, 266  
 Plonska-Brzezinska M. 194, 232, 235  
 Poghosyan A. 281  
 Postawa K. 120  
 Przekora A. 194  
 Pstrowska K. 150  
 Pyshyev S. 150  
 Rafalska I. 303  
 Rajfur M. 135  
 Razimowicz M. 266  
 Ríos-Gutiérrez M. 125  
 Rodak A. 321, 322  
 Rumian P. 222  
 Rutkaite R. 278  
 Saeb M.R. 321  
 Saghyan A. 281  
 Samaryk V. 176, 278  
 Shamanauri L. 186  
 Shapakidze E. 200  
 Shengelia N. 188  
 Shulzhenko D. 208  
 Shymborska Ya. 315  
 Siemiaszko G. 232, 235  
 Sienkiewicz M. 244, 249, 259, 266  
 Sitko A. 249  
 Skirtach A.G. 315  
 Skórczewska K. 319  
 Stachowska E. 292  
 Starostenko O. 208  
 Stasiuk A. 176  
 Sterzynski T. 285, 292  
 Соболев Х. 104  
 Станчак С. 95  
 Старостенко О. 178  
 Старчевський В. 230  
 Субтельний Р. 192  
 Тарасюк І. 160  
 Тарасюк О. 60  
 Тертишна О. 25  
 Топільницький П. 89  
 Трачевський В. 159  
 Трофімов І. 29  
 Файнлейб О. 178, 226  
 Харченко О. 207  
 Хлібишин Ю. 40, 136, 138  
 Чеботар А. 108  
 Челядин Л. 160  
 Червінський Т. 84, 85, 323  
 Черняк Л. 148  
 Чижович Р. 168  
 Шаманський С. 42  
 Шевченко О. 59  
 Шкільнюк І. 42  
 Шульженко Д. 178, 226  
 Юринець І. 172  
 Яковенко А. 55  
 Ярмола Т. 89

Stetsyshyn Y. 315  
Subtelnyi R. 325  
Sukhatskiy Y. 145  
Susik A. 321, 322  
Świsłowski P. 135  
Szarlej P. 244, 259, 266  
Szczygieł J. 120  
Tatrishvili T. 111, 211, 239, 263  
Tavdishvili E. 183  
Thanekar P. 145  
Thomas S. 299, 306  
Tomaszewska J. 346, 319  
Tugushi D. 281  
Tulska A. 87  
Varvarenko S. 278  
Vashchenko O. 216  
Venger I. 115  
Vivcharenko V. 194  
Voloshkevych P. 187  
Voronov A. 274  
Voronov S. 274  
Wacławek M. 135  
Warczak M. 162  
Wieczorek M. 316  
Wilczewski S. 319  
Wiśniewska P. 321  
Włoch M. 255  
Woliński P. 124, 125  
Yakovenko A. 46, 98  
Yakovlieva A. 15, 66  
Zaichenko S. 13  
Zavradashvili N. 281  
Zawadzińska K. 124, 125  
Zedler Ł. 321, 322  
Zemke V. 170  
Zeynalov E. 127  
Zhukova N. 13  
Znak Z. 145  
Zubenko S. 46, 98



