

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ імені В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 11

Том 89 / Vol. 89

2023

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

О. В. Медвежинська, А. О. Омельчук
ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОТРИМАННЯ ВОЛЬФРАМУ:
СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ3

Р. Є. Кліщенко, І. В. Корнієнко, О. В. Шкуткова
ВПЛИВ ДОБАВОК ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ НА ВЛАСТИВОСТІ
КОМПОЗИЦІЙНОГО ВОДОВУГІЛЬНОГО ПАЛИВА.....35

Н. В. Бабкіна, О. І. Антоненко, Л. О. Воронцова,
Л. Ф. Косянчук, Н. В. Козак, О. О. Бровко
ВПЛИВ НАПОВНЕННЯ ПОЛІУРЕТАНОВОЇ МАТРИЦІ КАОЛІНОМ НА
ДЕМПФЕРНУ ЕФЕКТИВНІСТЬ, МЕХАНІЧНІ ТА ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ.....51

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Л. В. Кобріна, С. І. Синельников, В. В. Бойко, **В. І. Штомпель**, С. В. Рябов
ПОЛЕЛЕКТРОЛІТНИЙ КОМПЛЕКС АЛЬГІНАТУ НАТРІЮ
З ПОЛІЕТИЛЕНІМІНОМ ТА КОМПЛЕКСОМ ВКЛЮЧЕННЯ
СУЛЬФОБУТИЛОВИЙ ЕТЕР β -ЦИКЛОДЕКСТРИНУ — ДЕКСАМЕТАЗОН.....64

Contents

PHISICAL CHEMISTRY

O.V. Medvezhynska, A.O. Omelchuk

ELECTROCHEMICAL PRODUCTION OF
TUNGSTEN: STATUS AND PROSPECTS..... 3

Roman E. Klishchenko, Ivan V. Kornienko, Olena V. Shkutkova

INFLUENCE OF CLAY MINERAL ADDITIVES ON THE PROPERTIES
OF COMPOSITE WATER-COAL FUEL..... 35

N.V. Babkina, O.I. Antonenko, L.O. Vorontsova,

L.F. Kosyanchuk, N.V. Kozak, O.O. Brovko

EFFECT OF FILLING A POLYURETHANE MATRIX WITH KAOLIN ON DAMPING
EFFICIENCY, MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES. 51

ORGANIC CHEMISTRY

L.V. Kobrina, S.I. Synelnykov, V.V. Boyko, V.I. Shtompel, S.V. Riabov

POLYELECTROLYTE COMPLEX OF SODIUM ALGINATE - POLYETHYLENIMINE
WITH THE INCLUSION COMPLEX OF SULFOBUTYL ETHER
 β -CYCLODEXTRIN – DEXAMETHASONE. 64

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОТРИМАННЯ ВОЛЬФРАМУ: СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ

О. В. Медвежинська*, А. О. Омельчук

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
e-mail: olya_bosenko@ukr.net**

Приведено огляд досліджень з електрохімічного відновлення сполук вольфраму різного складу в різних реакційних середовищах. Показано, що серед розмаїття існуючих науково-технічних методів отримання вольфраму привабливі перспективи для створення та розроблення нового комерційного процесу, який би забезпечив безпосереднє електрохімічне вилучення кисню з його оксигенвмісних сполук у розплавлених сумішах на основі хлориду та оксиду кальцію. Це науково-технічне рішення відоме в літературі як FFC Cambridge process (FFC-процес). На відміну від відомих методів електрохімічного відновлення сполук вольфраму, цей процес дозволяє відновлювати оксигенвмісні сполуки вольфраму у твердому стані, не залежить від перебігу кислотно-основних рівноваг на межі розділу фаз електрод/електроліт, дозволяє отримувати дрібносперсний вольфрам (11–35 нм) високої чистоти (99,9 %) зі ступенем вилучення не меншим за 90,0 % як із триоксиду вольфраму, так і з вольфрамату кальцію. Крім цього, завдяки зазначеному методу можна отримувати не лише чистий вольфрам, а й сплави та композити металів на його основі.

Ключові слова: вольфрам, електрохімічне відновлення, оксигенвмісні сполуки вольфраму, розплавлені електролітні суміші.

ВСТУП. Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям вольфрам, сплави та композити на його основі широко використовують у різних галузях сучасної науки та техніки [1–3]. Висока температура плавлення (3410 ± 20 °C) робить його незамінним елементом у виробництві низки освітлювальних та високотемпературних нагрівальних пристроїв, вакуумних електронно-променевих трубок тощо. Вольф-

рам є одним із найважливіших компонентів високоякісних інструментальних сталей. Сплави, що містять вольфрам, мають високу жаростійкість, твердість, стійкість до стирання та корозії в різних реакційних середовищах, їх широко використовують для виготовлення найрізноманітніших конструкційних матеріалів хірургічного та бурового інструменту, танкової броні та оболонок торпед, бронебійних снарядів та

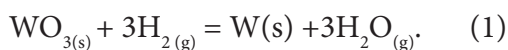
куль, високошвидкісних роторів гіроскопів, матеріалів для захисту від іонізуючого випромінення, найбільш важливих деталей літаків та двигунів, електродів аргонно-дугового зварювання тощо [1–9]. За оцінками фахівців [10], об'єм продажів на світовому ринку вольфраму до 2031 року становитиме \$ 10 070 000 000 із середнім темпом зростання 7,8% протягом прогнозованого періоду (2023–2031), що свідчить про значні обсяги грошових коштів, наявних в обороті на цьому ринку.

Враховуючи вищезазначені дослідження, спрямовані на створення нових технологічних процесів вилучення вольфраму з природної та техногенної сировини, отримання сплавів та композитів на його основі, конкурентоспроможних з існуючими, є актуальним завданням сучасної науки та техніки, має не лише наукове, а й прикладне значення. Метою цього огляду є аналіз та оцінка можливих методів отримання вольфраму у водних та неводних середовищах.

Промислові методи отримання вольфраму: стан та перспективи

У покладах природної сировини вольфрам зустрічається переважно у вигляді складнооксидних сполук: вольфраміту (Fe/MnWO_4) та шееліту (CaWO_4), з яких методом лужного розчинення отримують WO_3 [11]. Отриманий триоксид вольфраму, власне, і служить вихідною сировиною для комерційного отримання вольфраму.

Серед низки відомих методів отримання вольфраму [12–19] комерційне використання отримав технологічний процес, заснований на відновленні вольфрам (VI) оксиду воднем [12]:



Відновлення відбувається за температури понад 700 °С. Через високу температуру плавлення отриманий вольфрамовий порошок з метою отримання об'ємних вольфрамових злитків в атмосфері водню пресують, спікають у температурному інтервалі 1200–1300 °С та пропускають електричний струм, під дією якого метал розігрівається до 3000 °С і перетворюється на монолітний матеріал. Як вихідну сировину, крім триоксиду вольфраму, також можна використати нестехіометричні оксиди вольфраму (WO_{3-x}) або вольфрамову кислоту (H_2WO_4).

До недоліків цього методу отримання вольфраму слід віднести високі питомі витрати енергії, потребу у спеціальному обладнанні, оскільки в ролі відновника використовують водень, який вимагає дотримання відповідних заходів безпеки при роботі з ним. Крім того, водень не належить до дешевих відновників, бо його виробництво, зберігання та транспортування вимагають додаткових витрат.

Відомим є метод отримання вольфраму, в основу якого покладено відновлення його оксигенвмісних сполук карбоном [11,12,20]:



Цей метод вперше було використано для отримання дрібнодисперсного вольфраму з метою виробництва вольфрамових електричних ламп розжарювання. Перевага цього процесу полягає в тому, що він значно дешевший за відновлення воднем, не вимагає спеціального обладнання та заходів безпеки, однак супроводжується утворенням карбідів вольфраму, які забруднюють отриманий цільовий продукт, тому не набув комерційного використання [11].

Аналіз наукової, науково-технічної та патентної літератури показує [14, 21–26], що привабливі перспективи у розробленні альтернативного комерційного методу отримання вольфраму спроможні забезпечити сучасні електрохімічні методи відновлення вольфрамвмісних сполук із різних реакційних середовищ, зокрема у розплавлених електролітах.

Електрохімічне відновлення сполук вольфраму з водних розчинів

Спроби отримати вольфрам у кількостях, придатних для практичного використання шляхом електрохімічного відновлення його сполук із водних розчинів електролітів, не увінчалися успіхом [11, 20, 27]. Незалежно від складу вихідних сполук вольфраму, які використовували для відновлення та умов електролізу, на катодах із різних металів зазвичай отримували плівку різних кольорів та морфології, що складалася переважно з оксисполук вольфраму нижчих ступенів окиснення, серед яких можна було ідентифікувати незначну кількість металевої фази вольфраму [28]. Таку поведінку сполук вольфраму при електрохімічному відновленні з водних розчинів пояснюють тим, що внаслідок великої спорідненості до кисню на межі розділу фаз катод/розчин електроліту дуже важко реалізувати термодинамічно стійку оборотну систему: вольфрам/оксид вольфраму/йон вольфраму у розчині. Зазвичай такі системи повністю необоротні [11]. Крім того, слід мати на увазі, що перенапряга виділення водню на вольфрамі надзвичайно мала, а це суттєво впливає на рівновагу процесів та склад продуктів відновлення на міжфазній поверхні катод/розчин електроліту. Склад продуктів відновлення на межі розділу фаз

катод/електроліт залежить від багатьох факторів: природи, складу та особливостей будови йонних форм сполук вольфраму, які відновлюють, та рівноваг між ними, рН приелектродного шару, температури, наявності комплексоутворювачів, рівноваг у поверхневому шарі продуктів відновлення тощо. Не випадково у науково-технічній літературі практично відсутня інформація про експериментальні значення стандартних електродних потенціалів вольфраму у водних розчинах [11, 27].

Разом із тим відомо [29], що за певних умов на катоді можна отримували тонкі блискучі покриття, які ідентифікують як вольфрамові [29]. Відмічено, що такі покриття було отримано лише на міді або латуні. На вольфрамівому катоді такі покриття не утворювалися. Найкращі результати отримано з розчинів гідроксидів лужних металів, що містили від 60 до 120 г/дм³ WO₃ та 350÷500 г/дм³ Na₃PO₄ · 12H₂O при густинах струму на катоді, близьких до 10 А/дм² та за температур понад 90 °С. Товщина отриманих покриттів не перевищувала 0,02 г/дм² і практично не залежала від кількості пропущеної електрики. Вихід вольфраму за струмом був значно нижчим за 1%, а електролітний розчин після кількох осаджень ставав непридатним для подальшого використання.

Відмічено [27], що вольфраміві покриття, описані у працях [28, 29], зазвичай темніють із часом, мають нижчу корозійну стійкість, ніж вольфрам. Було зроблено припущення, що за складом вони відповідають ε-фазі (W-WO_{1,7}).

Із невисокою інтенсивністю вольфрамати лужних металів можна відновити при високих густинах струму (65÷100 А/дм²) та

за температур, вищих за 95 °С на ртутному катоді у 4,6 н. розчині плавикової кислоти [20], однак із дуже незначним виходом за струмом (на ртутному катоді в 2 см³ за 8 годин електролізу було отримано лише кілька міліграмів вольфраму), тому отримані результати не мають сенсу для подальших досліджень.

Не впливає на відновлення оксигенвмісних сполук вольфраму у водних розчинах електролітів також високий тиск і температура. Так, наприклад, при тиску 14–19 МПа та за температур понад 300 °С вольфрамова кислота, диспергована у розчині гідроксиду натрію, практично не відновлюється електричним струмом. При електролізі колоїдні частинки кислоти мігрують до анода та осаджуються на ньому [20].

Невдалими виявилися також спроби відновити сполуки вольфраму у водно-органічних розчинах. Із системи NaOH–WO₃–гліцерин за температури 90–150 °С вдається отримати дуже незначну кількість блискучого осаду. Є інформація про можливість отримання тонкого шару вольфраму з електроліту, що містить натрій вольфрамат, формамід і диметилформамід [30].

Показано [20], що гексахлорид вольфраму можна відновити у гліцерині, але вихід за струмом не має практичної цінності.

Аналіз наукової та науково-технічної літератури показує, що з водних розчинів електролітів вольфрам можна відновити разом із сполуками інших металів, переважно з іонами металів групи феруму, а також із деякими іншими йонами (ренію, молібдену, купруму тощо) [11, 20, 27, 31, 32].

Таке співосадження сплавів вольфраму та деяких інших тугоплавких металів отримало в науково-технічній літературі

назву *індукованого співосадження* (induced codeposition) [31, 32]. Вважають, що причиною відновлення йонів тугоплавких металів є утворення гетерометалічних комплексів із металом-індуктором співосадження, в яких довжина зв'язку між гетероатомами металів коротша, ніж у кристалічній ґратці металів. Металом-індуктором може бути будь-який перехідний метал. Запропонована модель, зокрема, придатна для пояснення того факту, що у сплавах металів при електролітичному співосадженні з'являються неметали (фосфор, селен, кисень, бор, карбон тощо).

Невдалі спроби електрохімічного відновлення сполук вольфраму із водних розчинів певною мірою можна пояснити розмаїттям сполук, які спроможні утворювати вольфрам різних ступенів окиснення, особливостями їхнього складу та будови, природою зв'язку між елементами.

Вольфрам належить до перехідних металів і у своїх сполуках з іншими елементами може проявляти ступінь окиснення від 2+ до 6+ [33]. Із низки сполук, які утворює вольфрам з іншими елементами, найбільш характерні для нього сполуки зі ступенем окиснення 6+. Із галогенами вольфрам утворює бінарні сполуки різного ступеня окиснення, які в загальному випадку (за деякими винятками) можна представити формулою: WHal_n, де n = 6, 5, 4, 2 (Hal = F, Cl, Br, I), тернарні сполуки: WHal_xHal_{6-x}, оксо- та халькогенгалогеніди, а також комплексні сполуки різного складу [11]. Прості бінарні галогеніди вольфраму вищих ступенів окиснення мають відносно невисоку температуру плавлення та кипіння, термічна стійкість їх зменшується у ряду WF₆, WCl₆, WBr₆, а йодиди WI₆ та WI₅

за звичайних умов не існують. Бінарні галогеніди гігроскопічні, гідролізують?. Галогеніди нижчих ступенів окиснення мають схильність до диспропорціонування. Крім простих бінарних галогенідів різних ступенів окиснення вольфрам має здатність утворювати також комплексні сполуки з галогенідами різних металів.

З киснем вольфрам утворює найбільш стійкі оксиди WO_3 та WO_2 , а також низку нестехіометричних фаз W_nO_{3n-1} , де n може набувати різних значень від 1 до 20, утворюючи так звані *фази Магнелі*, для яких характерні не лише напівпровідникові властивості (n -тип провідності), а й велика концентрація кисневих вакансій [34]. Наявність таких вакансій зумовлює забарвлення нестехіометричних оксидних фаз вольфраму у різні кольори залежно від їхньої концентрації. Цей ефект відомий як електрохромне забарвлення оксидних вольфрамових плівок. Крім оксидних фаз вольфрам утворює з киснем та металами солі вольфрамових кислот із різними ступенями окиснення ($6+$) та ($4+$) [11]. Розрізняють прості вольфраматати (сполуки, що містять у своєму складі аніон WO_4^{2-} або WO_3^{2-}), ізополівольфраматати, полівольфраматати та гетерополівольфраматати. У водних розчинах залежно від рН існують різні форми ізополіаніонів. Наприклад, в інтервалі рН $3,5 \div 4,5$ зазвичай утворюються ізополіаніони: $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ та $[H_4W_{12}O_{40}]^{4-}$, в інтервалі рН $4,0 \div 6,0$ – $[HW_6O_2]^{5-}$, $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ та його протоновані форми $[H_3W_{12}O_{42}]^{9-}$, $[H_4W_{12}O_{42}]^{8-}$ тощо. Полівольфраматати містять у своєму складі аніон, який можна представити формулою $[W_nO_{3n+1}]^{2-}$, а солі гетерополівольфраматів – $[X(W_3O_{10})_4]^{(8-n)-}$, де $X = Si, P, As, Bi$, n – ступінь окиснення

елементу X . Таке розмаїття сполук вольфраму, особливо оксигенвмісних, не могло не позначитися на результатах їхнього відновлення у водних розчинах електролітів.

Електрохімічне відновлення сполук вольфраму з розплавлених електролітних сумішей

На відміну від водних розчинів електролітів, розплавлені електроліти виявилися більш перспективним реакційним середовищем для відновлення сполук вольфраму різного складу та будови та отримання вільного вольфраму у кількостях, придатних для практичного використання [14, 20–23, 25, 30, 35–37].

Одне з перших повідомлень про можливість електрохімічного відновлення сполук вольфраму у розплавлених електролітах датується 1867 роком [38]. Повідомляється про відновлення вольфраму натрію, який плавив у платиновому тиглі за допомогою пальника Бунзена. Платиновий тигель використовували як анод, а катодом слугував залізний дріт. При електролізі на аноді виділявся кисень, виділення якого супроводжувалося розбризкуванням розплаву, а на катоді – натрій та речовина темного кольору, яку було ідентифіковано як вольфрам. Натрій з тріскотом згорав на повітрі над поверхнею розплаву. Як джерело постійного струму використовували шість залізоцинкових елементів. У такому джерелі струму цинковий електрод знаходився у розчині розбавленої сірчаної кислоти (1:10), а залізо – у суміші сірчаної та азотної кислот та нітрату калію. Площа залізного електроду складала $0,19 \text{ м}^2$, а співвідношення між площами залізного та цинкового електродів – $1:(2,3 \div 2,7)$. Через 10–12 год. електролізу на катоді було отримано $\sim 5 \text{ г}$

вольфраму. Відмічено, що платина не придатна для використання в ролі анода, оскільки руйнується за рахунок взаємодії з натрієм. У цій самій праці показано можливість відновлення вольфрамової кислоти натрієм без використання електричного струму, однак у зазначеному повідомленні механізм електрохімічного відновлення вольфрамату натрію не аналізується. Автор не вказує, що є відновником оксигеновмісних сполук вольфраму, натрій, – виділення якого зафіксовано при електролізі, чи електричний струм.

Електрохімічне відновлення сполук вольфраму з галогенідних та змішаних галогенідно-оксидних розплавлених електродитів

Значна кількість науково-технічної та патентної літератури містить інформацію про можливість електрохімічного відновлення сполук, які утворює вольфрам не лише з галогенами, а й з оксигеном, у тому числі складні оксиген-галогенідні з багатоконпонентних розплавлених сумішей галогенідів металів. Вони мають відносно невисоку температуру плавлення і забезпечують сприятливі умови для отримання не лише вольфраму у компактному та порошкоподібному стані, а й якісних вольфрамових покриттів [39–47].

Досліджено можливість електрохімічного відновлення широкої низки сполук вольфраму, серед яких бінарні галогеніди різного ступеня окиснення та складу: хлориди WCl_6 , WCl_4 , WCl_2 [44–51], фториди WF_4 та WF_5 [44, 47], бромід WBr_5 [44, 49], комплексні галогенідні сполуки складу K_3WF_6 , K_2WCl_6 , $K_3W_2Cl_9$ [44]. У розплавлених галогенідних сумішах відновлюються не лише прості бінарні, а й комплексні гало-

генідні сполуки вольфраму, причому більш придатні для відновлення комплексні сполуки вольфраму зі ступенем окиснення 6+, 4+ [51]. Відмічено, що бінарні галогеніди вольфраму різних ступенів окиснення через невисоку термічну стійкість та відносно невисоку температуру кипіння малопродатні для практичного використання.

Із галогенідних розплавів можна відновлювати не лише галогенідні сполуки вольфраму, а і його оксигеновмісні сполуки, такі як Na_2WO_4 [16, 20, 44, 52], $CaWO_4$ [14, 17, 25, 53], $BaWO_4$ [44], K_2WO_4 [51], $K_3W_2O_9$ [54], WO_3 [44–47, 50–52, 55, 56] тощо.

Огляд опублікованої інформації дає підстави стверджувати, що переважна більшість сполук вольфраму незалежно від їхнього елементного складу в галогенідних сумішах є електрохімічно активною та піддається електрохімічному відновленню. Виконані дослідження показали можливість електрохімічного відновлення WO_3 у розплавах різного складу: фторидах [47], хлоридах [51] та хлоридно-фторидних сумішах [50]. При електролізі на твердих електродах із різних матеріалів (залізо, молібден, нікель та сплави на їхній основі, графіт, скло вуглець тощо) виділяються осади вольфраму різної морфології та щільності або гальванічні покриття. Так, наприклад, у працях [45, 46] стверджується, що зі змішаних хлоридно-фторидних розплавів $KF-KCl$ та $CsF-CsCl$ можна отримати високоякісні гладенькі (із дзеркальним блиском) вольфрамкові покриття завтовшки близько 15 мкм, використовуючи WO_3 . Відновлення триоксиду вольфраму (осадження вольфрамівих покриттів) здійснювали з розплавів, що містили 0,5÷2,0 мол.% WO_3 при невисоких густинах струму (4,0÷12,5 мА/см²).