# ЗМІСТ

## CONTENTS

Програмний комітет конференції	3
Scientific committee	4
Організаційний комітет конференції	5
Organizing committee	6
ІНФОРМАЦІЙНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ INFORMATION SUPPORT	7
ВІТАННЯ	8
<b>ПЕРЕРОБЛЕННЯ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН. НАФТОХІМІЯ ТА ВУГЛЕХІМІЯ. OIL AND GAS PROCESSING. PETROCHEMISTRY AND COAL CHEMISTRY</b>	<b>9</b>
ПРІОРИТЕТ КАТЕГОРІЇ ЯКОСТІ В СУЧАСНИХ УМОВАХ ПАЛИВОЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЕКОНОМІКИ УКРАЇНИ <i>Сергій Бойченко</i>	9
HIGH-FREQUENCY FLOW CENTRIFUGATION OF OIL EMULSION DURING WATER REMOVAL <i>Stefan Zaichenko, Natalia Zhukova, Bogdan Maksymenko</i>	13
ADVANCE IN TECHNOLOGIES OF SCRAP TIRES UTILIZATION: FOCUS ON AIR TRANSPORT <i>Anna Yakovlieva, Sergii Boichenko, Igor Kubersky</i>	15
СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ ВПРОВАДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ «GAS-TO-LIQUID» ДЛЯ ОТРИМАННЯ ЕКОЛОГІЧНО ЧИСТИХ МОТОРНИХ ПАЛИВ <i>Вікторія Рібун, Сергій Бойченко</i>	20
МОДЕЛЮВАННЯ ЗМІНИ В'ЯЗКОСТІ НАФТОВОЇ СИРОВИНИ ПРИ ЗМІШУВАННІ <i>Костянтин Замікула, Олена Тертишина</i>	25
ПРОБЛЕМИ ВИКОРИСТАННЯ РАКЕТНИХ ПАЛИВ В УКРАЇНІ <i>Ігор Трофімов, Сергій Бойченко</i>	29
ОПТИМАЛЬНІ УМОВИ ВІДГОНКИ НЕПРОРЕАГОВАНОЇ СИРОВИНИ ПРИ ОДЕРЖАННІ КУМАРОН-ІНДЕН-КАРБАЗОЛЬНОЇ СМОЛИ <i>Гурі Ісайя Борбейонг, Юрій Присяжний, Сергій Пиш'єв</i>	34
ЗАСТОСУВАННЯ РІДКИХ ПРОДУКТІВ ПРОЛІЗУ ВЖИВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ АДГЕЗІЙНИХ ДОБАВОК ДО ДОРОЖНИХ НАФТОВИХ БІТУМІВ <i>Юрій Липко, Сергій Пиш'єв</i>	37
ДОСЛІДЖЕННЯ МОДИФІКАТОРІВ РІЗНИХ КЛАСІВ ЯК ІНГІБІТОРІВ СТАРІННЯ НАФТОВИХ БІТУМІВ <i>Мирослава Донченко, Олег Гринишин, Ольга Поляк, Юрій Хлібишин</i>	40
МІКРОБІОЛОГІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ ТРАДИЦІЙНИХ І АЛЬТЕРНАТИВНИХ ПАЛИВ В ЕНЕРГООЩАДНОМУ АСПЕКТІ <i>Ірина Шкільнюк, Сергій Шаманський</i>	42
TRANSFORMATION OF HEXOSES ON NATURAL AND SYNTHETIC ZEOLITES <i>Lyubov Patrylak, Serhii Konovalov, Stepan Zubenko, Anzhela Yakovenko</i>	46
МЕХАНІЗМИ ОКИСНОЇ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ ЗВ'ЯЗКІВ C–H n-АЛКАНІВ У СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНАХ ПАЛАДІЮ(II) <i>Лариса Волкова, Любов Опейда, Олена Пастернак</i>	50
ВПЛИВ МОДИФІКУВАННЯ ПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ КЛИНОПТИЛОЛІТВМІСНИХ ПОРІД ЗАКАРПАТТЯ НА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ У ПЕРЕТВОРЕННІ C <sub>6</sub> -ВУГЛЕВОДНІВ <i>Юлія Волошина, Олександра Пертко, Володимир Поважний, Любов Патриляк, Анжела Яковенко</i>	55
СТІЙКІСТЬ ЕЛАСТОМЕРІВ РІЗНОГО СКЛАДУ В СУМІШЕВИХ ДИЗЕЛЬНИХ ПАЛИВАХ <i>Дарина Потитайленко, Олена Шевченко</i>	59

СВІТОВІ ДОСЯГНЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ УПРОВАДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ГЕНЕРУВАННЯ ТА АКУМУЛЮВАННЯ ВОДНЮ ЯК МОТОРНОГО ПАЛИВА <i>Оксана Тарасюк, Сергій Бойченко, Artur Jaworski</i>	62
OPPORTUNITIES OF ALCOHOL FEEDSTOCK USE FOR ALTERNATIVE JET FUELS PRODUCTION <i>Anna Yakovlieva, Sergii Boichenko, Vasyl Boshkov</i>	66
ОЦІНКА ЯКОСТІ ОЛИВ ДЛЯ ГАЗОТУРБІННИХ ДВИГУНІВ ГЕЛІКОПТЕРІВ <i>Валерій Єфименко, Наталія Калмикова</i>	70
RESEARCH OF THE INFLUENCE OF OBTAINING CONDITIONS OF TOLUOL EXTRACT AND HUMIC SUBSTANCES FROM BROWN COALS ON THEIR YIELD AND QUALITY <i>Alexander Bielov, Denis Miroshnichenko, Daria Bilets</i>	75
ФІЗИЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ФАКТОРИ ВПЛИВУ НА ГРАНУЛОМЕТРИЧНИЙ СКЛАД ГОТОВОЇ ШИХТИ НА КОКСУВАННЯ <i>В.В. Коваль</i>	79
ВИВЧЕННЯ ЗМІНИ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАПІВСИНТЕТИЧНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ ПІД ЧАС ЇХ ВИКОРИСТАННЯ У БЕНЗИНОВИХ ДВЗ <i>Роман Прокоп, Олег Гринишин, Тарас Червїнський, Анастасія Пришляк</i>	84
ВИВЧЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ НАПІВСИНТЕТИЧНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ ДЛЯ БЕНЗИНОВИХ ДВИГУНІВ <i>Роман Прокоп, Олег Гринишин, Тарас Червїнський, Вікторія Кочубей</i>	85
TREATING OF PETROLEUM PRODUCTS BY PROCESSING WITH NATURAL ADSORBENTS (FULLER EARTH) <i>Benedito Figeira Caialo, Alona Tulska</i>	87
ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКОВАНИХ БІТУМІВ З ВИСОКОВ'ЯЗКИХ І ВИСОКОСІРЧИСТИХ НАФТ УКРАЇНИ <i>Тетяна Ярмола, Вікторія Романчук, Петро Топільницький</i>	89
ВИЗНАЧЕННЯ АНТИОКСИДАНТНОЇ ДІЇ ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН З БУРОГО ВУГІЛЛЯ <i>Ірина Єфімова, Ольга Смирнова, Йосип Опейда</i>	93
НАДСТІЙКІ КАТІОННІ БІТУМНІ ЕМУЛЬСІЙ – НОВИЙ ВИД ЕМУЛЬСІЙ ДЛЯ УКРАЇНИ <i>Юрій Сідун, Володимир Бідось, Олексій Волліс, Світлана Станчак, Володимир Гунька</i>	95
ON THE PRODUCTION OF BIODIESEL FUEL FROM THE UKRAINIAN DOMESTIC FEEDSTOCK <i>Serhii Konovalov, Stepan Zubenko, Lyubov Patrylak, Anjela Yakovenko</i>	98
ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКОВАНИХ ФОРМАЛЬДЕГІДОМ ГУДРОНІВ ТА ДОРОЖНІ МАТЕРІАЛИ НА ЇХ ОСНОВІ <i>Володимир Гунька, Михайло Братичак</i>	102
ЩЕБЕНЕВО-МАСТИКОВИЙ АСФАЛЬТОБЕТОН З ВИКОРИСТАННЯМ ВІДХОДІВ ПАПЕРОВОГО ВИРОБНИЦТВА АКТИВОВАНИХ КИСЛИМ ГУДРОНОМ <i>Юрій Сідун, Володимир Гідей, Володимир Гунька, Христина Соболю</i>	104
<b>ПРОДУКТИ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ.</b>	
<b>ORGANIC SYNTHESIS PRODUCTS</b>	<b>108</b>
УДОСКОНАЛЕННЯ ПРОМИСЛОВОГО МЕТОДУ ОДЕРЖАННЯ МЕТИЛАЦЕТАТУ <i>Анастасія Чеботар, Володимир Дончак, Любов Ріпак, Ірина Садова</i>	108
ВЗАЄМОДІЯ ОЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ ЕСТЕРІВ З ЕТАНОЛАМІНАМИ В ПРИСУТНОСТІ Н-КАТІОНІТУ <i>Роман Данилюк, Степан Мельник, Юрій Мельник, Віктор Реутський</i>	110
DIELS-ALDER REACTION OF VINYLTRIEHTHOXYSILANE TO STYRENE <i>Omar Mukbaniani, Tamara Tatrishvili, Eliza Markarashvili, Levan Londaridze, Zurab Pachulia</i>	111
SURFACE ACTIVE ALKANOLAMIDES OF FATTY ACIDS PRODUCED FROM WASTE FOOD OILS <i>Larysa Bodachivska, Oleksii Papeikin, Iryna Venger</i>	115
CLEAN AND MOLECULARLY PROGRAMMABLE PROTOCOL FOR PREPARATION OF LACTONES IN THE DIELS-ALDER PROCESSES <i>Karolina Kula, Agnieszka Kačka-Zych, Agnieszka Łapczuk-Krygier, Radomir Jasinski</i>	118
APGIP-11	