Слід відмітити, що в жодній з виявлених публікацій немає інформації про розчинність триоксиду вольфраму у досліджених галогенідних розплавах або про перебіг будь-яких взаємодій компонентів розплавлених сумішей з WO_3 . Відсутня також інформація про те, наскільки досліджувані системи гомогенні та однорідні за складом. Окремі спроби невеликого електрохімічного відновлення WO_3 в еквімолярному розплаві хлоридів натрію та кальцію було пояснено [14] взаємодією



внаслідок якої значна частина вихідного триоксиду вольфраму витрачається на утворення оксохлориду вольфраму, який через невисоку температуру кипіння відганяється з розплаву. У переважній більшості публікацій [23, 45, 46] жодних застережень із приводу можливого впливу взаємодії (3) на результати електрохімічного відновлення WO_3 не наведено.

Результати електрохімічного відновлення різних за складом сполук вольфраму (як галогенідних, так і оксигеновмісних, у тому числі різних ступенів окиснення) узагальнено в оглядових публікаціях [30, 36, 44, 57]. Використання галогенідних розплавів різного складу дозволяє здійснювати відновлення в інтервалі густин струму на катоді $0,02 \div 0,5$ А/см² (в окремих випадках $1,0$ А/см² [44]), робочий інтервал температур $903 \div 1273$ К. Відновлення, як правило, відбувається через утворення проміжних сполук нижчих ступенів окиснення. На підставі зроблених узагальнень автори стверджують, що фторидні розплави більш привабливі для електрохімічного відновлення сполук вольфраму, однак їхнє використан-

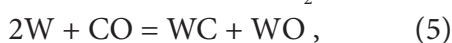
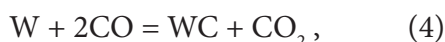
ня пов'язано не з певними недоліками, серед яких висока агресивність фторидів, токсичність та небезпечність анодних продуктів електролізу (фтор та його похідні), а труднощі, пов'язані з відокремленням вольфраму від залишків розпавленої електролітної суміші, чутливість до домішок кисню та води, нестабільність у тривалій роботі. Інформація про ступінь вилучення вольфраму з вихідних сполук, вихід за струмом та питомі витрати електроенергії у наведених публікаціях не наведено.

Показано можливість електрохімічного відновлення вольфрамату кальцію з розпавленої суміші $NaCl-CaCl_2$ [53]. Відновлення здійснювали за температури 750 °С при падінні напруги на комірці $2,5$ В. На графітовому катоді отримували дрібнодисперсний порошок вольфраму (розмір кристалітів у межах $0,91$ мкм) чистотою до 95 %. Відмічено, що домішками, які забруднюють виділений вольфрам, є карбід вольфраму різного складу та карбон, тому графіт недоцільно використовувати в ролі катода. Вихід за струмом складав близько 72 %. Однією з причин невисокого виходу за струмом вважають [53] невисоку розчинність вольфрамату кальцію в розпаві $CaCl_2-NaCl$.

Патент [58] описує процес електрохімічного отримання вольфраму з розпаву складу мас. %: $CaCl_2$ від 30 до 80 ; CaO від 10 до 35 та WO_3 $\sim 10-40$. Згідно патенту цим способом можна отримувати дрібнокристалічний вольфрам блискучо-сріблястого кольору високої чистоти та пластичності, на відміну від тьмяно-сірого порошку, який є продуктом процесу відновлення вольфрам (VI) оксиду воднем. Автори стверджують, що у суміші хлориду та оксиду кальцію

можна розчинити приблизно 30–40% WO_3 і така ванна придатна для отримання вольфраму. Якщо додати до 50 вагових відсотків CaO в евтектичну суміш CaCl_2 – CaF_2 , то вона також буде добре розчиняти WO_3 і може бути використана для його електрохімічного відновлення [58]. Однак CaF_2 дуже важко вилучати з отриманого металу, а присутність фтору в електроліті сприяє зменшенню розмірів частинок отриманого металу та збільшенню його твердості. Суміші на основі кальцій хлориду та кальцій оксиду дозволяють вести електроліз за температур понад 750°C , відновлювати не лише триоксид вольфраму, а й рудний концентрат, у тому числі шееліт (CaWO_4) [58].

Можливість електрохімічного відновлення триоксиду вольфраму у розплавленій суміші хлориду та оксиду кальцію підтверджено результатами досліджень роботи [59]. Із електролітної ванни, що складалася з хлориду кальцію, оксиду кальцію та триоксиду вольфраму, взятих у співвідношенні $100:(10 \div 20):(10 \div 20)$ за масою на залізному катоді при густинах струму $1 \div 5 \text{ A/cm}^2$ за температур нижче 1050°C із виходом за струмом, близьким до теоретичного, отримували карбід вольфраму, а за температур понад 1050°C – чистий вольфрам. Як анод використовували графіт, продукти окиснення на якому, як вважають автори, були причиною забруднення вольфраму карбідами внаслідок перебігу таких взаємодій:

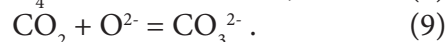
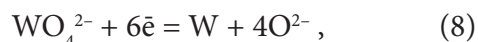


У роботі [60] показано можливість отримання вольфрамових покриттів товщиною

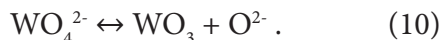
20–50 мкм за помірно високих температур (700°C) із розплавленої суміші KCl – NaCl – Na_2WO_4 та KCl – NaCl – Na_2WO_3 – NaPO_3 . Введення NaPO_3 до електроліту стабілізує його, забезпечує можливість повторного використання. Вважають [60], що з метою підвищення пластичності та чистоти вольфрамового покриття доцільно використовувати оксофторовольфрамат лужного металу (20–50 мас.%) та хлорид лужного металу (50–80 мас.%). Для отримання дрібнокристалічних осадів відновлення слід проводити в середовищі вуглекислого газу. Електролізом розплавів можна отримувати також покриття молібден-вольфрамовими сплавами [27].

Особливістю електрохімічного відновлення сполук вольфраму з хлоридно-вольфраматних розплавів є те, що в електролітній суміші є необхідною наявність «кислотної» компоненти, наприклад, WO_3 , WCl_6 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [61]. Вважають [61], що з розплавів NaCl – KCl – Na_2WO_4 вольфрам не можна отримати. Для відновлення сполук вольфраму необхідно вводити до складу електролітних сумішей катіони з сильними кислотними властивостями, наприклад, Li^+ , Ca^{2+} , які характеризуються високою поляризуючою здатністю, внаслідок чого послаблюється зв'язок $\text{W}-\text{O}$ у вольфраматних оксо-аніонах і стає можливим їхнє відновлення на катоді [61].

Відновленню сполук вольфраму у хлоридно-вольфраматних розплавах сприяє атмосфера CO_2 [61]. Вуглекислий газ – кислотна компонента, він необхідний для нейтралізації оксидних іонів, які утворюються на катоді:



Вважають [61], що першою чергою на катоді розряджається не безпосередньо вольфрамат-іон, а продукт його дисоціації:



Для відновлення рекомендовано використовувати катода з графіту, вольфраму чи сталі; анодами слугує графіт. Густина струму в межах 0,5–2 А/см². Із розплавленої суміші Na₄P₂O₇–NaPO₃–WO₃–NaCl у графітовому тиглі, що слугує катодом за температури 900 °С та при густині струму $i_k = 35 \text{ А/дм}^2$, можна отримати осад вольфраму, чистота якого становить 99,87%, з виходом за струмом від 60 до 80% [61].

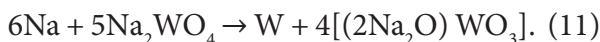
Електрохімічне відновлення сполук вольфраму з розплавлених сольових сумішей, що не містять галогенідів металів

Однією з перших публікацій з успішною електрохімічного відновлення оксидних сполук вольфраму у чисто оксидних розплавах без домішок галогенідних солей можна вважати статтю Ван-Лімпта, опубліковану у 1925 році [39]. Було показано, що за досить високої температури можна отримати якісне покриття вольфрамом із високою адгезією. Для цієї мети найбільш підходить вольфрамат літію. Вплив температури досліджено з розплаву такого складу (у %): Na₂WO₄ – 38, LiWO₄ – 32, WO₃ – 30. За 585–670 °С продуктами електролізу є не вольфрам, а вольфрамова бронза; за 835–870 °С відновлюється невелика кількість вольфраму як у вигляді металу, так і у вигляді бронзи; за 1020 °С отримується осад вольфраму. Для отримання покриття з високою адгезією до підкладки необхідна густина струму 20–80 А/дм² при напрузі 0,08 В [20]. За присутності триоксиду вольфраму у розплавах вольфраматів лужних мета-

лів утворюються полівольфраматні аніони W_nO_{2n+1}²⁻ [35].

Температури плавлення вольфраматів лужних металів знаходяться в інтервалі 700÷950 °С [62], але суміші цих солей плавляться за більш низьких температур. Евтектична суміш вольфраматів літію, калію і натрію має температуру плавлення 400 °С [63]. Плавляться ці сполуки без розкладання, тому придатні для електролізу [64]. Електролізом розплавленого натрій вольфрамату за 950 °С і густині струму 15 А/дм² було отримано вольфрам у вигляді порошку. Як катод використовували залізохромовий або нікелевохромовий сплави, срібло тощо, анодом слугував вольфрам. При електролізі вольфрам осаджувався на катоді. Електроліз можна продовжувати до тих пір, поки простір між анодом і катодом не заповниться металевим порошком (до короткого замикання електродів).

Вважають [20], що первинним продуктом електрохімічного відновлення вольфраматів лужних металів є натрій, який далі реагує з вольфраматним розплавом з утворенням вольфраму та складних оксидів натрію з вольфрамом:



За присутності вольфрамового ангідриду (у «кислому» розплаві) (рів. 4) на катоді відновлюються полівольфраматні аніони з утворенням вольфраматних аніонів та вольфрамових бронз [20]:



Сполука Na₂W₂O₆ – одна з представників вольфрамових бронз. У загальному випадку їхній склад можна представити формулою R₂O·WO₂·nWO₃, де R – лужний метал.

Вольфрамові бронзи – це свого роду тверді розчини впровадження лужних металів в оксиди вольфраму різних ступенів окиснення. Для таких сполук характерним є яскраве з металевим блиском забарвлення різних кольорових відтінків – від фіолетового до пурпурово-червоного. Забарвлення утворених фаз залежить від співвідношення $WO_2:nWO_3$ та природи лужного металу. Ці сполуки мають дуже добру електропровідність, отримали застосування для виготовлення високоякісних фарб у поліграфічній промисловості. Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям, зокрема, напівпровідниковим, вони знаходять використання в інших галузях сучасної науки та техніки: виробництві керамічних магнітних та композиційних матеріалів, надпровідників, елементів сонячних батарей, присадок до мастильних матеріалів, виробів складної конфігурації тощо [20].

Відмічено [19], що склад продуктів електрохімічного відновлення, вихід за струмом вольфраму на катоді залежать від матеріалу анода. Якщо використовувати розчинний вольфрамовий анод, то розплав із часом «підкислюється» внаслідок зменшення концентрації оксиду натрію (натрій відновлюється на катоді), при цьому концентрація триоксиду вольфраму зростає. Якщо кислотність перевищує 5% вільного WO_3 , то катодні продукти забруднюються вольфрамовою бронзою. Для зменшення «кислотності» розплав до його складу рекомендовано додавати пероксид натрію або зневоднений гідроксид натрію. Якщо використовувати індиферентний електрод, що не розчиняється при анодній поляризації у розплаві, наприклад, платину або графіт, то на аноді виділяється кисень, а розплав по-

ступово стає лужним, що зумовлює зменшення виходу за струмом, тому через певні проміжки часу до нього необхідно додавати триоксид вольфраму [19]. Таким чином отримання вольфраму із вольфраматних розплавів шляхом електрохімічного відновлення вимагає контролю за складом електролітної ванни, перебігом кислотно-основних перетворень у розплаві електродів.

Вважають [20, 61, 65, 66], що середовищем, придатним для електрохімічного відновлення сполук вольфраму, можуть бути фосфатні розплави. Суміші фосфатів деяких металів мають невисоку температуру плавлення [20, 61, 65] та здатні розчинити велику кількість оксигенвмісних сполук вольфраму, які складають основу природних покладів вольфрамової сировини. Електрохімічне відновлення триоксиду вольфраму у розплавлених сумішах фосфатів лужних металів досліджено у роботі [67]. Для відновлення триоксиду вольфраму рекомендовано використовувати суміші натрій піро- і метафосфату, а також хлориду натрію. Така суміш плавиться за 650–700 °С, забезпечує отримання вольфраму (α -W та β -W) у вигляді порошку з виходом за струмом 50–60%.

Досліджуючи оптимальні умови відновлення, було запропоновано [65] електроліз здійснювати за 900 °С та густині струму на катоді 35 А/дм² у суміші такого складу, моль: $Na_4P_2O_7$ – 7, $NaPO_3$ – 3, WO_3 – 4, $NaCl$ – 1,5. Додавання $NaCl$ зменшує вихід за струмом, але за рахунок підвищення електропровідності розплав суттєво зменшує питомі витрати електроенергії. Суміш фосфатів у співвідношенні 7:3 відповідає евтектичному складу, тому було обрано для зменшен-

ня температури плавлення електроліту. Отриманий за таких умов вольфрам мав чистоту 99,74–99,87%.

Подібний процес для безпосереднього перероблення рудних концентратів було досліджено у роботі [66]. Для відновлення використовували розплав суміші фосфатів лужних металів евтектичного складу. Вихід за струмом становив 81%. Електролізером слугував графітовий тигель, робочі температури процесу 1000–1300 °С, напруга 2,14–2,47 В. Вилучення з руди складало 99% і було значно вищим за доступне хімічними методами.

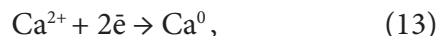
Для електрохімічного відновлення оксигенвмісних сполук вольфраму придатні не лише фосфатні, але й розплавлені суміші боратів деяких металів [61, 66, 68]. У роботі [66] показано, що використовуючи в ролі реакційного середовища розплави $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ або $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$, можна електрохімічно відновити WO_3 або вольфраміти (складнооксидні сполуки вольфраму з манганом та ферумом) до вольфраму у порошкоподібному стані чистотою 99,92 %. Відновлення вели на залізних катодах при густині струму 0,5 А/см² та за температури 1000 °С. Як анод використовували графіт, а співвідношення між розплавом $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ та вольфрамовмісною сировиною складало 1,5:1,0. Найкраще значення виходу за струмом складало 78,23% або 417,5 г/кВт·год.

Вольфраматно-боратні суміші Na_2WO_4 – WO_3 – B_2O_3 дозволяють отримувати вольфрам у вигляді компактних щільних (без пор) покриттів з об'ємно-центрованою кубічною структурою на підкладках зі сплавів купруму при густинах струму нижчих за 80 мА/см² та за температури 880 °С [68]. Отримані вольфрамові покриття ха-

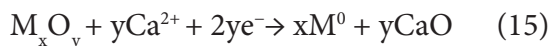
рактерні високою силою зчеплення (понад 32 МПа) з підкладкою. Електроліз при більш високих густинах струму зумовлював збільшення розміру кристалітів вольфраму у покритті та шорсткість його поверхні.

Електрохімічне відновлення оксиду вольфраму з розплавлених електролітів методом FFC Cambridge process

Наприкінці минулого тисячоріччя було запатентовано процес, який відкриває привабливі перспективи електрохімічного відновлення оксидів тугоплавких металів у розплавлених електролітах [26]. У науково-технічній літературі він відомий під назвою FFC Cambridge process (Fray, Farthing, Chen – за початковими літерами прізвищ розробників цього науково-технічного рішення та назвою наукового центру, де його було створено). Суть цього процесу полягає в тому, що оксиди тугоплавких металів відновлюють у розплавленій суміші на основі хлориду та оксиду кальцію за рахунок електричного струму. При цьому метал виділяється на катоді, а зв'язані з ним аніони кисню розряджаються на аноді [69–78]. Компоненти розплавленої електролітної суміші практично не беруть участь у відновленні. Відновлення оксидів тугоплавких металів у розплавленій електролітній суміші супроводжується такими перетвореннями [69–80]:

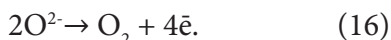


Автори цього процесу вважають [74], що на катоді першою чергою відбувається електрохімічне відновлення оксиду тугоплавкого металу за присутності катіонів кальцію не в декілька стадій, а водночас:



і протікає через проміжну стадію утворення субоксидів та твердих розчинів кисню у тугоплавких металах [59, 70–81].

Однозначно механізм катодного відновлення оксидів (та інших сполук тугоплавких металів не встановлено [74, 75, 77]. У ролі реакційного середовища для відновлення оксидів тугоплавких металів запропоновано використовувати розплави на основі хлориду кальцію [75, 83]. Серед відомих на сьогодні галогенідних сполук лише хлорид кальцію спроможний розчинити значні кількості оксиду кальцію (до 18 мол.%) [84], який утворюється при відновленні згідно перетворень (13)–(15), а отже, забезпечити вивід аніонів кисню з прикатодного шару, доставлення їх до анода та розряд на ньому:



Якщо скласти матеріальний баланс перетворень на катоді (15) та на аноді (16), то в загальному випадку отримаємо таку схему деоксигенації оксидів тугоплавких металів згідно FFC Cambridge process:



У цьому полягає основна відміна запропонованого процесу від загально відомих методів відновлення металовмісних електроактивних часток у розплавлених електролітах. Згідно FFC Cambridge process на кінцевий результат відновлення не впливає агрегатний стан сполуки, яку відновлюють на катоді. Електрохімічне відновлення за цим науково-технічним рішенням не залежить від того, чи розчинна вихідна сполука у розплавленій електролітичній суміші, чи ні, чи утворює вона з компонентами розплаву комплексні сполуки, чи не утворює.

На перебіг електродних процесів не впливають ступінь електролітичної дисоціації вихідної сполуки та кислотно-основні рівноваги. Для електрохімічного відновлення сполук вольфраму у розплавлених електролітах, як було показано вище, це має вирішальне значення, бо склад продукту відновлення значною мірою залежить від складу вихідної електролітної суміші, перебігу кислотно-основних рівноваг, складу та заряду електроактивної вольфрамвмісної частинки. Принципову схему реалізації FFC Cambridge process наведено на рис. 1.

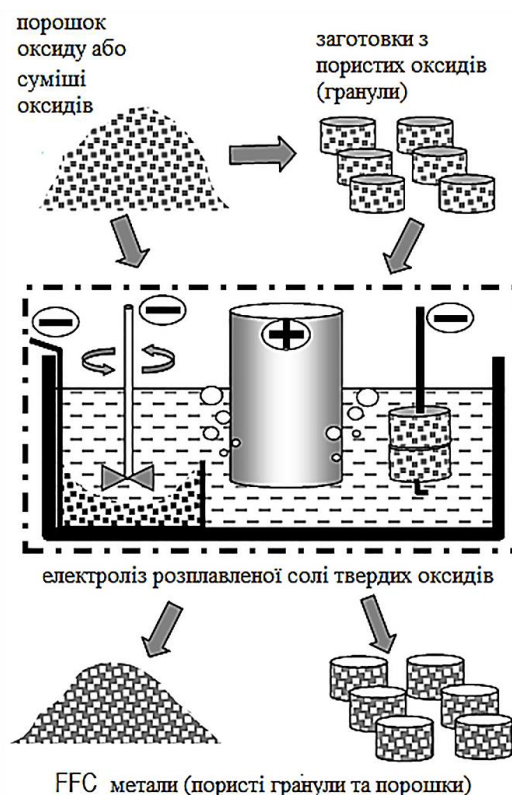
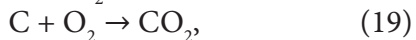


Рис. 1 – Принципова схема реалізації електрохімічного відновлення оксидів тугоплавких металів згідно FFC Cambridge process [75]

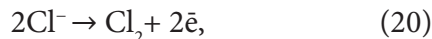
Fig. 1 – Schematic diagram of electrochemical reduction of oxides of refractory metals according to the FFC Cambridge process [75].

Незважаючи на те, що FFC Cambridge process не передбачає витрат компонентів електролітної суміші на відновлення оксидів тугоплавких металів, практична реалізація зумовлює деяку кількість непередбачуваних втрат за рахунок перебігу побічних процесів, які важко усунути.