IMPACT OF FEEDSTOCK TYPE AND REACTORS CONFIGURATION ON PROFITABILITY OF BIOGAS PRODUCTION <i>Karol Postawa, Jerzy Szczygiel, Marek Kulażyński</i>	120
ELECTROPHILICALLY ACTIVATED OLEFINS IN REACTION WITH NITROGEN-CONTAINING THREE-ATOM COMPONENTS: NUMERICAL STUDY <i>Karolina Zawadzińska, Agnieszka Fryźlewicz, Aleksandra Olszewska, Przemysław Woliński, Karolina Kula, Agnieszka Kaćka-Zych, Agnieszka Łapczuk-Krygier, Radomir Jasiński</i>	124
3,3,3-TRICHLORO-1-NITROPROP-1-ENE AS THE ELECTROPHILIC COMPONENT OF POLAR [3 + 2] CYCLOADDITIONS <i>Karolina Zawadzińska, Mar Ríos-Gutiérrez, Karolina Kula, Przemysław Woliński, Barbara Mirosław, Tomasz Krawczyk, Radomir Jasiński</i>	125
PECULIARITIES OF THE AEROBIC OXIDATION OF LIQUID HYDROCARBONS AND SOLID POLYMER COMPOSITES IN THE PRESENCE OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES <i>E.B. Zeynalov, A.B. Huseynov</i>	127
AZOCOMPOUNDS WITH EPOXY GROUPS AND OLIGOMERS ON THEIR BASIS <i>Michael Bratychak</i>	128
SYNTHESIS OF IMIDAZOLIUM SALTS BASED ON LITHOCHOLIC ACID WITH HIGH SPECTRUM OF ANTIMICROBIAL ACTIVITY <i>Agnieszka Hryniewicka</i>	129
ВПЛИВ ВИХІДНОЇ СИРОВИНИ НА КОНВЕРСІЮ ОСНОВНИХ НЕНАСИЧЕНИХ КОМПОНЕНТІВ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ФРАКЦІЙ <i>Дарія Кічура</i>	131
<b>ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ДІЯЛЬНОСТІ НАФТОПЕРЕРОБНИХ ЗАВОДІВ І НАФТОХІМІЧНИХ ПІДПРИЄМСТВ.</b>	
<b>ECOLOGICAL ASPECTS OF PETROLEUM INDUSTRY AND PETROCHEMISTRY</b>	<b>133</b>
ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ БІТУМІВ, МОДИФІКОВАНИХ ФЕНОЛО-КРЕЗОЛО-ФОРМАЛЬДЕГІДНОЮ СМОЛОЮ <i>Юрій Демчук, Сергій Пиш'єв, Володимир Гунька</i>	133
BIOMONITORING OF ENVIRONMENTAL POLLUTION BY HEAVY METALS <i>Maria Waclawek, Paweł Świsłowski, Małgorzata Rajfur</i>	135
ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ НАФТОВИДОБУТКУ <i>Ірина Почапська, Юрій Хлібишин</i>	136
ВИКОРИСТАННЯ КИСЛИХ ГУДРОНІВ ТА НАФТОВИХ ЗАЛИШКІВ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ БІТУМУ <i>Юрій Хлібишин, Ірина Почапська, Олег Гринишин</i>	138
СОРБЦІЯ НАФТИ ПРИРОДНИМ КЛИНОПТИЛОЛІТОМ <i>Зеновій Знак, Роман Мних, Марта Пуріг</i>	142
DEGRADATION OF BENZENE IN WASTEWATER USING HYDRODYNAMIC CAVITATION <i>Zenovii Znak, Yurii Sukhatskiy, Roman Mnykh, Parag Gogate, Pooja Thanekar</i>	145
ВИКОРИСТАННЯ РОСЛИННИХ ТЕСТ-СИСТЕМ ДЛЯ ОЦІНКИ ФІТОТОКСИЧНОСТІ НАФТОЗАБРУДНЕНИХ ҐРУНТІВ <i>Лариса Черняк, Олександр Міхєєв</i>	148
ACTIVATED CARBONS FROM THERMOCHEMICAL TREATMENT OF HEMP STALKS <i>Katarzyna Pstrowskaa, Jan Kaczmarczyka, Serhiy Pyshyevb, Marek Kulażyńska</i>	150
BIOCOMPONENTS OF DIESEL OILS OBTAINED IN THE PROCESS OF HYDROCONVERSION OF WASTE CANOLA OIL <i>Rafał Łużnya, Marek Kulażyńska, Sylwia Hulla, Bartosz Marczaka, Łukasz Jęczmionekb, and Karolina Jaroszewskaa</i>	155
МОДИФІКУВАННЯ СОРБЕНТІВ ДЛЯ ВИДІЛЕННЯ СУЛЬФУРУ З НАФТОПРОДУКТІВ <i>Вячеслав Трачевський</i>	159
ОЧИСТКА СТИЧНИХ ВОД НАФТОПЕРЕРОБНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОФЛОТАЦІЇ <i>Вікторія Рібун, Любомир Челядин, Ірина Тарасюк</i>	160
GREEN COMPOSITES BASED ON BIOMASS WASTE AND MAGNETIC NANOPARTICLES FOR WATER REMEDIATION <i>Patrycja Hejduk, Magdalena Warczak, Phuong Thu Nguyen, Paulina Pietrzyk, Magdalena Osial</i>	162