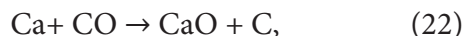
Такі втрати зумовлені перш за все особливостями конструкційних рішень електродних комірок та відсутністю необхідних конструкційних матеріалів для виготовлення електродів. Так, наприклад, однією з проблем технічної реалізації зазначеного процесу деоксигенації оксидів тугоплавких металів є забезпечення рівномірної катодної поляризації зразку оксиду металу, який відновлюють. У відомих науково-технічних рішеннях [70, 72, 75, 77, 82] струм до оксидних преформ підводять за допомогою струмопідводів із жаростійких сплавів на основі нікелю, хрому та заліза, який частково контактує з розплавленою електролітною сумішшю. За рахунок цього відбувається розклад компонентів електролітної суміші (13), не працює механізм відновлення за схемою (15), оскільки питомий опір розплаву набагато менший, ніж оксидної фази. Інша проблема пов'язана з матеріалом анода. Оскільки дуже важко знайти придатний за вимогами та ціною металічний сплав, стійкий до анодної поляризації у розплавлених електролітних сумішах за високих температур, то для цього зазвичай використовують дрібнопористий жаростійкий графіт. При цьому на аноді сумісно з основним процесом (16) відбуватиметься окиснення графіту з утворенням оксидів карбону:



хлору та оксохлоридів карбону [17, 21, 24, 59, 77]:



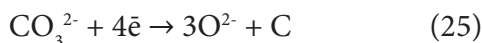
Перебіг побічних процесів (18)–(21) на аноді не тільки небажаний, але й зумовлює побічні процеси у розплавленій електролітній суміші [82, 85], внаслідок яких утворюється карбон:



складнооксидні сполуки кальцію та тугоплавких металів [53, 74, 75, 80] і т. д.:



Крім того, діоксид карбону може утворювати у розплаві карбонатні йони CO_3^{2-} , розряд яких на катоді:



є причиною забруднення відновленого металу карбоном або карбідом відповідного металу [77].

Відмічено [77], що надмірне утворення кальцію на катоді є небажаним процесом, оскільки частина його може розчинятися у розплаві, збільшуючи електронну складову провідності, а отже, зменшуючи ефективність фарадеївського процесу. Цьому сприяє також карбон, утворений внаслідок побічних реакцій (22), (23) та (25) і диспергований в об'ємі розплаву.

Вибір розплавленого сольового електроліту для електровідновлення оксиду твердого металу має вирішальне значення. Він не повинен розчиняти вихідний оксид металу чи іншу його сполуку, водночас повинен забезпечувати доставку аніонів кисню до анода та вилучення його з реакційного

середовища. Виконані дослідження показали, що таким вимогам відповідають розплави індивідуальних хлоридів CaCl_2 , BaCl_2 та LiCl [26, 72]. Крім того, у ролі вихідного розплаву як реакційного середовища можна використовувати суміші хлориду кальцію з хлоридами лужних металів (NaCl і KCl), що дозволяє зменшити температуру відновлення [75].

Однозначно механізм відновлення оксидів тугоплавких металів методом FFC Cambridge process не встановлено, однак математичним моделюванням [86, 87] доведено, що відновлення оксидів [75]:



відбувається при потенціалах більш позитивних, ніж той, який необхідний для відновлення катіонів кальцію [82]. Оксид металу на електроді зазнає багатьох фізико-хімічних перетворень, перш ніж перетворитися на метал [74].

Незважаючи на викладене, за оцінками фахівців [88], FFC-процес має перспективи комерційного використання, бо порівняно з іншими відомими на сьогодні науково-технічними рішеннями вилучення тугоплавких металів із оксигенвмісних сполук має низку переваг: низькі питомі витрати реагентів та енергії, простота в експлуатації, екологічна безпека для довкілля. Порівняльні характеристики відомих металургійних процесів та FFC- процес згідно оцінок [88] наведено на рис. 2.

Наприклад, для титану та сплавів на його основі метод FFC дозволяє уникнути використання дорогого хлору, магнію та роботи з агресивним для конструкційних матеріалів тетрахлоридом титану.

Виконані дослідження показали можливість отримання металів і напівметалів,

таких як Ti, Si, Cu, Ge, Zr, Hf, Sm, U, Al, B, Mo, Cr, Nd, Fe, V, Nb, Ce, Ni, причому вихідним матеріалом може бути оксид металу, нітрид, сульфід або карбід у плавленій сольовій системі [14, 26, 71, 78, 89–91]. Однак більшість досліджень, про які повідомлялося до цього часу, стосувалися оксидів металів, особливо діоксиду титану. Процес FFC для виробництва титану наразі знаходиться на стадії комерційного використання, для чого було створено промислові компанії British Titanium plc., FFC Ltd. (із 2002 р. Metalysis, Ltd) [77].

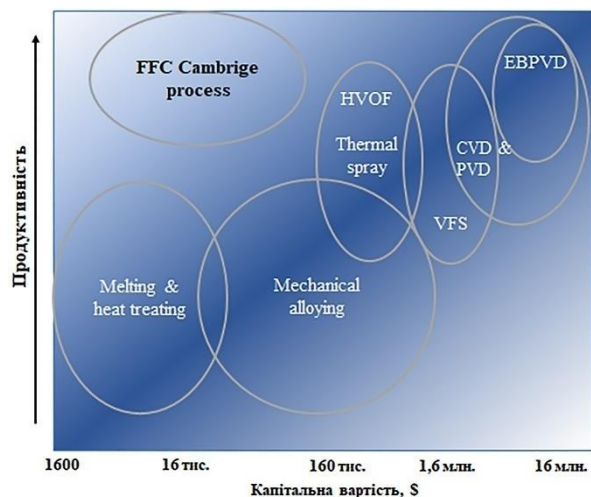


Рис. 2 – Порівняльні характеристики відомих методів отримання тугоплавких металів та сплавів та FFC Cambridge process [88]

Fig. 2 – Comparative characteristics of known methods of obtaining refractory metals and alloys and FFC Cambridge process [88].

Аналіз наукової та науково-технічної літератури показав, що найбільш повно можливості FFC Cambridge process продемонстровано на прикладі відновлення оксигеновмісних сполук титану. Інформація про відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму цим методом є вкрай обмеженою.

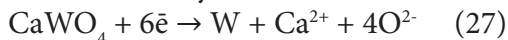
Вважають [14], що зазначений метод не придатний для електрохімічного відновлення триоксиду вольфраму, оскільки він взаємодіє з хлоридом кальцію, утворюючи леткий оксохлорид вольфраму (WO_2Cl_2) (рів. 3), який спричиняє його великі незворотні втрати. Для відновлення використовували комерційно доступний триоксид вольфраму, спресований у таблетки діаметром 1,5 см завтовшки 0,3 см. Спресовані таблетки відпалювали за $1000\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 годин. Підготовані для відновлення преформи триоксиду вольфраму мали пористість 35%. Відновлення здійснювали у розплаві індивідуального хлориду кальцію за $900\text{ }^\circ\text{C}$. Як анод використовували графіт. Спресовану таблетку поміщали на пластину з нержавіючої сталі, яка виконувала роль катодного струмопідводу. Відновлення WO_3 здійснювали при напрузі, що не перевищувала 3,0 В і була значно меншою, ніж розрахована термодинамічна напруга розкладу індивідуального $CaCl_2$ за зазначеної температури. Після відновлення на катоді вихідної таблетки пресованого оксиду вольфраму не виявили, але у продуктах відновлення методом рентгенофазового аналізу було ідентифіковано фазу вільного вольфраму. Кількісний вміст відновленого вольфраму не наведено, не зазначено також кількість пропущеної електрики. На підставі отриманих результатів зроблено [14] висновок, що на катоді відновлюється не триоксид вольфраму, а вольфрамат кальцію, тому більш інформативно у цьому повідомленні представлено результати відновлення $CaWO_4$. Останній готували шляхом спікання суміші оксидів CaO та WO_3 в еквімольному співвідношенні за температури $1200\text{ }^\circ\text{C}$ упродовж 6 год. Для віднов-

лення використовували розплавлену евтектичну суміш $NaCl$ (48,0)– $CaCl_2$ (52,0 мол.%), а не розплав індивідуального хлориду кальцію. Результати виконаних досліджень продемонстрували можливість отримання на катоді вольфраму зі значним вмістом $CaCO_3$ та $Ca(OH)_2$ при відновленні в атмосфері повітря. В атмосфері аргону утворення карбонату кальцію не зафіксовано. Сполуки кальцію з катодного осаду вилучали відмиванням розчином розбавленої (0,2 М) HCl . За оцінкою авторів розчинність вольфрамату кальцію у розплавленій суміші хлоридів натрію та кальцію за $600\text{ }^\circ\text{C}$ складає 1 мол.%. Вихід за струмом вольфраму при електрохімічному відновленні вольфрамату кальцію у цьому повідомленні не наведено. Зазначено, що відновлення у потенціостатичному режимі неспечених зразків $CaWO_4$ відбувається при більш високих струмах. Розмір частинок отриманого електрохімічним відновлення вольфраму автори оцінили в 100 нм.

Більш ретельно результати досліджень електрохімічного відновлення $CaWO_4$ в еквімольному розплаві хлоридів натрію та кальцію представлено в роботах [17, 74, 92, 93]. Відновлювали пресований (~ 7 МПа) у таблетки (маса $2,0\div 2,5$ г, діаметр 20 мм, товщина $1,8\div 2,0$ мм) $CaWO_4$ чистотою не менше 99,9 мас.%. Таблетовані зразки $CaWO_4$ відпалювали протягом 2 год. при 923 К в атмосфері повітря, обгортали нікелевою поруватою плівкою та стягували молибденовим дротом [18]. Таку збірку використовували як катод при електролізі. Анодом слугував графіт. Відновлення досліджували в потенціостатичному режимі в інтервалі падіння напруг на комірці $2,2\div 3,1$ В протягом $10\div 24$ год. за температур від 873 до 1073 К.

За оцінками авторів, найбільш сприятливі умови для відновлення CaWO_4 забезпечує електроліз за температур, вищих за 1023 К протягом 24 год (виходячи з маси та габаритних розмірів завантаженого зразка). За цих умов ступінь вилучення вольфраму сягав 97,49%, вихід за струмом 25,48%, питомі витрати електроенергії 10,63 Вт-год/г W. Розмір кристалітів отриманого вольфрамового спеку менший за 200 нм. Для вилучення залишків невідновленого вольфрамату кальцію запропоновано катодну збірку після електролізу витримувати протягом години в розплавленій електролітній суміші за температури 1123 К. За результатами виконаних досліджень розчинність CaWO_4 в розплавленій електролітній суміші цього складу в інтервалі температур від 1023 до 1073 К збільшується від 0,2 до 0,8 мас. %.

На підставі аналізу результатів вольтамперометричних досліджень зроблено висновки, що вольфрамат кальцію відновлюється на катоді в одну стадію:



та не вимагає точного контролю за катодним потенціалом. Відновлення можна здійснювати при постійній напрузі на комірці. Автори виконаних досліджень [17] вважають, що цей метод придатний для промислового використання.

Принципово новий підхід до реалізації FFC Cambridge процесу запропоновано в роботах [22, 23]. Автори пропонують для відновлення вольфрам (VI) оксиду використовувати псевдозріджений катод, що складається з вольфрамового струмопідводу та диспергованого в об'ємі електроліту триоксиду вольфраму.

Принципову схему запропонованого технічного рішення представлено на рис. 3.

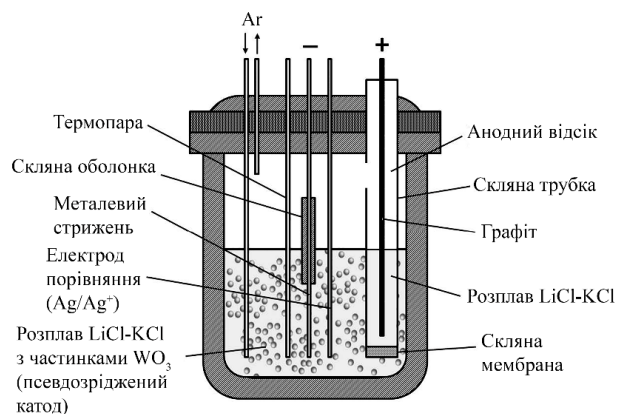


Рис. 3 – Принципова схема електрохімічного відновлення WO_3 модифікованим методом FFC Cambridge процесу у розплавленій суміші хлоридів калію та літію [22]

Fig. 3 – Schematic diagram of the electrochemical reduction of WO_3 by the modified method of the FFC Cambridge process in a molten mixture of potassium and lithium chlorides [22].

Дрібнодисперсний порошок вихідного WO_3 за допомогою аргону суспендують в евтектичному розплаві хлоридів калію та літію. Відновлення суспензії здійснюють на вольфрамовому катоді. Як анод використано графіт, ізольований від розплаву за допомогою скляної трубки з пористою діафрагмою. Таке конструктивне рішення запропоновано з метою запобігання окисненню відновлених частинок вольфраму. Відновлення здійснюють в атмосфері сухого аргону за температури плавлення 450°C [22]. Електрохімічно відновлений вольфрам частково осаджується на катоді, частково накопичується на дні електролізної комірки. Кількісні характеристики (ступінь відновлення вольфраму, вихід за струмом), на жаль, не наведено. До переваг запропонованого технічного рішення слід віднести покращення умов катодної поля-

ризації вихідного WO_3 за рахунок забезпечення більш надійного контакту відновлюваних часток триоксиду з катодом, відмови від виготовлення катодних преформ.

У працях [92, 93] описано електрохімічне відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму (WO_3 , $CaWO_4$) на рідкому галієвому катоді в натрій-кальцій хлоридному розплаві. Така реалізація процесу забезпечує надійний контакт із високодисперсними порошкоподібними вихідними сполуками вольфраму, їхню рівномірну поляризацію, а також забезпечує захист відновленого металу від забруднення продуктами електролізу та електролітом (d_{Ca} розпл. = 6,1; $d_{розплаву}$ ~ 2,2; $d_w = 19,25$ кг/дм³). Крім того, галій має меншу питому масу, ніж триоксид вольфраму, і тому захищає WO_3 від небажаної взаємодії з хлоридом кальцію, що унеможливорює утворення летучих оксохлоридів вольфраму та неконтрольовані втрати вихідних реагентів. Отримано як із триоксиду вольфраму, так і з вольфрамату кальцію дрібнодисперсний вольфрам (11–35 нм) високої чистоти (99,9 %) зі ступенем вилучення ~90,0 %.

Аналізуючи наукову та науково-технічну літературу з електрохімічного відновлення триоксиду вольфраму у розплавлених електролітах, не можна обійти результати досліджень [59], опубліковані у 1966 р. задовго до оприлюднення інформації про FFC Cambridge процес [26]. У виконаних дослідженнях для електрохімічного відновлення WO_3 також було запропоновано використовувати розплавлену суміш $CaO-CaCl_2$. Співвідношення між компонентами електролітної суміші по масі складало (10÷20):100. Співвідношення $CaO:WO_3$ рекомендовано підтримувати більшим за одиницю. Ці спів-

відношення між компонентами реакційної суміші автори рекомендують на підставі досліджень діаграм плавкості бінарних систем $CaO-CaCl_2$ та $CaWO_4-CaCl_2$. Було встановлено, що в бінарній системі $CaO-CaCl_2$ утворюється евтектика з температурою плавлення $750\text{ }^\circ\text{C} \sim 3,2\%$ (за літературними даними [84] евтектика цієї системи має координати $750\text{ }^\circ\text{C}$ та 6,0 мол.% CaO) та перитектика ($\sim 6\%$, $t_{пл.} = 835\text{ }^\circ\text{C}$), утворена сполукою $CaO \cdot 4CaCl_2$. Згідно літературних даних [94], перитектика зазначеної системи містить 18,5 мол. % CaO і має температуру плавлення $835\text{ }^\circ\text{C}$. У бінарній системі $CaWO_4-CaCl_2$ виявлено евтектику $\sim 4\%$ $CaWO_4$, $t_{пл.} \sim 715\text{ }^\circ\text{C}$. За літературними даними [95], координати евтектичної точки цієї системи такі: 5 мол.% $CaWO_4$, $t_{пл.} = 735\text{ }^\circ\text{C}$. Відновлення здійснювали у графітовому тиглі, який виконував функцію катода. Було встановлено ще задовго до публікації [14], що WO_3 реагує з хлоридом кальцію (взаємодія (27)) – компонентом електролітної суміші $CaO-CaCl_2$ з утворенням вольфрамату кальцію та летучого WO_2Cl_2 . Крім того, оксиди вольфраму та кальцію взаємодіють між собою з утворенням вольфрамату кальцію. Ця взаємодія відбувається в інтервалі температур $580 \div 950\text{ }^\circ\text{C}$. Серед анодних продуктів утворюються оксиди карбону, які взаємодіючи {за схемами (4)–(7)} з відновленим дрібнодисперсним вольфрамом, сприяють його забрудненню карбідами вольфраму. На підставі отриманих результатів було зроблено такі висновки:

– WO_3 неможливо розчинити в цій електролітній суміші без втрат внаслідок взаємодії з компонентами електролітної суміші;

– при електролізі з карбоновим анодом вольфрам у порошкоподібному стані з виходом за струмом близьким до 100% можна отримати за температур, вищих 1050 °С;

– за більш низьких температур утворюються карбіди вольфраму;

– густина струму в інтервалі 1÷5 А/см² при оптимальному складі електролітної суміші та вибраній температурі не суттєво впливає на вихід за струмом;

– оптимальне співвідношення між компонентами електролітної суміші складає $\text{CaCl}_2:\text{CaO}:\text{WO}_3 = 100:(10-20):(10-20)$ за масою при $\text{CaO}:\text{WO}_3 > 1$;

– оптимальний температурний інтервал для відновлення складає 900÷1200 °С.

Слід зазначити, що високі значення виходів вольфраму за струмом, зафіксовані в цій роботі, можуть бути зумовлені тим, що відновлення оксигенвмісних сполук вольфраму в зазначеному інтервалі температур відбувається не лише електричним струмом, але й карбоном [11, 13, 20], з якого виготовлені електроди електролізної комірки. Вплив цього фактору на показники електролізу автори не аналізують.

Сумісне відновлення оксидів металів методом FFC-процесу

Серед інших комерційно привабливих характеристик процесу FFC слід відзначити його спроможність виготовляти сплави та композити металів, температури плавлення яких дуже високі або дуже відрізняються між собою без високих питомих енерговитрат. Наприклад, сплави тугоплавких металів із легкоплавкими. Механізм FFC-процесу дозволяє отримувати такі сплави або композити шляхом сумісного відновлення сумішей оксидів відповідних металів. Таким чином було отримано над-

провідний сплав NbTi, магнітний сплав NdFeB і сплав NiTi з пам'яттю форми тощо [88]. Крім того, дрібнозернисті мікроструктури, які утворюються при сумісному відновленні методом FFC-процесу, можуть проявляти унікальні властивості, яких неможливо досягти, застосовуючи звичайні металургійні процеси.

Потенціал розроблення абсолютно нових сплавів надзвичайно широкий, тому варто розглянути комбінації металів, яким раніше не приділяли належної уваги. Розмаїття металів і неметалів, які можна поєднати за допомогою процесу FFC, є досить великим для передбачення, але аналіз фазових діаграм, можливості методів моделювання дозволяють прогнозувати бажані функціональні властивості синтетичних матеріалів залежно від комбінації металів.

FFC-процес дозволяє отримати нові матеріали з покращеними властивостями. Так, наприклад, показано можливість отримання сплаву Ti-W, для якого характерна висока біосумісність з біоматеріалами, а це дає змогу розширити перелік матеріалів, придатних для виготовлення імплантів [96]. Наявність титану у сплаві надає йому високої корозійної стійкості в біологічних середовищах різного складу та походження, а легування вольфрамом забезпечує високу його зносостійкість [96]. Крім того, вольфрам сприяє зменшенню модуля пружності сплаву та підвищує рентгеноконтрастність, що покращує розподіл механічних напруг на межі розділу: імплант/біоматеріал та рентгенівську ідентифікацію самого імпланту в біоматеріалі [96]. Крім того, сплави Ti-W, на відміну від нержавіючої сталі та кобальтових сплавів, є немагнітними, а це має вирішальне значення при

використанні різних методів діагностики, наприклад, магнітно-резонансної томографії. Створенню таких сплавів загально-відомими технологічними методами стає на заваді тенденція до сегрегації легуючих елементів під час затвердіння зливків на основі β -Ti і, меншою мірою, збільшення густини сплаву.

Використовуючи метод FFC, можна отримати також сплави титану та молібдену (до 15 мас.%), для яких характерна висока сумісність із біоматеріалами різного походження та придатність для виготовлення імплантів [97].

Показана можливість електрохімічного синтезу високоентропійних сплавів тугоплавких металів, які відповідають еквіатомним складам: TiNbTaZr та TiNbTaZrHf [98]. Такі сплави мають високу термодинамічну стійкість у широкому інтервалі температур, стійкість до зносу, твердість і знаходять застосування в різних галузях сучасної науки та техніки. Синтез таких сплавів здійснювали шляхом електрохімічного відновлення сумішей вихідних оксидів зазначених металів у розплаві CaCl_2 за 900°C у потенціостатичних умовах. Продемонстровано суттєві переваги процесу FFC порівняно з відомими методами синтезу таких сплавів. По-перше, питомі матеріальні витрати та енерговитрати набагато менші порівняно з відомими пірометалургійними методами, бо як вихідні матеріали використовують не індивідуальні метали, а оксиди; сам синтез проводять за значно менших температур, для синтезу не потрібно використовувати складне технологічне обладнання. По-друге, в процесі синтезу оксидні катодні преформи зберігають початковий вигляд та розміри. Тобто, виробити

з таких сплавів можна заздалегідь виготовляти з сумішей вихідних оксидів, готуючи катодні преформи заданої конфігурації та розмірів. У роботі [98] продемонстровано можливість виробництва великої кількості високоентропійних сплавів за доступною ціною, використовуючи процес FFC.

У праці [99] показано можливість отримання методом FFC феротитанових сплавів зі вмістом титану 66–68 мас.% відновленням не лише сумішей TiO_2 та Fe_2O_3 , а й ільмініту (FeTiO_3), що відкриває привабливі перспективи використання цього методу для створення нових технологічних процесів перероблення природної титановмісної та залізовмісної сировини. Відновлення здійснювали в розплаві хлориду кальцію (950°C) у потенціостатичному режимі при падінні напруги на електролізній комірці 3,0 В.

Використовуючи FFC-процес, з успіхом можна синтезувати матеріали, придатні до використання в галузі «зеленої» (екологічно безпечної) енергетики. Такими, наприклад, є Nb–Ti–Ni сплави, що з успіхом конкурують зі сплавами на основі благородних металів (наприклад, Pd–Ag), проникні для водню і мають перспективу використання в енергогенеруючих системах нового покоління. Сплави такого типу отримували сумішним відновленням суміші оксидів Nb_2O_5 , TiO_2 NiO в розплавленій електролітній суміші CaO (0,5 мол.%)– CaCl_2 за 900°C у потенціостатичному режимі при падінні напруги на електролізній комірці близько 2,9 В [100].

ВИСНОВКИ. Електрохімічне відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму у розплавлених електролітних сумішах є перспективним для розроблення на його

основі альтернативних методів отримання вольфраму. Серед відомих методів найбільш привабливим є FFC-процес. Він дозволяє відновлювати оксигеновмісні сполуки вольфраму без жодних застережень щодо складу та заряду електроактивної частинки, яка бере участь у відновленні, не вимагає контролю за кислотно-основними властивостями електролітної суміші. На відміну від відомих процесів електрохімічного відновлення, вилучення вольфраму цим методом не потребує, щоб вихідна сполука була повністю розчинна в розпавленій електролітній суміші – вона може знаходитися у твердій фазі. Цей метод доз-

воляє отримувати дрібносперсний вольфрам (≤ 35 nm) високої чистоти (99,9 %) зі ступенем вилучення $\sim 90,0$ %, як і вольфрам (VI) оксиду, так і з кальцій вольфрамату. Крім того, FFC- процес дозволяє отримувати сплави та композити металів на основі вольфраму.



Роботу виконано в межах теми відомчого замовлення 326Е «Хімічний дизайн функціональних матеріалів для фторидних батарей, паливних комірок та генераторів водню», державний реєстраційний номер: № 0123U100606.

ELECTROCHEMICAL PRODUCTION OF TUNGSTEN: STATUS AND PROSPECTS

O.V. Medvezhynska, A.O. Omelchuk

*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Acad. Palladina Ave., 03142 Kyiv, Ukraine
e-mail: olya_bosenko@ukr.net**

An overview of studies of the electrochemical reduction of tungsten compounds of different composition in various reaction media is presented. It is shown that among the variety of existing scientific and technical methods for obtaining tungsten, there are attractive prospects for the creation and development of a new industrial process that would ensure the direct electrochemical release of oxygen from its oxygen-containing compounds into molten mixtures based on chloride and calcium oxide.

This scientific and technical solution is known in the literature as the FFC Cambridge process (FFC process). In contrast to the known methods of electrochemical reduction of tungsten compounds, this process allows the reduction of oxygen-containing tungsten compounds in the solid state and does not depend on the course of acid-base equilibria at the electrode/electrolyte phase separation boundary. The most favorable conditions for the reduction of oxygen-containing tungsten compounds are provided by electrolysis using a liquid gallium cathode in both galvanostatic and potentiostatic modes, and it is advisable to use the initial tungsten compounds in a finely dispersed state. The electrochemical reduction of tungsten trioxide in the eutectic melt of sodium and calcium chlorides occurs through the intermediate stage of calcium tungstate formation, so it is advisable to use CaWO_4 instead of WO_3 as the starting compound for reduction. Electrochemical reduction on a liquid gallium cathode in a molten eutectic mixture of sodi-

um and calcium chlorides allows obtaining highly dispersed tungsten powder (11–35 nm) of high purity (99.9%) with a degree of extraction of at least 90.0% from both tungsten trioxide and from calcium tungstate. In addition, in this way it is possible to obtain not only pure tungsten, but also metal alloys and composites based on it.

Key words: tungsten, electrochemical reduction, oxygen-containing compounds of tungsten, molten electrolyte mixtures.

ЛІТЕРАТУРА

- Hirai T., Pintsuk G. Thermo-mechanical calculations on operation temperature limits of tungsten as plasma facing material. *Fusion Engineering and Design*, 2007. 82 (4). P. 389–393. doi:10.1016/j.fusengdes.2007.03.032.
- Bolt H., Barabash V., Krauss W., Linke J., Neu R., Suzuki S., et al. Materials for the plasma-facing components of fusion reactors. *Journal of Nuclear Materials*. 2004. 329–333 (1–3 PART A). P. 66–73. doi:10.1016/j.jnucmat.2004.04.005.
- Koutsospyros A., Braida W., Christodoulatos C., Dermatas D., Strigul N.A review of tungsten: From environmental obscurity to scrutiny. *Journal of Hazardous Materials*, 2006. 136. P. 1–19. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.007.
- Briant C. L. The use of refractory metals as high temperature structural materials. *Journal of Engineering Materials and Technology, Transactions of the ASME*. 2000, 122 (3). P. 338–341. doi:10.1115/1.482806.
- Lassner E., Schubert W.-D., Lüderitz E., Wolf H. U. Tungsten, Tungsten Alloys, and Tungsten Compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000. P. 498–536. doi:10.1002/14356007.a27_229.
- Bose A., Schuh C.A., Tobia J. C., Tuncer N., Mykulowycz N.M., Preston A., et al. Traditional and additive manufacturing of a new Tungsten heavy alloy alternative. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2018.73. P. 22–28. doi:10.1016/j.ijrmhm.2018.01.019.
- Arora A., Gopal R.V.G. Tungsten heavy alloy for defence applications. *Materials Technology*. 2004. 19(4). P. 210–216. doi:10.1080/10667857.2004.11753087.
- Chen B., Cao S., Xu H., Jin Y., Li S., Xiao B. Effect of processing parameters on microstructure and mechanical properties of 90W-6Ni-4Mn heavy alloy. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015. 48. P. 293–300. doi:10.1016/j.ijrmhm.2014.09.024.
- Coşkun S., Genç A., Öveçoğlu M. L. Synthesis of W-3 wt% Mn-2 wt% VC composites by high energy milling and sintering. *Metals and Materials International*, 2013. 19(3). P. 533–541. doi:10.1007/s12540-013-3023-9.
- Tungsten Market Size, Share, Manufactures, Forecast to 2031. <https://straitresearch.com/report/tungsten-market> (Дата звернення 17.09.2023).
- Lassner E., Schubert W.-D. *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds* /Springer, Boston, MA, 1999. p. 422. doi:10.1007/978-1-4615-4907-9.
- Wu Y., Lv Z., Sun H., Dang J. Production of different morphologies and size of metallic W particles through hydrogen reduction. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019. 8(5). P. 4687–4698. doi:10.1016/j.jmrt.2019.08.014.
- Swift G. A., Koc R. Tungsten powder from carbon coated WO₃ precursors. *Journal of Materials Science*, 2001. 36(4). P. 803–806. doi:10.1023/A:1004821921796.
- Erdoğan M., Karakaya I. Electrochemical reduction of tungsten compounds to produce tungsten powder. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and*

- Materials Processing Science*, 2010. 41(4). P. 798–804.
doi:10.1007/s11663-010-9374-4.
15. Zhang L., Nie Z., Xi X.; Ma L., Xiao X., Li M. Electrochemical Dissolution of Tungsten Carbide in NaCl-KCl-Na₂WO₄ Molten Salt. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2017. 49(1). P. 334–340.
doi:10.1007/s11663-017-1125-3.
 16. Li J., Li Y., Liu L., Cai Z., Zhang X., Liu R. Electrochemical behavior of tungsten in the (NaCl-KCl-NaF-Na₂WO₄) molten salt. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013. 42(11). P. 2237–2241.
doi:10.1016/s1875-5372(14)60028-x.
 17. Tan g D., Xiao W., Yin H., Tian L., Wang D. Production of Fine Tungsten Powder by Electrolytic Reduction of Solid CaWO₄ in Molten Salt. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012. 159(6). P. E139–E143.
doi:10.1149/2.113206jes.
 18. Ryu T., Sohn H. Y., Hwang K. S., Fang Z. Z. Chemical vapor synthesis (CVS) of tungsten nanopowder in a thermal plasma reactor. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009. 27(1). P. 149–154.
doi:10.1016/j.ijrmhm.2008.06.002.
 19. Sahoo P.K., Kalyan K.S.S., Premkumar M., Jagadeesh K.T., Sreedhar B., Singh A.K., et al. Synthesis of tungsten nanoparticles by solvothermal decomposition of tungsten hexacarbonyl. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009. 27(4). P. 784–791.
doi:10.1016/j.ijrmhm.2009.01.005.
 20. Smithells C. J. *Tungsten* / 3rd edition, Chapman & Hall LTD: London, 1952. 262 p.
 21. Erdoğan M.; Karakaya I. On the electrochemical reduction mechanism of CaWO₄ to W powder. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2012. 43(4). P. 667–670.
doi:10.1007/s11663-012-9689-4.
 22. Abdulaziz R. Electrochemical Reduction of Metal Oxides in Molten Salts for Nuclear Re-processing. Diploma Thesis, University College London, 2016.
 23. Abdulaziz R., Brown L. D., Inman D., Shearing P. R., Brett D. J. L. Electrochemical Reduction of Tungsten Oxide in LiCl-KCl Molten Salt Eutectic using the Fluidised Cathode Process. *Electrochimica Acta*, 2017. 226. P.18–28.
doi:10.1016/j.electacta.2016.12.114.
 24. Mohandas K. S., Fray D. J. Electrochemical de-oxidation of solid zirconium dioxide in molten calcium chloride. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2009. 40(5). P. 685–699.
doi:10.1007/s11663-009-9263-x.
 25. Özdemir F., Erdoğan M., Elmadağlı M., Karakaya İ. Production of Tungsten by Pulse Current Reduction of CaWO₄. *Rare Metal Technology*, 2016. P. 151–158.
doi:10.1007/978-3-319-48135-7_15.
 26. Fray D.J., Chen G.Z., Farthing T.W. Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salts Int. Patent WO1999064638A1, 1999.
 27. Vasko A.T., Kovacs, S.K. *Electrochemistry of refractory metals*; / Technique. Kyiv, 1983. 160 p. [in Russian].
 28. Inui T. Study of the tungsten electrodeposition mechanism. 1957. 8(7). P. 224–228.
 29. Holt M. L. The electrodeposition of tungsten from aqueous alkaline solutions. *Quart. Rev. Am. Electroplaters' Soc*, 1933. 19(9). P. 41–52.
 30. Malyshev V.V., Gab A.I., Ursulyak L.V., Uskova N.N.; Nikulina G.F.; Gon-Eskar M. Electrodeposition of various types of cathode deposit structures when obtaining tungsten from ionic melts. *Collection of Scientific Works / Metallurgy*, 2009. 21(1) [in Russian].
 31. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals. *Modern Aspects of Electrochemistry*, 2008. 42. P. 191–301.
doi:10.1007/978-0-387-49489-0_4.

32. Podlaha E. J., Kola A. Electrodeposition of Ni-Fe-Mo-W Alloys 4-6th *Quarterly Report. AESF Research Project #R-117. NASF Surface Technology White Papers*, 2014. 79(2). P.1-14. doi:10.13140/RG.2.2.24273.63847.
33. Housecroft C. E., Sharpe A. G. *Inorganic chemistry* / 4th ed. Arte sobre papel, Barcelona, Spain, 2012. 1213.
34. Wriedt H.A.O (Oxygen) Binary Alloy Phase Diagrams. 1989.
35. Baraboshkin A.N. Electrocrystallization of metals from molten salts. 1976. 280 p. [in Russian]
36. Malyshev V.V., Uskova N.N., Gab A.I., Shakhnin D.B., Kushchevskaya N.F. Electrodeposition of tungsten from ionic melts: various types of cathode deposit structures. *Adhesion of melts and soldering of materials*, 2016. 49. P. 70-85 [in Russian].
37. Delimarsky Yu.K. *Electrochemistry of ionic melts* / Metallurgy. 1978. 248 p. [in Russian]
38. Zettnow E. Beiträge zur kenntnis des wolframs und seiner verbindunger. *Annalen der Physik und Chemie.(Poggendorff's Annal.)* 1867. B. 130 16-49 [in German].
39. Van Liempt J.A. Electrodeposition of tungsten from fused salts. *Elektrochem. Angew. Phys. Chem*, 1925. 31. P. 249-252.
40. Senderoff S., Mellors G.W. Electrodeposition of coherent deposits of the refractory metals. *Science*, 1973. 153. P. 1475-1479.
41. Stern K.H., Deanhardt M.L. Tungsten coatings from molten fluorides. *J. of Thin Solid Films*, 1983.10. P. 9-12.
42. Delimarsky Yu.K., Parkhomenko N.I., Grishchenko V.F. Preparation of tungsten coatings by electrolysis of oxychloride melts. *Metal protection*, 1976. 12. P. 726-729 [in Russian].
43. Danilov D.A., Volkovich V.A., Vasin B.D., Polovov I.B., Griffiths T.R. Tungsten chemistry in alkali chloride melts. *Zeitschrift fur Naturforschung, Section A Journal of Physical Sciences*, 2007. 62(12). P.739-744. doi:10.1515/zna-2007-1211.
44. Malyshev V.V. Mechanisms of electroreduction and electrodeposition of coatings of group IV-A metals from ionic melts. *Surface physicochemistry and metal protection*, 2009. 45(4). 339-357 [in Russian].
45. Nohira, T.; Ide, T.; Meng, X.; Norikawa, Y.; Yasuda, K. Electrodeposition of Tungsten from Molten KF-KCl-WO₃ and CsF-CsCl-WO₃. *Journal of The Electrochemical Society*, 2021. 168(4). P. 046505. doi:10.1149/1945-7111/abf266.
46. Meng, X., Norikawa Y., Nohira T. Electrodeposition of mirror surface β -W films in molten CsF-CsCl-WO₃. *Electrochemistry Communications*, 2021.132. P. 3-7. doi:10.1016/j.elecom.2021.107139.
47. Senderoff S., Mellors G.W. Coherent Coatings of Refractory Metal: A general process for the electrodeposition of coherent coatings of the refractory metals. *Science*, 1966. 153(3743). P. 1475-1481. doi:10.1126/science.153.3743.1475
48. Nitta K., Inazawa S., Okada K., Nakajima H., Nohira T., Hagiwara R. Analysis of tungsten film electrodeposited from a ZnCl₂-NaCl-KCl melt. *Electrochimica Acta*, 2007. 53(1). P. 20-23. doi:10.1016/j.electacta.2007.01.032.
49. Katagiri A., Suzuki M., Takehara Z. Electrodeposition of Tungsten in ZnBr₂-NaBr and ZnCl₂-NaCl Melts. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991. 138(3). P.767-773.
50. Nakajima H., Nohira T., Hagiwara R. Electrodeposition of metallic tungsten in ZnCl₂-NaCl-KCl-WCl₄ melt at 250°C. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005. 8(7). P. 250-253. doi:10.1149/1.1921130.
51. Masuda M., Takenishi H., Katagiri A. Electrodeposition of tungsten and related voltammetric study in a basic ZnCl₂-NaCl (40-60 mol %) Melt. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001.148(1). P. 59. doi:10.1149/1.1344541.
52. Sun N.B., Zhang Y.C., Jiang F., Lang S.T.,

- Xia M. Preparation of tungsten coatings on graphite by electro-deposition via Na_2WO_4 - WO_3 molten salt system. *Fusion Engineering and Design*, 2014. 89(11). P. 2529–2533. doi:10.1016/j.fusengdes.2014.05.027.
53. Xu W., Chunfa L. Preparation and characterization of tungsten powder through molten salt electrolysis in a CaWO_4 - CaCl_2 - NaCl system. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012. 31. P. 205–209. doi:10.1016/j.ijrmhm.2011.11.004.
54. Marshall E. E., Yktema L. F. The electrochemistry of baths of fused aluminum halides. II. The deposition potentials of Chromium, Molybdenum, and Tungsten. *The Journal of Physical Chemistry*, 1942. 46. P. 353–358. doi:10.1021/j150417a003
55. Nitta K., Nohira T., Hagiwara R., Majima M., Inazawa S. Electrodeposition of tungsten from ZnCl_2 - NaCl - KCl - KF - WO_3 melt and investigation on tungsten species in the melt. *Electrochimica Acta*, 2010. 55(3). P. 1278–1281. doi:10.1016/j.electacta.2009.10.021.
56. Li J., Zhang X.Y., Liu Y.B., Li Y.G., Liu R.P. Electrochemical behavior of tungsten in (NaCl - KCl - NaF - WO_3) molten salt. *Rare Metals*, 2013. 32(5). P. 512–517. doi:10.1007/s12598-013-0156-4.
57. Takeda O., Watanabe S., Iseki C., Lu X., Zhu H. Influence of B-Containing Compound on Electrodeposition of Mo and W in Molten Fluoride-Oxide Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 2022. 169(12). P. 122503. doi:10.1149/1945-7111/aca562.
58. Slaitin H.L. Electrolytic production of refractory multivalent metals US3297551. 1960.
59. Kim J.W., Lee D.N. Electrowinning of Tungsten from fused bath composed of Calcium Chloride, Calcium Oxide and Tungstic Oxide. *Daehan Hwahak Hwoejee*, 1966.10(1). P. 32–42.
60. Malyshev V., Gab A., PopescuA.-M., Virgil C. Electroreduction of tungsten oxide(VI) in molten salts with added metaphosphate. *Chem. Res. Chin. Univ.* 2013. 29(4). P. 771–775.
61. Фроленкова С.В., Лінючева О.В., Мотронюк Т.І. *Електроліз іонних розплавів / КПП ім. Ігоря Сікорського*: Київ. 2018. 130 с.
62. Liempt J.A.M. Die binaren Systeme Na_2SiO_3 - Na_2WO_4 , K_2SiO_3 - K_2WO_4 und Na_2WO_4 - K_2WO_4 . *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1922. 122(1). P. 175–180. doi:10.1002/zaac.19221220117 [in German].
63. Liempt J.A.M. Die binaren Systeme Na_2WO_4 - Li_2WO_4 , K_2WO_4 - Li_2WO_4 , Li_2WO_4 - WO_3 , Na_2WO_4 - WO_3 und K_2WO_4 - WO_3 . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1925. 143(1). P. 285–292. doi:10.1002/zaac.19251430120. [in German].
64. Liempt J.A.M. Die elektrolytische abscheidung des wolframs. *Zeitschrift für elektrochemie*, 1925. 31(5). P. 249–255. doi:10.1002/bbpc.19250310504. [in German]
65. Leo S.-T., Shen T.-N. Electrolytic Production of Tungsten Metal from a Fused Phosphate Bath. *Transactions of The Electrochemical Society*, 1934. 66 (1). P. 461–469. doi:10.1149/1.3498126.
66. Fink C.G., Ma C.C. Pure Tungsten Direct from Ore: I. Electrolytic Tungsten from Fused Borax and Fused Phosphate Baths. *Transactions of The Electrochemical Society*, 1943. 84. P. 33–63. doi:10.1149/1.3071553.
67. Hartmann H., Ebert F., Bretshneider O. Elektrolysen in Phosphatschmelzen. I. Die elektrolytische Gewinnung von α - und β -Wolfram. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1931.198 (1). P. 116–140. doi:10.1002/zaac.19311980111 [in German].
68. Jiang F., Shao S., Wu H. Effect of direct current density on performance of tungsten coating electroplated from Na_2WO_4 - WO_3 - B_2O_3 system. *Fusion Engineering and Design*, 2016. 106. P.71–76. doi:10.1016/j.fusengdes.2016.02.106.
69. Chen G. Z., Fray D. J. Cathodic refining in molten salts: Removal of oxygen, sulfur and selenium from static and flowing molten cop-