ПОШУК ЕФЕКТИВНИХ РІСТРЕГУЛЯТОРІВ ТА БІОЦИД ДЛЯ БОРОТЬБИ З ФІТОПАТОГЕННОЮ МІКРОФЛОРОЮ ПРИ ФІТОРЕКУЛЬТИВАЦІЇ НАФТОЗАБРУДНЕНИХ ҐРУНТІВ <i>Наконечна А.В., Монька Н.Я., Василюк С.В., Баня А.Р., Карпенко О.В., Лубенець В.І.</i>	165
ФІЛЬТРАЦІЙНЕ СУШІННЯ ПИВНОЇ ДРОБИНИ <i>Олександр Іващук, Володимир Атаманюк, Роман Чижович, Софія Кіяєва, Василь Дулеба, Андрій Ковальчук</i>	168
<b>ПОЛІМЕРИ, КОМПОЗИТИ І НАНОКОМПОЗИТИ. POLYMERIC MATERIALS, COMPOSITES AND NANOCOMPOSITES</b>	<b>170</b>
OBTAINING OF POLYSTYRENE WITH FUNCTIONAL EPOXY GROUPS <i>Mykhailo Bratychak Jr., Victoria Zemke, Natalia Chopuk</i>	170
КАТІОННІ ПОЛІСАХАРИДИ ЯК ФЛОКУЛЯНТИ ДЛЯ ОСАДЖЕННЯ БИЧАЧОГО СІРОВАТКОВОГО АЛЬБУМІНУ <i>Ольга Будішевська, Ірина Юринець</i>	172
ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ СОРБЦІЇ/ДЕСОРБЦІЇ ЗНЕБОЛЮВАЛЬНИХ РЕЧОВИН ГІДРОГЕЛЕВИМИ ПЛАСТИНАМИ <i>Наталія Носова, Наталія Букартик, Ольга Майкович, Зоряна Надашкевич, Сергій Варваренко, Володимир Самарик</i>	174
SYNTHESIS OF PHOSPHORUS-CONTAINING POLYESTERS BY THE STEGLICH REACTION AND THEIR SURFACE-ACTIVE PROPERTIES <i>Anna Stasiuk, Volodymyr Lyakh, Solomiia Kapatsila, Dmytro Ostapiv, Volodymyr Samaryk</i>	176
СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЦІАНУРАТУ І АМІНО-ПОСС <i>Крістіна Гусакова, Ольга Григор'єва, Діана Шульженко, Ольга Старостенко, Олександр Файнлейб</i>	178
STUDY OF POSSIBLE NEGATIVE IMPACT OF NEW WOOD COMPOSITE CONTAINING HAY, STYROL AND TRIETHOXYSILYL (4-VINYLFENETHYL) SILANE ON A LIVING SYSTEM <i>E. Tavdishvili, E. Markharashvili, M. Berulava, G. Nakhutsrishvili, L. Londaridze, D. Dzidziguri</i>	183
INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF NICKEL-FILLED COPOLYMERS OF POLYVINYLPIRROLIDONE AND HYDROGEL MATERIALS BASED ON THEM <i>Oleksandr Grytsenko, Bogdan Berezhnyy, Ludmila Dulebova, Ivan Gajdos, Petro Voloshkevych</i>	187
NEW POLYMER COMPOSITES ON THE BASIS OF RESIDUAL POLYETHYLENETEREFTALATE <i>Lana Shamanauri and Natia Shengelia</i>	188
ВОДНО-ЕМУЛЬСІЙНА ОЛІГОМЕРИЗАЦІЯ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C <sub>9</sub> ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ НАФТОПЕРЕРОБКИ <i>Аріна Данилів, Оксана Оробчук, Роман Субтельний, Богдан Дзіняк</i>	192
TOWARDS BIOMEDICAL APPLICATIONS OF HYDROGELS: SYNTHESIS OF MODIFIED GLYCIDYL METHACRYLATE-ETHYL METHACRYLATE OLIGOMERS, THEIR PHYSICO-CHEMICAL AND BIOLOGICAL CHARACTERISTICS <i>Adam Chyzy, Damian Pawelski, Vladyslav Vivcharenko, Agata Przekora, Michael Bratychak, Olena Astakhova, Joanna Breczko and Marta E. Plonska-Brzezinska</i>	194
ХІМІЧНЕ МОДИФІКУВАННЯ МАЛЕЇНІЗОВАНОГО БІТУМУ СТИРОЛОМ <i>Ольга Поляк, Володимир Гунька, Михайло Братичак</i>	197
КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ СТРУКТУРУВАННЯ ПОЛІЕСТЕР-ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНИХ КОМПОЗИТІВ <i>Діана Катрук, Андрій Масюк, Євгенія Серезько, Левко Білий</i>	199
GEOPOLYMER BINDERS AS A RELIABLE REPLACEMENT FOR PORTLAND CEMENT <i>Elena Shapakidze, Marina Avaliani, Marina Nadirashvili, Vera Maisuradze, Ioseb Gejadze, Tamar Petriashvili</i>	200
OBTAINING COPPER-COATED POLYVINYL CHLORIDE GRANULES <i>Anastasiia Kucherenko, Yuliya Dovha, Ludmila Dulebova, Volodymyr Moravskyi</i>	204

ВПЛИВ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ НА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ДВОШАРОВИХ МЕМБРАН <i>Наталія Баран, Олександр Гриценко</i>	206
СИНТЕЗ ТА ФОТОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ СТИРИЛХІНОЛИНВМІСНИХ ПОЛІМЕРІВ <i>В.О. Смокал, О.Г. Харченко, О.Ю. Колендо, Н.В. Куцевол</i>	207
EFFECT OF INORGANIC NANO(MICRO)FILLERS ON KINETICS OF CYANATE ESTER RESIN POLYMERIZATION AND THERMAL PROPERTIES OF POLYMER NETWORKS THEREOF <i>Olga Starostenko, Olga Grigoryeva, Diana Shulzhenko, Laurent Michely, Alexander Fainleib, Daniel Grande</i>	208
WOOD POLYMER COMPOSITES BASED ON ECO-FRIENDLY BINDERS <i>Omar Mukbaniani, Jimsher Aneli, Eliza Markarashvili, Tamara Tatrishvili, Levan Londaridze, Nikoloz Kvinikadze, Liza Kakalashvili</i>	211
SYNTHESIS AND THERMAL PROPERTIES OF THE INTERPENETRATING POLYMER NETWORK HYDROGELS BASED ON CHITOSAN AND POLYACRYLAMIDE <i>O. Nadtoka I, O. Vashchenko, N. Kutsevol</i>	216
РОЗРОБКА НОВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ З ІФОСФАМІДОМ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН, ЯКІ МІСТЯТЬ В СВОЇЙ СТРУКТУРІ 2-(2-АМІНОЕТОКСІ)ЕТАН-1-АМІН <i>Сергій Примушко, Галина Козлова, Ірина Гладирь, Ріта Рожнова, Наталія Галатенко</i>	220
ASSESSMENT OF THE APPLICABILITY OF ASTM METHODS DEDICATED TO TECHNICAL CARBON BLACK TO PYROLYTIC CARBON BLACK CHARACTERIZATION <i>Paulina Rumian, Cezary Dębek, Józef T. Haponiuk</i>	222
В'ЯЗКОПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОСТІЙКИХ НАНОКОМПІОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЦІАНУРАТІВ, НАПОВНЕНИХ АМІНО-ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИМ ПОСС <i>Крістіна Гусакова, Ольга Григор'єва, Діана Шульженко, Олександр Файнлейб</i>	226
ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ПРОЦЕС МОДИФІКУВАННЯ ДОРОЖНІХ БІТУМІВ ЕПОКСИДОВАНОЮ РІПАКОВОЮ ОЛІЄЮ <i>Павло Мацінура, Володимир Старчевський, Володимир Гунька, Юрій Гринчук</i>	230
SYNTHESIS OF POLYMERIC NETWORK HIERARCHICALLY ORGANIZED ON CARBON NANO-ONIONS <i>Gabriela Siemiaszko, Agnieszka Hryniewicka, Joanna Breczko, Olivia Fernandez Delgado, Karolina H. Markiewicz, and Marta E. Plonska-Brzezinska</i>	232
TEXTURAL AND ELECTROCHEMICAL STUDIES OF VARIOUS POLYMERIC NETWORKS ORGANIZED ON CARBON NANO-ONIONS <i>Joanna Breczko, Gabriela Siemiaszko, Agnieszka Hryniewicka, Olivia Fernandez Delgado, Karolina H. Markiewicz and Marta E. Plonska-Brzezinska</i>	235
NEW MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERS AND COMPOSITES <i>Witold Brostow and Haley E. Hagg Lobland</i>	238
OBTAINING POLYMER ELECTROLYTES FOR LITHIUM ELEMENTS WITH TRIETHYLENEGLYCOLMETHYL ETHER FRAGMENTS <i>Omar Mukbaniani, Tamara Tatrishvili, Eliza Markarashvili, Nikoloz Kvinikadze, Natia Jalagonia</i>	239
MODIFICATION OF POLYURETHANES FOR APPLICATIONS IN CARDIAC SURGERY <i>Zuzanna Cemka, Paweł Szarlej, Edyta Piłat, Przemysław Gnatowski, Maciej Sienkiewicz, Justyna Kucińska-Lipka</i>	244
FLEXIBLE SANDWICH STRUCTURAL STRAIN SENSOR BASED ON SILVER NANOWIRES <i>Joanna Chudzik, Dariusz M. Bieliński, Grzegorz Celichowski, Yuriy Demchuk, Michael Bratychak and Olena Astakhova</i>	248
NATURAL RUBBER LATEX BALLOONS – BIOBASED PRODUCTSTRUGGLINGENVIRONMENTAL POLICIES AND CUSTOMER CHOICES <i>Anna Sitko, Maciej Sienkiewicz, Justyna Kucińska-Lipka, Jacek Kędzia, Katarzyna Hrycyk</i>	249