- per. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2001. 31 (2). P. 155–164.
doi:10.1023/A:1004175605236.
70. Sri Maha Vishnu D., Sanil N., Shakila L., Panneerselvam G., Sudha R., Mohandas K. S., et al. A study of the reaction pathways during electrochemical reduction of dense Nb₂O₅ pellets in molten CaCl₂ medium. *Electrochimica Acta*, 2013.100. P. 51–62.
doi:10.1016/j.electacta.2013.03.135.
71. Chen G. Z., Gordo E., Fray D. J. Direct electrolytic preparation of chromium powder. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2004. 35(2). P. 223–233.
doi:10.1007/s11663-004-0024-6.
72. Chen G. Z., Fray D. J., Farthing T. W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride. *Nature*, 2000. 407. P. 361–364.
doi:10.1038/35030069.
73. Chen G. Z. Interactions of molten salts with cathode products in the FFC Cambridge Process. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2020. 27(12). P. 1572–1587.
doi:10.1007/s12613-020-2202-1.
74. Xiao W., Wang D. The electrochemical reduction processes of solid compounds in high temperature molten salts. *Chemical Society Reviews*, 2014. 43(10): P. 3215–3228.
doi:10.1039/c3cs60327j.
75. Chen G.Z., Fray D.J. Understanding the electro-reduction of metal oxides in molten salts. *TMS Light Metals*, 2004. P. 881–886.
76. Laging V.J.W. Fundamental Aspects of a New Process for the Production of Pure Zirconium; Report AES/RE/10-33 / Delft University of Technology. Netherlands, 2010.
77. Abdelkader A.M., Kilby K.T., Cox A., Fray D.J. DC voltammetry of electro-deoxidation of solid oxides. *Chemical Reviews*, 2013. 113(5). P. 2863–2886.
doi:10.1021/cr200305x.
78. Schwandt C., Fray D.J. The electrochemical reduction of chromium sesquioxide in molten calcium chloride under cathodic potential control. *Zeitschrift fur Naturforschung – Section A Journal of Physical Sciences*, 2007. 62(10–11). P. 655–670.
doi:10.1515/zna-2007-10-1115.
79. Mashaal H., Abdelkarim A., Dawood A., Abd El-Aziz H., Gamal H., Allh M., Abd El-Hamid A., et al. Understanding the behaviour of a niobium oxide cathode in a molten chloride bath using different DC voltammetric techniques. *Electrochemistry Communications*, 2023. 147. P.107435.
doi:10.1016/j.elecom.2023.107435.
80. Chen G.Z., Fray D.J. Voltammetric Studies of the Oxygen-Titanium Binary System in Molten Calcium Chloride. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002. 149(11). P. E455.
doi:10.1149/1.1513985.
81. Suzuki, Ryosuke O. Direct reduction processes for titanium oxide in molten salt. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 2007. 59(1). P. 68–71.
doi:10.1007/s11837-007-0014-7.
82. Mohandas K.S. Direct electrochemical conversion of metal oxides to metal by molten salt electrolysis: a review. *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2013. 122(4). P. 195–212.
doi:10.1179/0371955313Z.00000000069.
83. Zhang C., Rappleye D., Nelson A., Simpson S., Simpson M. Electroanalytical Measurements of Oxide Ions in Molten CaCl₂ on W electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, 2021. 168(9). P. 097502.
doi:10.1149/1945-7111/ac208e.
84. The FactTM and FactSageTM databases. http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FS_All_PDs.htm (Дата звернення 19.09.2023).
85. Suzuki R.O., Teranuma K., Ono K. Calciothermic reduction of titanium oxide and in-situ

- electrolysis in molten CaCl_2 . *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2003. 34(3). P. 287–295.
doi:10.1007/s11663-003-0074-1.
86. Kar P. Mathematical modeling of phase change electrodes and application to a novel titanium extraction process. Diploma Thesis, University of California, 2007.
87. Ojaghi-Ilkhchi M., Assadi H. Modelling of electroreduction of porous oxides in molten salt. *Computational Materials Science*, 2012. 53(1). P. 1–5.
doi:10.1016/j.commatsci.2011.08.002.
88. Fenn A.J., Cooley G., Fray D.J., Smith L. Exploiting FFC Cambridge Process. *Advanced materials & processes Technical Articles*, 2004. 162(2). P. 51–53.
89. Ma M., Wang D., Wang W., Hu X., Jin X., Chen G.Z. Extraction of titanium from different titanium precursors by the FFC Cambridge process. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006. 420(1–2). P. 37–45.
doi:10.1016/j.jallcom.2005.10.048.
90. Schwandt C., Doughty G.R., Fray D.J. The FFC-Cambridge process for titanium metal winning. *Key Engineering Materials*, 2010. 436. P. 13–25.
doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.436.13.
91. Oosthuizen S.J. In search of low cost titanium: The Fray Farthing Chen (FFC) Cambridge process. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 2011. 111(3). P. 199–202.
92. Bosenko O., Kuleshov S., Bykov V., Omel'chuk A. Electrochemical reduction of tungsten (VI) oxide from a eutectic melt CaCl_2 - NaCl under potentiostatic conditions. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2022. 87 (7–8). P. 879–889.
doi:10.2298/JSC211105008B
93. Омельчук А. О., Медвежинська О. В. Електрохімічне відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму в розплавленій евтектичній суміші хлоридів кальцію та натрію. Доповіді Національної Академії Наук України. 2022. 4. С. 66–76.
doi:10.15407/dopovidi2022.04.066
94. Wenz D.A., Johnson I., Wolson R.D. CaCl_2 -Rich Region of the CaCl_2 - CaF_2 - CaO System. *J. Chem. Eng. Data*, 1969. 14. P. 250–252.
95. Blechschmidt Y.U., Mobius R. Untersuchungen in den Systemen MCl_2 - MWO_4 blechschmidt. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1969. 368. P. 181–186 [in German].
96. Fray M., Abkowitz S., Abkowitz S. M., Dunand D. C. Microstructure and mechanical properties of Ti/W and Ti-6Al-4V/W composites fabricated by powder-metallurgy. *Materials Science and Engineering A*, 2003. 344(1–2). P. 103–112.
doi:10.1016/S0921-5093(02)00426-4.
97. Bhagat R., Jackson M., Inman D., Dashwood R. The Production of Ti-Mo Alloys from Mixed Oxide Precursors via the FFC Cambridge Process. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008. 155(6). P. E63–E69.
doi:10.1149/1.2904454.
98. Sure J., Vishnu D. S. M., Schwandt C. Direct electrochemical synthesis of high-entropy alloys from metal oxides. *Applied Materials Today*, 2017. 9. P. 111–121.
doi:10.1016/j.apmt.2017.05.009.
99. Panigrahi M., Shibata E., Iizuka A., Nakamura T. Production of Fe-Ti alloy from mixed ilmenite and titanium dioxide by direct electrochemical reduction in molten calcium chloride. *Electrochimica Acta*, 2013. 93. P. 143–151.
doi:10.1016/j.electacta.2013.01.089.
100. Enmei R., Kikuchi T., Suzuki R. O. Production of Nb-Ti-Ni alloy in molten CaCl_2 . *Electrochimica Acta*, 2013. 100. P. 257–260.
doi:10.1016/j.electacta.2012.11.044.

REFERENCES

1. Hirai T., Pintsuk G. Thermo-mechanical calculations on operation temperature limits of tungsten as plasma facing material. *Fusion Engineering and Design*. 2007. **82**(4): 389–393. doi:10.1016/j.fusengdes.2007.03.032.
2. Bolt H., Barabash V., Krauss W., Linke J., Neu R., Suzuki S., et al. Materials for the plasma-facing components of fusion reactors. *Journal of Nuclear Materials*. 2004. 329–333(1–3 PART A): 66–73. doi:10.1016/j.jnucmat.2004.04.005.
3. Koutsospyros A., Braida W., Christodoulatos C., Dermatas D., Strigul N. A review of tungsten: From environmental obscurity to scrutiny. *Journal of Hazardous Materials*. 2006. **136**: 1–19. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.007.
4. Briant C. L. The use of refractory metals as high temperature structural materials. *Journal of Engineering Materials and Technology, Transactions of the ASME*. 2000. **122** (3): 338–341. doi:10.1115/1.482806.
5. Lassner E., Schubert W.-D., Lüderitz E., Wolf H. U. Tungsten, Tungsten Alloys, and Tungsten Compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000. 498–536. doi:10.1002/14356007.a27_229.
6. Bose A., Schuh C.A., Tobia J. C., Tuncer N., Mykulowycz N.M., Preston A., et al. Traditional and additive manufacturing of a new Tungsten heavy alloy alternative. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2018. **73**: 22–28. doi:10.1016/j.ijrmhm.2018.01.019.
7. Arora A., Gopal R.V.G. Tungsten heavy alloy for defence applications. *Materials Technology*. 2004. **19**(4): 210–216. doi:10.1080/10667857.2004.11753087.
8. Chen B., Cao S., Xu H., Jin Y., Li S., Xiao B. Effect of processing parameters on microstructure and mechanical properties of 90W-6Ni-4Mn heavy alloy. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015. **48**: 293–300. doi:10.1016/j.ijrmhm.2014.09.024.
9. Coşkun S., Genç A., Öveçoğlu M. L. Synthesis of W-3 wt% Mn-2 wt% VC composites by high energy milling and sintering. *Metals and Materials International*. 2013. **19**(3): 533–541. doi:10.1007/s12540-013-3023-9.
10. Tungsten Market Size, Share, Manufactures, Forecast to 2031. <https://straitsresearch.com/report/tungsten-market> (accessed Oct. 17, 2023).
11. Lassner E., Schubert W.-D. *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds* / Springer, Boston, MA, 1999. 422. doi:10.1007/978-1-4615-4907-9.
12. Wu Y., Lv Z., Sun H., Dang J. Production of different morphologies and size of metallic W particles through hydrogen reduction. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019. **8**(5): 4687–4698. doi:10.1016/j.jmrt.2019.08.014.
13. Swift G. A., Koc R. Tungsten powder from carbon coated WO_3 precursors. *Journal of Materials Science*. 2001. **36**(4): 803–806. doi:10.1023/A:1004821921796.
14. Erdoğan M., Karakaya I. Electrochemical reduction of tungsten compounds to produce tungsten powder. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2010. **41**(4): 798–804. doi:10.1007/s11663-010-9374-4.
15. Zhang L., Nie Z., Xi X., Ma L., Xiao X., Li M. Electrochemical Dissolution of Tungsten Carbide in NaCl-KCl- Na_2WO_4 Molten Salt. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2017. **49**(1): 334–340. doi:10.1007/s11663-017-1125-3.
16. Li J., Li Y., Liu L., Cai Z., Zhang X., Liu R. Electrochemical behavior of tungsten in the (NaCl-KCl-NaF- Na_2WO_4) molten salt. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2013. **42**(11): 2237–2241.

- doi:10.1016/s1875-5372(14)60028-x.
17. Tang D., Xiao W., Yin H., Tian L., Wang D. Production of Fine Tungsten Powder by Electrolytic Reduction of Solid CaWO_4 in Molten Salt. *Journal of The Electrochemical Society*. 2012. **159**(6): E139–E143. doi:10.1149/2.113206jes.
 18. Ryu T., Sohn H. Y., Hwang K. S., Fang Z. Z. Chemical vapor synthesis (CVS) of tungsten nanopowder in a thermal plasma reactor. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009. **27**(1): 149–154. doi:10.1016/j.ijrmhm.2008.06.002.
 19. Sahoo P.K., Kalyan K.S.S., Premkumar M., Jagadeesh K.T., Sreedhar B., Singh A.K., et al. Synthesis of tungsten nanoparticles by solvothermal decomposition of tungsten hexacarbonyl. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009. **27**(4): 784–791. doi:10.1016/j.ijrmhm.2009.01.005.
 20. Smithells C. J. *Tungsten* / 3rd edition, Chapman & Hall LTD: London, 1952. 262.
 21. Erdoğan M., Karakaya I. On the electrochemical reduction mechanism of CaWO_4 to W powder. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2012. **43** (4): 667–670. doi:10.1007/s11663-012-9689-4.
 22. Abdulaziz R. Electrochemical Reduction of Metal Oxides in Molten Salts for Nuclear Reprocessing. Diploma Thesis, University College London, 2016.
 23. Abdulaziz R., Brown L. D., Inman D., Shearing P. R., Brett D. J. L. Electrochemical Reduction of Tungsten Oxide in LiCl-KCl Molten Salt Eutectic using the Fluidised Cathode Process. *Electrochimica Acta*. 2017. **226**: 18–28. doi:10.1016/j.electacta.2016.12.114.
 24. Mohandas K. S., Fray D. J. Electrochemical deoxidation of solid zirconium dioxide in molten calcium chloride. *Metallurgical and Materials Processing Science*. 2009. **40**(5): 685–699. doi:10.1007/s11663-009-9263-x.
 25. Özdemir F., Erdoğan M., Elmadağlı M., Karakaya İ. Production of Tungsten by Pulse Current Reduction of CaWO_4 . *Rare Metal Technology*. 2016. 151–158. doi:10.1007/978-3-319-48135-7_15.
 26. Fray D.J., Chen G.Z., Farthing T.W. Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salts Int. Patent WO1999064638A1, 1999.
 27. Vasko A.T., Kovacs, S.K. *Electrochemistry of refractory metals*. Technique. Kyiv, 1983. 160 (in Russian).
 28. Inui T. Study of the tungsten electrodeposition mechanism. 1957. **8**(7): 224–228.
 29. Holt M. L. The electrodeposition of tungsten from aqueous alkaline solutions. *Quart. Rev. Am. Electrochemists' Soc.* 1933. **19**(9): 41–52.
 30. Malyshev V.V., Gab A.I., Ursulyak L.V., Uskova N.N.; Nikulina G.F.; Gon-Eskar M. Electrodeposition of various types of cathode deposit structures when obtaining tungsten from ionic melts. *Collection of Scientific Works / Metallurgy*, 2009. **21**(1). (in Russian)
 31. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals. *Modern Aspects of Electrochemistry*. 2008. **42**: 191–301. doi:10.1007/978-0-387-49489-0_4.
 32. Podlaha E. J., Kola A. Electrodeposition of Ni–Fe–Mo–W Alloys 4–6th *Quarterly Report. AESF Research Project #R-117. NASF Surface Technology White Papers*. 2014. **79**(2): 1–14. doi:10.13140/RG.2.2.24273.63847.
 33. Housecroft C. E., Sharpe A. G. *Inorganic chemistry* / 4th ed. Arte sobre papel, Barcelona, Spain, 2012. 1213.
 34. Wriedt H.A.O (Oxygen) Binary Alloy Phase Diagrams. 1989.
 35. Baraboshkin A.N. Electrocrystallization of metals from molten salts. 1976. 280. (in Russian)
 36. Malyshev V.V., Uskova N.N., Gab A.I., Shakhnin D.B., Kushchevskaya N.F. Electrodeposition of tungsten from ionic melts: various

- types of cathode deposit structures. *Adhesion of melts and soldering of materials*. 2016. **49**: 70–85. (in Russian)
37. Delimarsky Yu.K. *Electrochemistry of ionic melts / Metallurgy*. 1978. 248 p. (in Russian)
38. Zettnow E. Beiträge zur kenntnis des wolframs und seiner verbindungen. *Annalen der Physik und Chemie*.(Poggendorff's Annal.) 1867. B. **130**:16–49. (in German)
39. VanLiempt J.A. Electrodeposition of tungsten from fused salts. *Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 1925. **31**: 249–252.
40. Senderoff S., Mellors G.W. Electrodeposition of coherent deposits of the refractory metals. *Science*. 1973. **153**: 1475–1479.
41. Stern K.H., Deanhardt M.L. Tungsten coatings from molten fluorides. *J. of Thin Solid Films*. 1983. **10**: 9–12.
42. Delimarsky Yu.K., Parkhomenko N.I., Grishchenko V.F. Preparation of tungsten coatings by electrolysis of oxychloride melts. *Metal protection*. 1976. **12**: 726–729. (in Russian)
43. Danilov D.A., Volkovich V.A., Vasin B.D., Polovov I.B., Griffiths T.R. Tungsten chemistry in alkali chloride melts. *Zeitschrift fur Naturforschung, Section A Journal of Physical Sciences*. 2007. **62**(12): 739–744. doi:10.1515/zna-2007-1211.
44. Malyshev V.V. Mechanisms of electroreduction and electrodeposition of coatings of group IV-A metals from ionic melts. *Surface physicochemistry and metal protection*. 2009. **45** (4): 339–357. (in Russian)
45. Nohira T.; Ide T.; Meng X.; Norikawa Y.; Yasuda K. Electrodeposition of Tungsten from Molten KF–KCl–WO₃ and CsF–CsCl–WO₃. *Journal of The Electrochemical Society*. 2021. **168**(4): 046505. doi:10.1149/1945-7111/abf266.
46. Meng X., Norikawa Y., Nohira T. Electrodeposition of mirror surface β -W films in molten CsF–CsCl–WO₃. *Electrochemistry Communications*. 2021. **132**: 3–7. doi:10.1016/j.elecom.2021.107139.
47. Senderoff S., Mellors G.W. Coherent Coatings of Refractory Metal: A general process for the electrodeposition of coherent coatings of the refractory metals. *Science*. 1966. **153**(3743): 1475–1481. doi:10.1126/science.153.3743.1475
48. Nitta K., Inazawa S., Okada K., Nakajima H., Nohira T., Hagiwara R. Analysis of tungsten film electrodeposited from a ZnCl₂–NaCl–KCl melt. *Electrochimica Acta*. 2007. **53**(1): 20–23. doi:10.1016/j.electacta.2007.01.032.
49. Katagiri A., Suzuki M., Takehara Z. Electrodeposition of Tungsten in ZnBr₂–NaBr and ZnCl₂–NaCl Melts. *Journal of the Electrochemical Society*. 1991. **138**(3): 767–773.
50. Nakajima H., Nohira T., Hagiwara R. Electrodeposition of metallic tungsten in ZnCl₂–NaCl–KCl–WCl₄ melt at 250°C. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2005. **8**(7): 250–253. doi:10.1149/1.1921130.
51. Masuda M., Takenishi H., Katagiri A. Electrodeposition of tungsten and related voltammetric study in a basic ZnCl₂–NaCl (40–60 mol %) Melt. *Journal of The Electrochemical Society*. 2001. **148**(1): 59. doi:10.1149/1.1344541.
52. Sun N.B., Zhang Y.C., Jiang F., Lang S.T., Xia M. Preparation of tungsten coatings on graphite by electro-deposition via Na₂WO₄–WO₃ molten salt system. *Fusion Engineering and Design*. 2014. **89**(11): 2529–2533. doi:10.1016/j.fusengdes.2014.05.027.
53. Xu W., Chunfa L. Preparation and characterization of tungsten powder through molten salt electrolysis in a CaWO₄–CaCl₂–NaCl system. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012. **31**: 205–209. doi:10.1016/j.ijrmhm.2011.11.004.
54. Marshall E. E., Yktema L. F. The electrochemistry of baths of fused aluminum halides. II. The deposition potentials of Chromium, Molybdenum, and Tungsten. *The Journal of Physical Chemistry*. 1942. **46**: 353–358. doi:10.1021/j150417a003