SYNTHESIS OF AABB-POLYDEPSIPEPTIDES ON THE BASIS OF O,O'-DIACYL-BIS-GLYCOLIC ACIDS VIA PI POLYCONDENSATION	<i>Lasha Khitsishvili and Natia Ochkhikidze</i>	252
BIO-POLYURETHANES OBTAINED WITH THE USE OF MODIFIED EPOXIDIZED SOYBEAN OIL – SYNTHESIS AND SELECTED PROPERTIES	<i>Ewa Głowińska, Michalina Machniak, Paulina Parcheta-Szwindowska, Marcin Włoch, Joanna Niesiobędzka, Janusz Datta</i>	255
DETERMINATION OF LIQUID DETERGENT PODS AS AN POTENTIAL MICROPLASTIC SOURCE	<i>Karolina Gwizdał, Paweł Szarlej, Przemysław Gnatowski, Edyta Pilat, Maciej Sienkiewicz, Justyna Kucińska-Lipka</i>	259
ELECTROMAGNETIC WAVE ABSORBER POLYMER NANOCOMPOSITE	<i>Natia Jalagonia, Tinatin Kuchukhidze, Nino Darakhvelidze, Guram Bokuchava, Tamara Tatrishvili, Badri Khvitia</i>	263
DEVELOPING MATERIALS FOR BIODEGRADABLE OTOLARYNGOLOGICAL STENTS	<i>Marta Razimowicz, Przemysław Gnatowski, Paweł Szarlej, Edyta Pilat, Maciej Sienkiewicz, Justyna Kucińska-Lipka</i>	266
DERIVING POLYMER PROPERTIES USING MACHINE LEARNING TECHNIQUES	<i>Lela Mirtskhulava</i>	270
SYNTHESIS, SELF-ASSEMBLY, AND APPLICATIONS OF AMPHIPHILIC INVERTIBLE POLYMERS	<i>Ananiy Kohut, Andriy Voronov, Stanislav Voronov</i>	274
POLYSACCHARIDE BASED NANOPARTICLES AS PROMISING MATERIALS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS	<i>Nataliia Fihurka, Myhailo Nahornyak, Volodymyr Samaryk, Nataliya Nosova, Serhii Varvarenko, Iryna Dron, Solomiia Kapatsila, Ramune Rutkaite</i>	278
ОСОБЛИВОСТІ ГІБРИДНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ПОЛІМЕРІВ ГУМІНОВИМИ КИСЛОТАМИ ТА РЕЧОВИНАМИ БУРОГО ВУГІЛЛЯ	<i>Д.О. Савченко, В.В. Лебедев, Д.В.Мірошніченко, Д.Ю. Білець, В.Р. Мисьяк, А.М. Вінник, Ю.В. Реука, І.І. М'якохліб</i>	279
HYBRID BIOMIMETIC POLYCATIONS CONTAINING PROTEINOGENIC AND NON-PROTEINOGENIC $\alpha$ -AMINO ACIDS	<i>Nino Zavrashvili, Giuli Otinashvili, David Tugushi, Tengiz Kantaria, Temur Kantaria, Nino Kupatadze, Ekaterina Chkhaidze, Nino Neparidze, Ashot Saghyan, Anna Mkrtchyan, Artavazd Poghosyan, Ramaz Katsarava</i>	281
EFFECT OF DIFFERENT BIO-BASED RAW MATERIALS ON PROCESSING AND THERMAL PROPERTIES OF URETHANE PREPOLYMERS	<i>Joanna Niesiobędzka, Janusz Datta</i>	282
DIRECT AND NON-DIRECT MEASUREMENT TECHNIQUES OF MOLTEN POLYMERS FLOW	<i>Tomasz Sterzynski, Karol Bula</i>	285
A NON-DESTRUCTIVE TECHNIQUE USING LAMB WAVES FOR QUALITY DETERMINATION OF POLYMER-METAL LAMINATES	<i>Jagoda Nowak-Grzebyta, Frans Meijer, Ewa Stachowska, Tomasz Sterzyński</i>	292
ATR COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND CARDANYL ACRYLATE (CA): SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, THERMOMECHANICAL AND ADHESION PROPERTIES	<i>Tomy Muringayil Joseph, Suresh Kattimuttathulltara, Jozef T. Haponiuk and Sabu Thomas</i>	299
POLYOLEFINE COMPOSITIONS FOR HEAT SHRINK TUBING	<i>Izabela Rafalska, Bożena Kiedrowska, Karol Fifielski, Józef T. Haponiuk</i>	303
RIFAMPICIN INCORPORATED SODIUM ALGINATE MICROSPHERES: EFFECT OF CROSSLINKING METAL IONS	<i>Mereena Luke, Tomy Muringayil Joseph, Józef T. Haponiuk, Sabu Thomas</i>	306
УЗАГАЛЬНЕННЯ ВПЛИВУ МОДИФІКАТОРІВ НА ВЛАСТИВОСТІ БІТУМУ	<i>Ігор Полужин, Степан Колобич, Юрій Демчук, Володимир Гунька, Юрій Присяжний, Юрій Гринчук</i>	310
NANOBIO MATERIALS FOR ADVANCED BIOCOMPATIBLE COATINGS	<i>Ostap Lishchynskyi, Yana Shymborska, Svyatoslav Nastyshyn, Andre G. Skirtach, Yuriy Stetsyshyn</i>	315
MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF PVC/WOOD FLOUR/HALLOYSITE COMPOSITES	<i>Martina Wieczorek, Jolanta Tomaszewska</i>	316