55. Nitta K., Nohira T., Hagiwara R., Majima M., Inazawa S. Electrodeposition of tungsten from $ZnCl_2$ - $NaCl$ - KCl - KF - WO_3 melt and investigation on tungsten species in the melt. *Electrochimica Acta*. 2010. **55**(3): 1278–1281. doi:10.1016/j.electacta.2009.10.021.
56. Li J., Zhang X.Y., Liu Y.B., Li Y.G., Liu R.P. Electrochemical behavior of tungsten in ($NaCl$ - KCl - NaF - WO_3) molten salt. *Rare Metals*. 2013. **32**(5): 512–517. doi:10.1007/s12598-013-0156-4.
57. Takeda O., Watanabe S., Iseki C., Lu X., Zhu H. Influence of B-Containing Compound on Electrodeposition of Mo and W in Molten Fluoride-Oxide Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*. 2022. **169**(12): 122503. doi:10.1149/1945-7111/aca562.
58. Slaitin H.L. Electrolytic production of refractory multivalent metals US3297551. 1960.
59. Kim J.W., Lee D.N. Electrowinning of Tungsten from fused bath composed of Calcium Chloride, Calcium Oxide and Tungstic Oxide. *Daehan Hwahak Hwoeje*. 1966. **10**(1): 32–42.
60. Malyshev V., Gab A., Popescu A.-M., Virgil C. Electroreduction of tungsten oxide(VI) in molten salts with added metaphosphate. *Chem. Res. Chin. Univ*. 2013. **29**(4) 771–775.
61. Frolenkova S.V., Linyucheva O.V., Motronyuk T.I. Electrolysis of ionic melts / KPI named after Igor Sikorsky: Kyiv. 2018. 130. (in Ukrainian)
62. Liempt J.A.M. Die binaren Systeme Na_2SiO_3 - Na_2WO_4 , K_2SiO_3 - K_2WO_4 und Na_2WO_4 - K_2WO_4 . *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1922. **122**(1): 175–180. doi:10.1002/zaac.19221220117. (in German)
63. Liempt J.A.M. Die binaren Systeme Na_2WO_4 - Li_2WO_4 , K_2WO_4 - Li_2WO_4 , Li_2WO_4 - WO_3 , Na_2WO_4 - WO_3 und K_2WO_4 - WO_3 . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1925. **143**(1): 285–292. doi:10.1002/zaac.19251430120. (in German)
64. Liempt J.A.M. Die elektrolytische abscheidung des wolframs. *Zeitschrift für elektrochemie*. 1925. **31** (5): 249–255. doi:10.1002/bbpc.19250310504. (in German)
65. Leo S.-T., Shen T.-N. Electrolytic Production of Tungsten Metal from a Fused Phosphate Bath. *Transactions of The Electrochemical Society*. 1934. **66**(1): 461–469. doi:10.1149/1.3498126.
66. Fink C.G., Ma C.C. Pure Tungsten Direct from Ore : I . Electrolytic Tungsten from Fused Borax and Fused Phosphate Baths. *Transactions of The Electrochemical Society*. 1943. **84**: 33–63. doi:10.1149/1.3071553.
67. Hartmann H., Ebert F., Bretshneider O. Elektrolysen in Phosphatschmelzen. I. Die elektrolytische Gewinnung von α - und β -Wolfram. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1931. **198**(1): 116–140. doi:10.1002/zaac.19311980111.(in German)
68. Jiang F., Shao S., Wu H. Effect of direct current density on performance of tungsten coating electroplated from Na_2WO_4 - WO_3 - B_2O_3 system. *Fusion Engineering and Design*. 2016. **106**: 71–76. doi:10.1016/j.fusengdes.2016.02.106.
69. Chen G. Z., Fray D. J. Cathodic refining in molten salts: Removal of oxygen, sulfur and selenium from static and flowing molten copper. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2001. **31**(2): 155–164. doi:10.1023/A:1004175605236.
70. Sri Maha Vishnu D., Sanil N., Shakila L., Panneerselvam G., Sudha R., Mohandas K. S., et al. A study of the reaction pathways during electrochemical reduction of dense Nb_2O_5 pellets in molten $CaCl_2$ medium. *Electrochimica Acta*. 2013. 100: 51–62. doi:10.1016/j.electacta.2013.03.135.
71. Chen G. Z., Gordo E., Fray D. J. Direct electrolytic preparation of chromium powder. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2004. **35**(2): 223–233. doi:10.1007/s11663-004-0024-6.
72. Chen G. Z., Fray D. J., Farthing T. W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide

- to titanium in molten calcium chloride. *Nature*. 2000. **407**: 361–364. doi:10.1038/35030069.
73. Chen G. Z. Interactions of molten salts with cathode products in the FFC Cambridge Process. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2020. **27**(12): 1572–1587. doi:10.1007/s12613-020-2202-1.
74. Xiao W., Wang D. The electrochemical reduction processes of solid compounds in high temperature molten salts. *Chemical Society Reviews*. 2014. **43**(10): 3215–3228. doi:10.1039/c3cs60327j.
75. Chen G.Z., Fray D.J. Understanding the electro-reduction of metal oxides in molten salts. *TMS Light Metals*. 2004. 881–886.
76. Laging V.J.W. Fundamental Aspects of a New Process for the Production of Pure Zirconium; Report AES/RE/10-33 / Delft University of Technology, Netherlands, 2010.
77. Abdelkader A.M., Kilby K.T., Cox A., Fray D.J. DC voltammetry of electro-deoxidation of solid oxides. *Chemical Reviews*. 2013. **113**(5): 2863–2886. doi:10.1021/cr200305x.
78. Schwandt C., Fray D.J. The electrochemical reduction of chromium sesquioxide in molten calcium chloride under cathodic potential control. *Zeitschrift fur Naturforschung – Section A Journal of Physical Sciences*. 2007. **62**(10–11): 655–670. doi:10.1515/zna-2007-10-1115.
79. Mashaal H., Abdelkarim A., Dawood A., Abd El-Aziz H., Gamal H., Allh M., Abd El-Hamid A., et al. Understanding the behaviour of a niobium oxide cathode in a molten chloride bath using different DC voltammetric techniques. *Electrochemistry Communications*. 2023. **147**: 107435. doi:10.1016/j.elecom.2023.107435.
80. Chen G.Z., Fray D.J. Voltammetric Studies of the Oxygen-Titanium Binary System in Molten Calcium Chloride. *Journal of The Electrochemical Society*. 2002. **149**(11): E455. doi:10.1149/1.1513985.
81. Suzuki, Ryosuke O. Direct reduction processes for titanium oxide in molten salt. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. 2007. **59**(1): 68–71. doi:10.1007/s11837-007-0014-7.
82. Mohandas K.S. Direct electrochemical conversion of metal oxides to metal by molten salt electrolysis: a review. *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2013. **122**(4): 195–212. doi:10.1179/0371955313Z.00000000069.
83. Zhang C., Rappleye D., Nelson A., Simpson S., Simpson M. Electroanalytical Measurements of Oxide Ions in Molten CaCl₂ on W electrode. *Journal of The Electrochemical Society*. 2021. **168**(9): 097502. doi:10.1149/1945-7111/ac208e.
84. The FactTM and FactSageTM databases. http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FS_All_PD.htm (accessed Oct 19, 2023).
85. Suzuki R.O., Teranuma K., Ono K. Calciothermic reduction of titanium oxide and in-situ electrolysis in molten CaCl₂. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2003. **34**(3): 287–295. doi:10.1007/s11663-003-0074-1.
86. Kar P. Mathematical modeling of phase change electrodes and application to a novel titanium extraction process. Diploma Thesis, University of California, 2007.
87. Ojaghi-Ilkhchi M., Assadi H. Modelling of electroreduction of porous oxides in molten salt. *Computational Materials Science*. 2012. **53**(1): 1–5. doi:10.1016/j.commatsci.2011.08.002.
88. Fenn A.J., Cooley G., Fray D.J., Smith L. Exploiting FFC Cambridge Process. *Advanced materials & processes Technical Articles*. 2004. **162**(2): 51–53.
89. Ma M., Wang D., Wang W., Hu X., Jin X., Chen G.Z. Extraction of titanium from different titania precursors by the FFC Cambridge pro-

- cess. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. **420**(1–2): 37–45.
doi:10.1016/j.jallcom.2005.10.048.
90. Schwandt C., Doughty G.R., Fray D.J. The FFC-Cambridge process for titanium metal winning. *Key Engineering Materials*. 2010. **436**: 13–25.
doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.436.13.
91. Oosthuizen S.J. In search of low cost titanium: The fray farthing chen (FFC) cambridge process. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2011. **111**(3): 199–202.
92. Bosenko O., Kuleshov S., Bykov V., Omel'chuk A. Electrochemical reduction of tungsten (VI) oxide from a eutectic melt $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ under potentiostatic conditions. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2022. **87** (7–8): 879–889.
doi:10.2298/JSC211105008B
93. Omel'chuk A., Medvezhynska O. Electrochemical reduction of oxygen-containing tungsten compounds in a molten eutectic mixture of sodium and calcium chlorides. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2022. **4**: 66–76.
doi:10.15407/dopovidi2022.04.066. (in Ukrainian)
94. Wenz D.A., Johnson I., Wolson R.D. CaCl_2 -Rich Region of the $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-CaO}$ System. *J. Chem. Eng. Data*. 1969. **14**: 250–252.
95. Blechschmidt Y.U., Mobius R. Untersuchungen in den Systemen $\text{MCl}_2\text{-MWO}_4$ blechschmidt. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1969. **368**: 181–186.(in German)
96. Frary M., Abkowitz S., Abkowitz S. M., Dunning D. C. Microstructure and mechanical properties of Ti/W and Ti-6Al-4V/W composites fabricated by powder-metallurgy. *Materials Science and Engineering A*. 2003. **344**(1–2): 103–112.
doi:10.1016/S0921-5093(02)00426-4.
97. Bhagat R., Jackson M., Inman D., Dashwood R. The Production of Ti-Mo Alloys from Mixed Oxide Precursors via the FFC Cambridge Process. *Journal of The Electrochemical Society*. 2008. **155**(6): E63–E69.
doi:10.1149/1.2904454.
98. Sure J., Vishnu D. S. M., Schwandt C. Direct electrochemical synthesis of high-entropy alloys from metal oxides. *Applied Materials Today*. 2017. **9**: 111–121.
doi:10.1016/j.apmt.2017.05.009.
99. Panigrahi M., Shibata E., Iizuka A., Nakamura T. Production of Fe-Ti alloy from mixed ilmenite and titanium dioxide by direct electrochemical reduction in molten calcium chloride. *Electrochimica Acta*. 2013. **93**: 143–151.
doi:10.1016/j.electacta.2013.01.089.
100. Enmei R., Kikuchi T., Suzuki R. O. Production of Nb-Ti-Ni alloy in molten CaCl_2 . *Electrochimica Acta*. 2013. **100**: 257–260.
doi:10.1016/j.electacta.2012.11.044.

Стаття надійшла 08. 11. 2023.

ВПЛИВ ДОБАВОК ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ НА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНОГО ВОДОВУГІЛЬНОГО ПАЛИВА

Р. Є. Кліщенко, І. В. Корнієнко, О. В. Шкуткова

*Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України, Київ, бульв. Акад. Вернадського, 42, м. Київ 03680, Україна
email: pakhartikhhv34@gmail.com*

Вивчено вплив добавок глинистих мінералів на електрокінетичні та реологічні властивості композиційного водовугільного палива (КВП). Як глинисті мінерали використовували монтморилоніт, гідрослюда та каолініт родовищ України. КВП готували на основі вугілля марки П та антрациту. Частка твердої фази (вугілля) у суспензіях складала 62 %. За гранулометричним складом основна частина вугілля має розміри від 30–110 мкм із бімодальним характером розподілу. Глинисті мінерали вводили у концентраціях від 0,5 до 3,0 %.

Встановлено що ξ -потенціал частинок КВП при додаванні глинистих мінералів змінюється у від'ємну область і за абсолютною величиною сягає 45–50 мВ при $\text{pH} > 8$. Найбільш ефективною добавкою для регулювання властивостей КВП виявився монтморилоніт. Системи з добавками глинистих мінералів демонструють псевдопластичний тип течії у діапазоні швидкостей зсуву γ 0–100 с^{-1} та ньютонівський тип течії при вищих γ . За впливом на підвищення структурної в'язкості глинисті мінерали розташовуються у ряд: каолініт гідрослюда, монтморилоніт. Тиксотропні властивості досліджених систем забезпечують повне відновлення властивостей КВП при зменшенні швидкості зсуву до 0–40 с^{-1} . Седиментаційна стійкість за присутності добавок гідрослюди та монтморилоніту досягає 8–14 діб. На відміну від гідрослюди та монтморилоніту каолініт виявляє дуже слабкий ефект на властивості КВП.

Ключові слова: композиційне водовугільне паливо, антрацит, вугілля марки П, монтморилоніт, гідрослюда, каолініт.

ВСТУП. У зв'язку з напруженою ситуацією в енергетичній галузі України, дефіцитністю та високою вартістю традиційних енергоресурсів – нафти та газу, велике значення має розроблення альтернативних палив. Зокрема, композиційне водовугіль-

не паливо (КВП) є перспективним як альтернативне джерело енергії, подібне до біодизелю, біоетанолу тощо, завдяки своїй здатності замінити мазут у низці промислових застосувань [1, 2]. КВП можна використовувати як у стаціонарних, так і

у мобільних енергогенеруючих пристроях, зокрема у дизельних двигунах [3]. КВП є концентрованою суспензією вугілля у рідкій фазі, причому середовищем може слугувати не тільки вода, а й вторинні органічні техногенні відходи [4–6]. Але просте диспергування вугілля у воді не дає стійких суспензій. Через гідрофобність поверхні неполярного вугілля його частинки у суспензії швидко коагулюють та осаджуються в результаті гравітаційних та міжмолекулярних (Ван-дер-Ваальсових) взаємодій. КВП розпадається на дві фази і стає непридатною до застосування. Для створення стабільних КВП із підвищеною концентрацією вугілля запропоновано багато фізичних і хімічних методів, які інгібують взаємодію між частинками вугілля. До поширених фізичних методів відносять мікрохвильове оброблення [7] та ультразвукове випромінювання [8, 9]. Хімічними способами є введення до складу КВП добавок хімічних реагентів диспергаторів, стабілізаторів та емульгаторів (для композиційних суспензій), які ефективно модифікують поверхневі властивості вугілля [1, 10, 11]. Однак для антрациту з його високою порівняно з іншими сортами вугілля густиною та зумовленою цим схильністю до седиментації, їхня дія часто є недостатньою. Тим часом антрацит та вугілля марки П (пісне, напівантрацит) як найкалорійніші види енергетичного вугілля є найбільш перспективними наповнювачами КВП. Для забезпечення високих енергетичних показників КВП бажано досягати якомога вищого вмісту твердої фази у КВП. Але збільшення частки вугілля призводить до зростання в'язкості суспензійного палива, втрати однорідності, колоїд-

ної стабільності та погіршує експлуатаційні характеристики КВП.

Глинисті мінерали (монтморилоніт, гідрослюда, каолінит) у водних середовищах схильні до самодиспергування з формуванням 3-D-гелеподібної структури. Тому їх широко застосовують у виробництві фарб, пластмас, у косметичці як структуроутворюючі пластифікуючі добавки. В Україні є великі поклади глинистих мінералів (Дашуківське родовище бентонітових глин, Глуховецьке та Просянівське родовища каоліну). Тому цікавим є дослідження впливу добавок глинистих мінералів на структуроутворення та стабільність КВП на основі антрациту та вугілля марки П.

Метою роботи було дослідження електродинамічних та структурно-реологічних властивостей КВП на основі антрациту та вугілля марки П за присутності глинистих мінералів: монтморилоніту, гідрослюда та каолініту.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Як об'єкт дослідження використовували КВП на основі антрациту та вугілля марки П родовищ України зі вмістом твердої фази 62 % мас. Вихідне вугілля мололи на валковому млині та фракціонували на ситах СЛМ 200 для сепарації частинок < 200 мкм. Технічний та елементний аналіз зразків вугілля наведено в табл. 1.

Структурно-сорбційні характеристики мезопор (2–50 нм) вугілля було визначено методом DFT за даними низькотемпературної адсорбції N_2 (77 К) на аналізаторі питомої поверхні Quantachrome Autosorb із наступним обробленням даних програмним забезпеченням Quantachrome Instruments. v. 3.0.

Таблиця 1

Технічний та елементний аналіз вугілля марки П та антрациту А для приготування КВП

Table 1.

Technical and elemental analysis of P-grade coal and A-grade anthracite for the preparation of CWCF.

Вугілля	Технічний аналіз, мас.%			Елементний аналіз, мас.%, на повітряно сухий стан (<i>daf</i>)				
	Вологість W^a , %	Зольність A^d , %	Леткі речовини V^{daf} , %	C	H	N	O	S
П	9,1	25,0	14,9	88,5	3,8	0,67	5,33	1,7
А	4,0	11,7	3,8	95,7	2,3	0,4	1,1	0,5

Таблиця 2

Структурно-сорбційні характеристики, отримані методом DFT з аналізу адсорбції N_2 : густина (ρ), питома поверхня ($S_{\text{пит}}$), об'єм пор ($V_{\text{пор}}$) та діаметр пор ($d_{\text{пор}}$) та кількість поверхневих функціональних груп вугілля

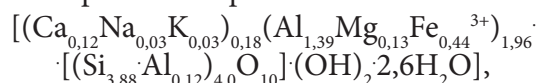
Table 2.

Structural and sorption characteristics obtained by DFT from the analysis of N_2 adsorption: specific gravity (ρ), specific surface area (S_s), pore volume (V_{pore}), and pore diameter (d_{pore}), and the number of surface functional groups of coal.

Марка вугілля	ρ , г/см ³	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$d_{\text{пор}}$, нм	COOH-, мг-екв/г	ОН-, мг-екв/г	>C=O, мг-екв/г
П	1,32	4,35	0,0051	17,67	0,036	0,015	0,030
А	1,76	2,47	0,0025	14,52	0,025	0,011	0,018

Кількість поверхневих функціональних груп визначено титруванням за Боемом 0,05 М. NaOH, Na_2CO_3 і $NaHCO_3$ [12]. Неорганічну складову антрациту за даними рентгенофазового аналізу (дифрактометр «ДРОН 2.0» із фільтрованим Со-випромінюванням) представлено кварцом та піритом. Неорганічну складову вугілля марки П представлено кварцом, польовими шпатами та каолінітом.

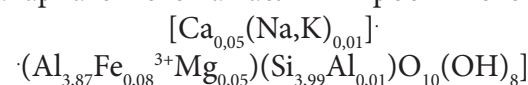
Як глинисті мінерали використовували монтморилоніт Черкаського



гідрослюду



Закарпатського та каолініт Проснянівського



родовищ.

Глинисті мінерали очищували від домішок польових шпатів, кварцу, цеолітів наступним чином: попередньо подрібнено на шматки породи засипали в сулію з дистильованою водою у співвідношенні 1 : 100, ретельно перемішували і відстоювали упродовж 4–24 годин залежно від природи мінералу. Після відстоювання воду з неосілими частинками зливали. Для кращого осадження до суспензії додавали 1М розчин $MgCl_2$. Осад центрифугували 10–45 хв залежно від природи мінералу зі швидкістю обертання 6000–7000 xv^{-1} . Після осадження мінералу осад переносили в керамічні чашки та висушували за 80 °С до повного висихання. Висушені зразки розтирали у фарфоровій ступці і просіювали крізь сито до отримання фракції < 0,25 мм.

Для отримання КВП проводили гомогенізацію порошку вугілля з дисперсійним середовищем способом мокрого помелу у кульовому млині тривалістю 20–25 хвилин. Дисперсійним середовищем слугувала дистильована вода. Мокрий помел вели до одержання частинок розміром < 0,25 мм. Одержували КВП із концентрацією 62% твердої фази вугілля. Глинисті мінерали вводили у концентрації 0,5–3 % від маси КВП. Добавки хімічних реагентів не практикували для вивчення впливу глинистих мінералів в умовах чистого експерименту.

Гранулометричний склад вугілля після помелу визначали на приладі і за методикою SOPAT [13]. Визначення величини ξ -потенціалу проводили на установці і за методикою, описаною у [14].

Ефективна в'язкість η зразків вимірювали на приладі Rheotest-2 за $t = 20$ °С. Діапазон виміру величин/швидкостей зсуву $\dot{\gamma}$ було обмежено значеннями 1–470 s^{-1} .

Седиментаційну стійкість St вивчали за часом розшарування проби КВП у мірному циліндрі. Після приготування проби КВП об'ємом 10 мл вміщували у скляний циліндр ємністю 25 мл. St дорівнює часу початку стратифікації суспензії у добах.

Для ефективного використання КВП як палива важливим для його теплотворної здатності є отримання максимального вмісту вугілля. Цієї мети можна досягти шляхом зміни як фізичних, так і хімічних властивостей, котрі визначають реологічну поведінку висококонцентрованих суспензій. Серед цих параметрів важливу роль відіграє гранулометричний склад. Відомо, що для досягнення максимальної упаковки частинок у суспензії слід застосовувати бі- та полімодальні розподіли частинок [15]. Гранулометричний склад антрациту та вугілля П наведено на рис. 1.

Розподіл частинок за розміром обох різновидів вугілля приблизно однаковий. Основна частина має розміри в інтервалі 30–110 мкм. Два максимуми спостерігаємо у діапазонах ~ 50 та 100 мкм. Отримані дисперсні системи дають змогу досягти бімодального розподілу частинок дисперсної фази, найбільш бажаного для максимального пакування частинок дисперсної фази КВП. Для глинистих мінералів гранулометричний вклад не було досліджено, оскільки через самодиспергування їхніх частинок у H_2O їхній гранулометричний склад у сухому вигляді не відповідає розподілу частинок у дисперсійному середовищі. Монтморилоніт та у меншій мірі каолініт та гідрослюди досить легко диспергуються до елементарних пакетів товщиною декілька нм.

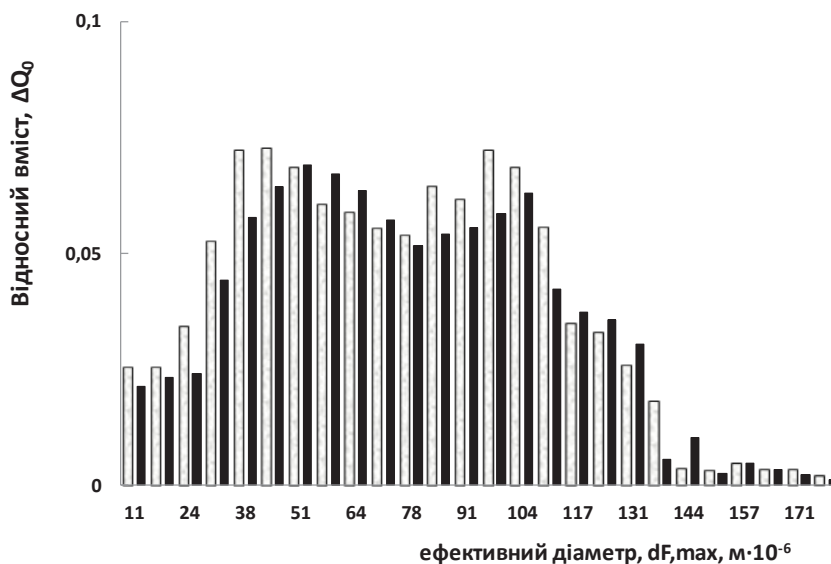


Рис. 1. Гранулометричний склад антрациту (чорні стовпчики) та вугілля П (сірі стовпчики)
 Fig. 1. Particle size distribution of anthracite (black bars) and P coal (gray bars).

Одним з основних факторів стабільності ліофобних колоїдних систем є електростатичне відштовхування однойменно заряджених частинок дисперсної фази. У багатокомпонентних органо-мінеральних системах поверхневий заряд є результатом як дисоціації поверхневих груп твердої фази, так і адсорбції на її поверхні компонентів розчину. Для кількісної оцінки впливу іонно-електростатичного фактора стабільності застосовують визначення ξ -потенціалу.

Поверхня вугілля має мозаїчну структуру і складається з областей з різною полярністю (гідрофільністю та гідрофобністю). Найбільш метаморфізовані антрацит та вугілля П характеризуються відносно однорідною поверхнею, яка переважно складається з поліконденсованих ароматичних структур із невеликим порівняно з менш метаморфізованим вугіллям числом функціональних груп. Тому найбільший вклад у електростатичну взаємодію реалі-

зують в основному за рахунок дисоціації активних поверхневих груп високополярних мінеральних включень. Присутність високодисперсних глинистих мінералів може суттєво змінювати електроповерхневі властивості вугілля. Поверхня глини містить значно більше активних центрів, які активно формують поверхневий заряд: гідроксильні кислоти SiOH- та основні AlOH- , FeOH- , MgOH- , обмінні катіони, поверхневі атоми кисню та гідроксилу. Їхній вплив на ξ -потенціал залежить від рН дисперсійного середовища (рис. 2). У сильноокислому середовищі заряд поверхні частинок КВП позитивний через адсорбцію H^+ -іонів з дисперсійного середовища. Основні потенціалотворюючі групи пов'язані з інклюзіями мінералів на поверхні частинок високометаморфізованого вугілля. Деякий вклад додає також дисоціація карбоксильних, лактонних та фенольних груп окисненої поверхні вугілля. При рН вище 3,5–4,5

(ізоелектрична точка) заряд поверхні антрациту та вугілля П стає негативним. Але абсолютні значення ξ -потенціалу не перевищують 10–15 мВ (Рис. 2). За присутності добавок глинистих мінералів значення ξ -потенціалу стають більш від’ємними. Найсильнішу дію чинять добавки монтморилоніту, що корелює з його найвищою

схильністю до самодиспергування у водних розчинах та обмінною ємністю. Елементарні пакети монтморилоніту розміром 10^{-8} – 10^{-7} м із розвиненою гідратованою поверхнею оточують більш розмірні частинки вугілля і визначають електроповерхневі властивості комбінованої структури.

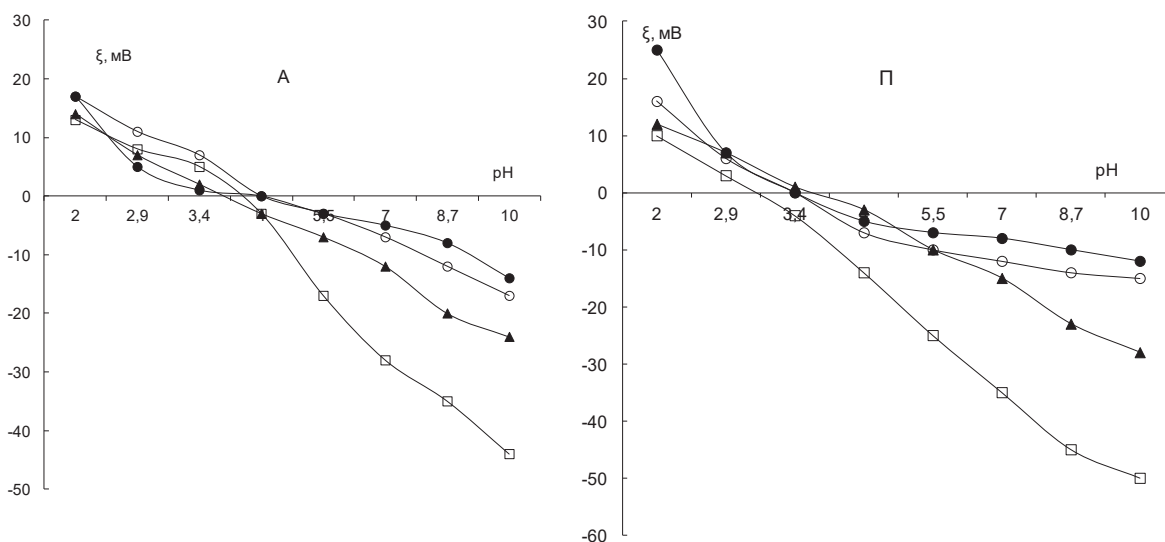


Рис. 2. Зміни ξ -потенціалу для різних систем залежно від рН дисперсійного середовища: ● – без додавання глинистих мінералів; ○ – +1% каолініту; ▲ – +1% гідрослюди; □ – +1% монтморилоніту
 Fig. 2. Changes in ξ -potential for different systems depending on the pH of the dispersion medium: ● – without the addition of clay minerals; ○ – +1% kaolinite; ▲ – +1% illite; □ – +1% montmorillonite.

Гідрослюда та каолініт чинять аналогічний, але значно помірніший вплив через меншу схильність до самодиспергування. Для частинок глинистих мінералів притаманний анізотропний характер розподілу заряду. Базальні грані мають негативний заряд у всьому діапазоні рН, водночас бокові грані заряджені позитивно у кислих середовищах та змінюють знак заряду за нейтральних та лужних значень рН. Тому їх розглядають як анізотропні наночастинки. Враховуючи цю особливість глинистих

мінералів, можна зауважити, що сумарна поверхня глинистих мінералів на порядок більша і кожна частинка вугілля у розчині контактує щонайменше з кількома частинками глинистого мінералу. Їхні розміри на 1–2 порядки менші, ніж розміри частинок вугілля, тому навіть за досить низької порівняно з вугіллям концентрації глини їхні частинки переважно і визначають сумарний поверхневий заряд. Крім того, зростають і абсолютні значення ξ -потенціалу. У лужному середовищі при рН > 8 для КВП

модифікованих монтморилонітом він досягає 40–50 мВ (рис. 2.). Такі величини ξ -потенціалу можуть бути достатніми для стабілізації частинок вугілля розміром до 50–60 мкм. Але оскільки у КВП наявні і більш розмірні фракції, іонно-електростатичне відштовхування може бути не достатнім для надійної стабілізації отриманих зразків КВП.

Зазвичай якщо ξ -потенціал частинок перевищує 25–30 мВ, то їхню поверхню відносять до сильно зарядженої, і системи, що містять такі частинки, як правило, є агрегативно стійкими. Однак це справедливо для систем із частинками, густина яких не дуже відрізняється від густини розчину та з розмірами > 1 мкм. Для більших частинок стабільність визначається не тільки конкуренцією теплових (броунівським рухом) та електростатичних сил, а й гравітаційним фактором [16]. Седиментація великих частинок викликає втрату агрегативної та седиментаційної стабільності менших частинок. Крім того, у концентрованих дисперсних системах із субмікронним частинками відбувається взаємне перекривання та деформація подвійного електричного шару (ПЕШ). Як було зазначено в [17], збільшення об'ємної частки дисперсної фази призводить до послаблення як електростатичної взаємодії, так і сил Ван-дер-Ваальса, що призводить до зниження стійкості дисперсії. Для слабо заряджених частинок товщина дифузної частини ПЕШ зазвичай менша, ніж їхній радіус та збільшується при зростанні ξ -потенціалу. Але для висококонцентрованих систем, де ПЕШ різних частинок перекриваються, це, як правило, не визначає поведінку систем [16]. Для частинок мікронних та субмікронних розмірів, де

довжина ПЕШ перевищує розмір частинки, моделі, які базуються на наближенні тонкого ПЕШ, не можуть забезпечити відповідність теоретичних та експериментальних результатів та передбачити реологічну поведінку КВП. Для стабілізації таких систем слід вводити добавки реагентів та емпірично вивчати особливості седиментації. Глинисті мінерали, фіксуючись на поверхні частинок вугілля за рахунок контактних взаємодій, модифікують поверхневий заряд, підсилюючи електростатичне відштовхування. Ліофілізація поверхні частинок дисперсної фази забезпечує нечутливість КВП до стискання ПЕШ та коагуляції внаслідок втрати поверхневого заряду. З іншого боку, 3-D-просторові структури, до формування яких схильні частинки глини, забезпечують додаткову структурну стабілізацію.

Для КВП із сильно розвиненою поверхнею та високою концентрацією дисперсної фази є характерним утворення просторових коагуляційних структур, які й визначають реологічні властивості суспензій КВП. Їхнє формування супроводжується зростанням ентропії та прагненням системи до мінімізації міжфазної енергії Гіббса. Оскільки ці процеси визначають стабільність та плинність системи під навантаженням, було досліджено реологічні властивості КВП із добавками глинистих мінералів.

Реологічні властивості суспензій антрациту та вугілля марки П, модифікованих глинистими мінералами, наведено на рис. 3. Системи демонструють псевдопластичний тип течії, хоча чисті суспензії глинистих мінералів, зокрема монтморилоніту, є дилатантними [18]. На кривих плинності можна виділити два участки. На першому, котрий відповідає швидкості зсуву $\dot{\gamma} < 100 \text{ c}^{-1}$,

спостерігається утворення псевдопластичної структури, зумовленої високою концентрацією дисперсної фази у системі. На цій стадії формуються міжчастинкові контакти, котрі забезпечують зростання

структурної в'язкості. Якщо орієнтуватися на принципи теорії ДЛФО, то коагуляційні контакти у такій концентрованій суспензії формуються у дальньому енергетичному мінімумі і є оборотними.

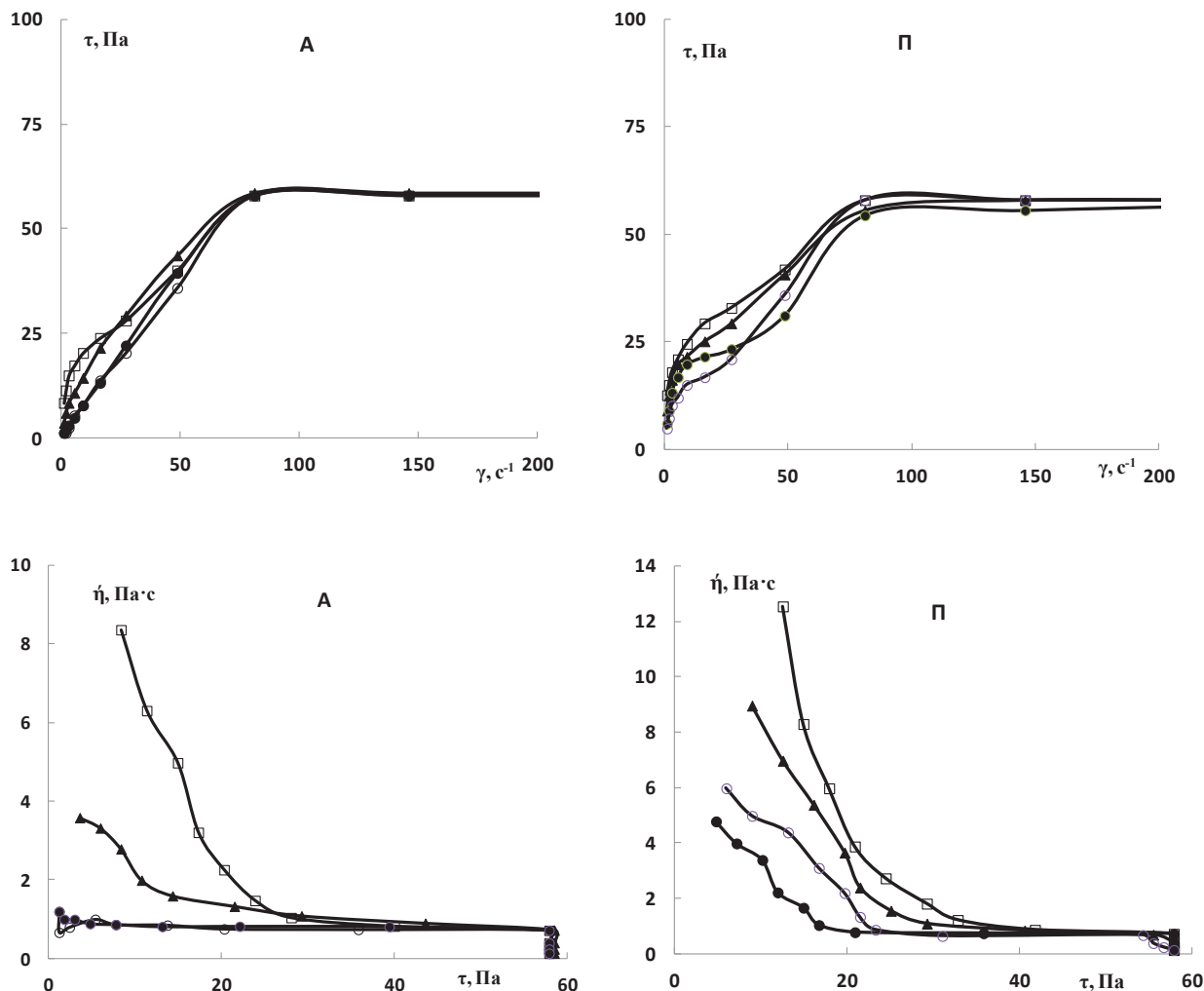


Рис. 3. Криві плинності (верхній ряд) та ефективної в'язкості (нижній ряд) КВП (Ст = 62%) із додаванням 1% глинистих мінералів: ● – без додавання глинистих мінералів; ○ – +1% каолініту; ▲ – +1% ілліту; □ – +1% монтморілоніту.

Fig. 3. Flow curves (top row) and apparent viscosity (bottom row) of the CWCF (C = 62%) with the addition of 1% clay minerals: ● – without the addition of clay minerals; ○ – +1% kaolinite; ▲ – +1% illite; □ – +1% montmorillonite.

Для незворотної коагуляції у ближньому енергетичному мінімумі частинкам слід подолати проміжний енергетичний бар'єр, зумовлений електростатичним відштовхуванням, а за наявності домішок глинистих мінералів здолати і структурно-механічні перешкоди, пов'язані з 3-D-структурованістю суспензії. За невисоких γ частинки рухаються неупорядковано і чинять значний опір плинину. Зростання γ призводить до орієнтації кінетичних одиниць за напрямом плинину (рис. 4).

Відбувається поступове зменшення ефективної в'язкості η за рахунок як орієнтації за потоком, так і через розрив міжчастинкових контактів. При досягненні

$\gamma > 100 \text{ с}^{-1}$ у всіх системах відбувається перехід до ньютонівського типу течії. Частинки суспензії за великої швидкості зсуву орієнтуються за потоком, але оскільки $\dot{\gamma}$ майже не знижується, то сформовані контакти практично не руйнуються. Відбувається динамічна рівновага між новоутвореними контактами та старими за рахунок високої концентрації дисперсної фази, котра не дає частинкам розійтися на значну відстань. Цьому заважає як тиск частинок одна на одну завдяки тісному розташуванню, так і інтенсифікація формування контактних взаємодій, підсилених участю розгалуженої поверхні як вугілля, так і частинок глини.

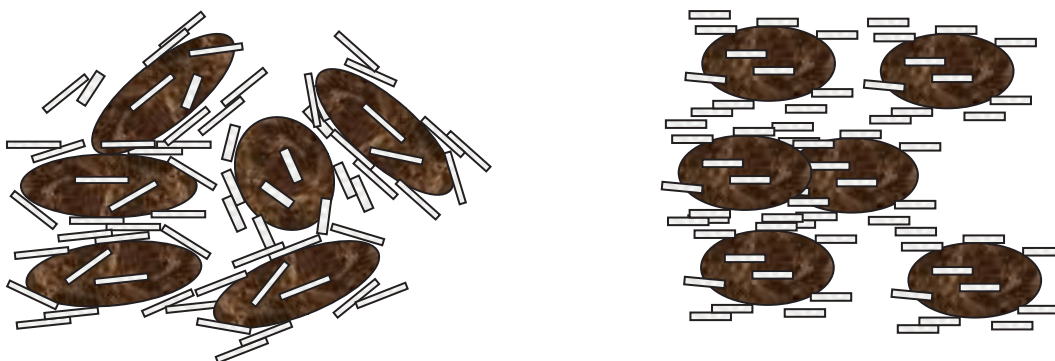


Рис. 4. Схема взаємодії частинок вугілля з частинками глинистих мінералів за низьких та високих напруг зсуву

Fig. 4. Scheme of the interaction of coal particles with clay mineral particles at low and high shear stresses.

Найбільш активно це відбувається за присутності монтморилоніту. Особливості кристалічної будови монтморилоніту, що зумовлює його схильність до диспергування пакетів і значного збільшення міжплщинних відстаней при контакті з водою, визначає участь усієї поверхні мінералу в утворенні коагуляційної структури. Розвинена поверхня і велике число контактів в

одиниці об'єму сприяють досягненню максимальної міцності структури за порівняно невисоких концентрацій твердої фази в суспензії. Подібним чином, але значно пасивніше поводить себе і гідрослюда, оскільки як і монтморилоніт вона схильна до саморозпускання у воді. Додавання каолініту не призводить до помітного впливу на η . Така реологічна поведінка, вочевидь, зумовлена

високою рухливістю частинок каолініту, що мають пластинчасту форму і слабку поверхневу активність. Рівномірно розподіляючись в об'ємі суспензії, вони утворюють структуру з маломіцними коагуляційними контактами. Величина початкової концентрації структуроутворення (C_n) мінімальна в суспензії монтморилоніту: $C_n=15,7\%$. Для гідрослюди, каолініту, вугілля П та А вона, відповідно, дорівнює: 23,3; 40,6; 48,4 і 58,2%.

Гідрофільні частинки глинистих мінералів, що мають невеликий розмір, розташовуються між органічними частинками і внаслідок гідрофобно-гідрофільної взаємодії формується стійка коагуляційна структура, у якій чергуються гідрофобні (органічні) і гідрофільні (глинисті) ділянки.