<i>CURCUMA LONGA L.</i> RHIZOME EXTRACT AS A DISPERSION AGENT IN PVC/GRAPHENE NANOCOMPOSITES <i>Slawomir Wilczewski, Katarzyna Skórczewska, Jolanta Tomaszewska</i>	319
3D PRINTING OF RECYCLED ELASTOMERS: TAKING FIRST STEPS <i>Paulina Wiśniewska, Agnieszka Susik, Agata Rodak, Łukasz Zedler, Krzysztof Formela and Mohammad Reza Saeb</i>	321
WASTE TIRE RUBBER FUNCTIONALIZATION: CURRENT STATE AND FUTURE PERSPECTIVES <i>Łukasz Zedler, Agnieszka Susik, Agata Rodak, Józef Haponiuk and Krzysztof Formela</i>	322
ГУМОВІ ВІДХОДИ – СИРОВИНА ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ МОТОРНИХ ПАЛИВ <i>Ксенія Гринишин, Володимир Скорохода, Тарас Червінський</i>	323
КРОХМАЛЬ ВМІСНІ ПОЛІЛАКТИДНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ 3D ДРУКУ <i>Дмитро Кечур, Божена Куліш, Євгенія Серезько, Андрій Масюк, Володимир Левицький</i>	324
SYNTHESIS OF OLIGOMERS FROM THE HYDROCARBONE FRACTIONS <i>Dariia Kichura, Roman Subtelny, Bogdan Ddzinyak</i>	325
ПРУЖНО-ПЛАСТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЛАКТИДНИХ КОМПОЗИТІВ З НЕОРГАНІЧНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ <i>Божена Куліш, Дмитро Кечур, Христина Кисіль, Андрій Масюк, Володимир Левицький</i>	327
СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФУНГБАКТЕРИЦИДНОЇ АКТИВНОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ З НАНОЧАСТИНКАМИ СРІБЛА У СТРУКТУРІ <i>Галина Дудок, Наталя Семенюк, Володимир Скорохода</i>	328
<b>АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК AUTHORS INDEX</b>	<b>329</b>

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

XI МІЖНАРОДНА НАУКОВО-ТЕХНІЧНА КОНФЕРЕНЦІЯ

**Поступ**  
**в нафтогазопереробній**  
**та нафтохімічній промисловості**

МАТЕРІАЛИ КОНФЕРЕНЦІЇ

Львів, 16–20 травня 2022 р.

XI INTERNATIONAL SCIENTIFIC-TECHNICAL CONFERENCE

**Advance**  
**in Petroleum and Gas Industry**  
**and Petrochemistry**

PROCEEDINGS

Lviv, May 16–20, 2022

Відповідальний за випуск *Юрій Демчук*  
Комп'ютерне верстання *Юрія Демчук*  
Художник-дизайнер *Уляна Келеман*

Здано у видавництво 17.06.2022. Підписано до друку 4.07.2022.

Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Папір офсетний. Друк офсетний.

Умовн. друк. арк. 39,5. Обл.-вид. арк. 21,5.

Наклад 150 прим. Зам. 220449.

Видавець і виготівник: Видавництво Львівської політехніки  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4459 від 27.12.2012 р.

*вул. Ф. Колесси, 4, Львів, 79013*  
тел. +380 32 2584103, факс +380 32 2584101  
vlp.com.ua, ел. пошта: vmr@vlp.com.ua