Існує декілька найчастіше вживаних реологічних моделей для опису КВП [19]. Криві для досліджених систем із додаванням глинистих мінералів задовільно

апроксимуються рівнянням Освальда – Де Віля:

$$\tau = K\gamma^n \quad (I),$$

де: τ – напруга зсуву; K – коефіцієнт структурованості; γ – швидкість зсуву; n – індекс плинину ($n < 1$ для псевдопластичних структур; $n = 1$ для ньютонівських структур; $n > 1$ для дилатантних структур). Для усіх досліджених кривих $n < 1$, що характеризує дані КВП як псевдопластичні.

Для багатьох псевдопластичних структур характерним є відновлення початкової структури при знятті високих навантажень та у стані спокою. Це явище тиксотропії характеризується гістерезисом кривих плинності і є бажаним для КВП, оскільки дозволяє забезпечити стабільність його властивостей за тривалого зберігання. На рис 5. наведено криві плинності за поступового підвищення та наступного зниження γ для КСП із додаванням 1% монтморилоніту.

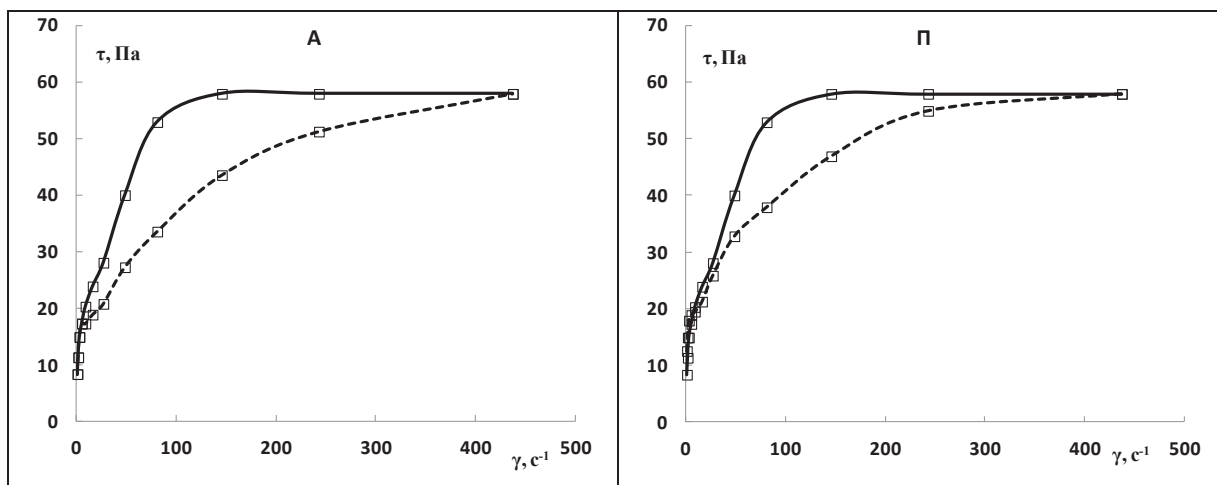


Рис. 5. Криві плинності КВП ($St = 62\%$) із додаванням 1% монтморилоніту (неперервна крива – зростання γ , пунктирна крива – спадання γ)

Fig. 5. Flow curves of the CWCF ($W=62\%$) with the addition of 1% montmorillonite (continuous curve – increase of γ , dashed curve – decrease of γ).

Як видно з кривих (рис. 5), спостерігаємо досить значний гістерезис, тобто при спаданні у структура відновлюється досить повільно і відновлюється за досить низьких γ . Можливо, релаксація та відновлення взаємного розташування глинистих та вугільних частинок у зв'язку з різною природою їхньої поверхні є досить інертним процесом.

У стані спокою властивості досліджених КВП повністю відновлюється, тобто всі вони є тиксотропними. З практичної точки

зору це означає, що КВП, модифіковані глинистими мінералами, не схильні до незворотної втрати колоїдної стабільності та відновлюють експлуатаційні властивості після зняття навантажень. Це є перевагою при транспортуванні та зберіганні таких КВП.

Седиментаційна стійкість є одним із найважливіших параметрів якості КВП. Додавання монтморилоніту та, в меншій мірі, гідролюда покращує цей показник. Каолініт не виявив помітної ефективності у наших дослідках (табл. 3).

Таблиця 3

Вплив глинистих мінералів на седиментаційну стійкість КВП ($C_T = 62\%$) на основі вугілля марок П та А

Table 3.

Influence of clay minerals on the sedimentation stability of the CWCF ($C = 62\%$) based on P and A coals.

Мінерал	Концентрація мінералів у суспензії, % (мас.)	St, доби	
		Вугілля А	Вугілля П
Монтморилоніт	0,5	1	2
	1,0	2	3
	1,5	4	5
	2	6	10
	3	8	>14
Гідролюда	0,5	0,5	1,5
	1,0	1	2
	1,5	1,5	4
	2	3	4
	3	3	4
Каолініт	0,5	0,25	0,5
	1,0	0,25	0,5
	1,5	0,5	0,5
	2	0,5	0,5
	3	0,5	0,5

Всі ці феномени пояснюються вищенаведеними механізмами формування 3-D-коагуляційних структур та різною активністю глинистих мінералів у цих процесах. Для вугілля марки П St є дещо вищою, що, можливо, пов'язано як із більшою чисельністю поверхневих груп, так і з його меншою густиною.

ВИСНОВКИ. Глинисті мінерали при введенні їх до КВП сприяють структуроутворенню суспензії. Завдяки колоїдно-хімічним особливостям, що відрізняються від властивостей вугільної фракції, глинисті частинки сприяють утворенню у вугільних суспензіях 3-D-структурної сітки. Вони виступають як стабілізатори вугільних частинок. Таким чином за допомогою добавок глинистих мінералів можна регулювати реологічні параметри КВП. Найбільш ефективною добавкою для регулювання властивостей КВП виявився монтморилоніт.

Встановлено що ξ -потенціал частинок КВП при додаванні глинистих мінералів зміщується у від'ємну область і за абсолютною величиною досягає 45–50 мВ при $\text{pH} > 8$. Системи з добавками глинистих мінералів демонструють псевдопластичний тип течії у діапазоні швидкостей зсуву у 0–100 с^{-1} та ньютонівський тип течії при вищих у. За впливом на підвищення структурної в'язкості глинисті мінерали розташовуються у ряд: каолінит гідрослюда, монтморилоніт. Тиксотропні властивості досліджених систем забезпечують повне відновлення властивостей КВП при зменшенні швидкості зсуву до 0–40 с^{-1} . Седиментаційна стійкість за присутності добавок гідрослюди та монтморилоніту досягає 8–14 діб. На відміну від гідрослюди та монтморилоні-

ту каолінит виявляє дуже слабкий ефект на властивості КВП.



Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Дослідження впливу фізико-хімічних факторів на процеси структуроутворення у композиційних карбонвмісних дисперсних системах», державний реєстраційний номер: 0122U000179.

INFLUENCE OF CLAY MINERAL ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF COMPOSITE WATER-COAL FUEL.

Roman E. Klishchenko, Ivan V. Kornienko, Olena V. Shkutkova

*A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of NAS of Ukraine,
42 Akademika Vernadskoho Blvd., 03142 Kyiv
email: pakhartikhhv34@gmail.com*

The study aimed to examine the electrokinetic and rheological properties of composite water-coal fuel (CWCF) based on anthracite and P-grade coal in the presence of clay minerals.

The influence of clay mineral additives on the electrokinetic and rheological properties of CWCF was studied. The clay minerals used were montmorillonite, illite, and kaolinite from Ukrainian deposits. The fuel was prepared based on P-grade coal and anthracite. The share of the solid phase (coal) in the suspensions was 62 %. According to the particle size distribution, the bulk of the coal has a size of 30–110 μm with a bimodal distribution. To

obtain the CWCF, the coal powder was homogenized with the dispersion medium by wet grinding in a ball mill for 20–25 minutes. The dispersion medium was distilled water. Wet grinding was carried out until particles < 0.25 mm in size were obtained. We obtained a CWCF with a concentration of 62% of the solid phase of coal. Additions of chemicals were not practiced to study the effect of clay minerals in a pure experiment. Clay minerals were added at a concentration of 0.5–3 % by weight of the CWCFs.

Their rheological data were measured using a Rheotest-2 rheometer at a temperature of 20 °C and the shear-stress/shear-rate data for the CWCF covered a range of 0.1 to 470 s⁻¹.

The sedimentation stability of St was studied at the time of stratification of the CWCF sample in a measuring cylinder. After preparation, a 10-mL sample of the CWCF was placed in a 25-mL glass cylinder. St is equal to the time of the beginning of the suspension stratification in days.

It was established that ξ - the potential of CWCF particles with the addition of clay minerals shifts to the negative region and reaches - 45–50 mV at pH>8. Montmorillonite was found to be most effective additive for controlling the properties of the CWCF. Systems with clay mineral additives demonstrate a pseudoplastic type of flow in the range of shear rates γ 0–100 s⁻¹ and a Newtonian type of flow at higher γ . According to their effect on the increase in apparent viscosity, clay minerals are arranged in the following order: kaolinite, illite, and montmorillonite. The thixotropic properties of the studied systems provide complete restoration of the properties of the CWCF when the shear rate is reduced to 0–40 s⁻¹. Sedimentation stability in the presence of illite and

montmorillonite additives reaches 8–14 days. In contrast to illite and montmorillonite, kaolinite has a very weak effect on the properties of CWCF.

Key words: composite water-coal fuel, anthracite, P-grade coal, montmorillonite, illite, kaolinite.

ЛІТЕРАТУРА

1. Hu Shunxuan, Liu Liming, Yang Xin, Li Jun-guo, Zhou Baonan, Wu Changning, Li Weng and Li Ke. Influence of different dispersants on rheological behaviors of coal water slurry prepared from a low quality coal. *RSC Advances*, 2019. 9. pp. 32911. doi.org/10.1039/C4RA12595A
2. Meng Zhuoyue, Yang Zhiyuan, Yin Zhiqiang, Li Yinyan, Song Xiaoyu, Zhao Jingjing, Wu Wanlon. *Powder Technology*, 2020. 359. (1). P. 261–267. doi.org/10.1016/j.powtec.2019.09.053
3. Patton R, Steele P, Yu F. Coal vs. Charcoal-fueled Diesel Engines: A Review. *Energy Sources Part A. Recovery Utilization and Environmental Effects*, 2020. 32. (4). P. 312–323 doi.org: 10.1080/15567030802612028
4. Makarov AS, Boruk SD, Egurnov AI, Dimitryuk TN, Klishchenko RE. Utilization of industrial wastewater in production of coal-water fuel. *J. Water Chem Technol*, 2014. 36. P. 180–3. doi./10.3103/S1063455X14040055.
5. Kuznetsov G.V., Romanov D.S., Vershinina K.Yu., Strizhak P.A. Rheological characteristics and stability of fuel slurries based on coal processing waste, biomass and used oil. *Fuel*, 2021. 302. (10). pp. 121203. doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121203
6. Zhang Yuxing, Xu Zhiqiang, Tu Yanan, Wang Jinyu, Li Jie. Study on properties of coal-sludge-slurry prepared by sludge from coal

- chemical industry. *Powder Technology*, 2020. 366. (15). P. 552–559.
doi.org/10.1016/j.powtec.2020.03.005
7. Özbayoğlu G, Depci T, Ataman N. Effect of Microwave Radiation on Coal Flotation *Energy Sources Part A. Recovery Utilization and Environmental Effects*, 2009. 31 (6). P. 492–499.
doi.org/10.1080/15567030701531337
 8. Guo Zhaobing, Feng Ruo, Zheng Youfei, Fu Xiaoru. Improvement in properties of coal water slurry by combined use of new additive and ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007. 14. (5). P. 583–588.
doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.12.001.
 9. Hossein Ebrahimi, Mohammad Karamoozian. Effect of ultrasonic irradiation on particle size, reagents consumption, and feed ash content in coal flotation. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2020. 6. pp. 00307.
doi.org/10.1007/s40789-020-2.
 10. Zhang Yan , Hu Shunxuan, Yang Xin, Jiang Fenghao, Wu Changning, Li Junguo, Liu Ke. Performance and mechanism of polyacrylamide stabilizers in coal water slurry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021. 630. pp. 127544.
doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127544
 11. Zhang WB, Luo J, Huang Y, Zhang C, Du L, Guo J. Synthesis of a novel dispersant with topological structure by using humic acid as raw material and its application in coal water slurry preparation. *Fuel*, 2020. 262. pp. 116576.
doi. 10.1016/j.fuel.2019.116576.
 12. Alicia M.Oickle, Sarah L.Goertzen, Katelyn R.Hopper, Yasmin O.Abdalla, HeatherA.Andreas. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. *Carbon*, 2010. 48. (4). P. 3313–3322.
doi: 10.1016/j.carbon.2009.11.050.
 13. Макаров А. С., Кліщенко Р. Є., Єгурнов О. І., Корнієнко І. В., Пахар Т. А. Реологічні та електрокінетичні властивості композиційного водовугільного палива на основі органовмісних стічних вод, стабілізованого вуглецевими мікрочастинками. *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 2021. 12. (1). P. 3 2–39.
doi.org/10.15407/hftp12.01.032.
 14. Mishchuk N., Kornilovich B., Klishchenko R. pH regulation as a method of intensification soil electroremediation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2007. 306. (1–3). P.171–179.
doi:10.1016/j.colsurfa.2007.03.014
 15. Yao Dingsong, Zhao Hui, Chen Zhekun, Liu Haifeng. Preparation of high concentration coal water slurry with good fluidity based on only modified fine particles under bimodal distribution using the second fluid and the second particle. *Fuel*, 2022. 317. (1). pp. 123461.
doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123461
 16. Mishchuk N.A. Theoretical problems of stability of Brownian disperse systems. *J. Water Chem. Technol.*, 2011. 33. (4). P. 353–366.
doi.org/10.3103/s1063455x11040011
 17. Mishchuk N.A, Sanfeld A. Steinchen A. Interparticle interactions in concentrate water-oil emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2004. 112. (1–3). P. 129–157.
doi.org/10.1016/j.cis.2004.09.006
 18. Kim Kunhwi, Jonny Rutqvist, Jon F. Harrington, Elena Tamayo-Mas, Jens T. Birkholzer. Discrete Dilatant Pathway Modeling of Gas Migration Through Compacted Bentonite Clay. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2021. 137. (1). pp. 104569.
doi.org/10.1016/j.ijrmms.2020.
 19. Mingsong Z., Bing P., Dongjie Y., Hongming L., Xueqing Q. Rheological Behavior Investigation of Concentrated Coal-Water Suspension. *J. of Dispersion Sci. and Tech.*, 2010. 31. P. 838–843.
doi.org/10.1080/01932690903333788.

REFERENCES

1. Hu Shunxuan, Liu Liming, Yang Xin, Li Junguo, Zhou Baonan, Wu Changning, Li Weng and Li Ke. Influence of different dispersants on rheological behaviors of coal water slurry prepared from a low quality coal. *RSC Advances*. 2019. **9**: 32911. doi.org/10.1039/C4RA12595A
2. Meng Zhuoyue, Yang Zhiyuan, Yin Zhiqiang, Li Yinyan, Song Xiaoyu, Zhao Jingjing, Wu Wanlon. *Powder Technology*. 2020. **359** (1): 261–267. doi.org/10.1016/j.powtec.2019.09.053
3. Patton R., Steele P., Yu F. Coal vs. Charcoal-fueled Diesel Engines: A Review. *Energy Sources Part A. Recovery Utilization and Environmental Effects*. 2020. **32**. (4): 312–323 doi.org: 10.1080/15567030802612028
4. Makarov A.S., Boruk S.D., Egurnov A.I., Dimitryuk T.N., Klishchenko R.E. Utilization of industrial wastewater in production of coal-water fuel. *J. Water Chem Technol*. 2014. **36**: 180–3. doi./10.3103/S1063455X14040055.
5. Kuznetsov G.V., Romanov D.S., Vershinina K.Yu., Strizhak P.A. Rheological characteristics and stability of fuel slurries based on coal processing waste, biomass and used oil. *Fuel*. 2021. **302**. (10): 121203. doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121203
6. Zhang Yuxing, Xu Zhiqiang, Tu Yanan, Wang Jinyu, Li Jie. Study on properties of coal-sludge-slurry prepared by sludge from coal chemical industry. *Powder Technology*. 2020. **366**. (15): 552–559. doi.org/10.1016/j.powtec.2020.03.005
7. Özbayoğlu G, Depci T, Ataman N. Effect of Microwave Radiation on Coal Flotation *Energy Sources Part A. Recovery Utilization and Environmental Effects*. 2009. **31**(6): 492–499. doi.org/10.1080/15567030701531337
8. Guo Zhaobing, Feng Ruo, Zheng Youfei, Fu Xiaoru. Improvement in properties of coal water slurry by combined use of new additive and ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2007. **14** (5): 583–588. doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.12.001.
9. Hossein Ebrahimi, Mohammad Karamoozian. Effect of ultrasonic irradiation on particle size, reagents consumption, and feed ash content in coal flotation. *International Journal of Coal Science & Technology*. 2020. **6**: 00307. doi.org/10.1007/s40789-020-2.
10. Zhang Yan, Hu Shunxuan, Yang Xin, Jiang Fenghao, Wu Changning, Li Junguo, Liu Ke. Performance and mechanism of polyacrylamide stabilizers in coal water slurry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. **630**: 127544. doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127544
11. Zhang WB, Luo J, Huang Y, Zhang C, Du L, Guo J. Synthesis of a novel dispersant with topological structure by using humic acid as raw material and its application in coal water slurry preparation. *Fuel*. 2020. **262**: 116576. doi. 10.1016/j.fuel.2019.116576.
12. Alicia M.Oickle, Sarah L.Goertzen, Katelyn R.Hopper, Yasmin O.Abdalla, HeatherA.Andreas. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. *Carbon*. 2010. **48**. (4): 3313–3322. doi: 10.1016/j.carbon.2009.11.050.
13. Makarov A.S., Klishchenko R.E., Egurnov A.I., Kornienko I.V., Pakhar T.A. Rheological and electrokinetic properties of composite coal-aqueous fuel based on organic wastewater stabilized by carbon microparticles. *Chemistry Physics and Technology of Surface*. 2021. **12**. (1): 32–39 (in Ukrainian). doi.org/10.15407/hftp12.01.032.
14. Mishchuk N., Kornilovich B., Klishchenko R. pH regulation as a method of intensification soil electroremediation. *Colloids and Surfaces*

- A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2007. **306.** (1–3): 171–179.
doi:10.1016/j.colsurfa.2007.03.014
15. Yao Dingsong, Zhao Hui, Chen Zhekun, Liu Haifeng. Preparation of high concentration coal water slurry with good fluidity based on only modified fine particles under bimodal distribution using the second fluid and the second particle. *Fuel.* 2022. **317.** (1): 123461.
doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123461
16. Mishchuk N.A. Theoretical problems of stability of Brownian disperse systems. *J. Water Chem. Technol.* 2011. **33.** (4): 353–366.
doi.org/10.3103/s1063455x11040011
17. Mishchuk N.A, Sanfeld A. Steinchen A. Interparticle interactions in concentrate water-oil emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2004. **112.** (1–3): 129–157.
doi.org/10.1016/j.cis.2004.09.006
18. Kim Kunhwi, Jonny Rutqvist, Jon F. Harrington, Elena Tamayo-Mas, Jens T. Birkholzer. Discrete Dilatant Pathway Modeling of Gas Migration Through Compacted Bentonite Clay. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences.* 2021. **137.** (1): 104569.
doi.org/10.1016/j.ijrmms.2020.
19. Mingsong Z., Bing P., Dongjie Y., Hongming L., Xueqing Q. Rheological Behavior Investigation of Concentrated Coal-Water Suspension. *J. of Dispersion Sci. and Tech.* 2010. **31:** 838–843.
doi.org/10.1080/01932690903333788.

Стаття надійшла 15.11.2023.

ВПЛИВ НАПОВНЕННЯ ПОЛІУРЕТАНОВОЇ МАТРИЦІ КАОЛІНОМ НА ДЕМПФЕРНУ ЕФЕКТИВНІСТЬ, МЕХАНІЧНІ ТА ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Н. В. Бабкіна, О. І. Антоненко, Л. О. Воронцова,
Л. Ф. Косянчук, Н. В. Козак, О. О. Бровко*

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, Київ 02160, Україна*

**E-mail: nabab1906@gmail.com*

Одним зі способів зниження собівартості полімерного матеріалу є заміщення вагової частини його складу дешевим природним наповнювачем. У цій роботі об'єктами дослідження є синтезовані методом *insitu* поліуретанові композити, що містять мінеральний наповнювач каолін в кількості від 10 до 40 мас.ч. Наповнення каоліном суттєво здешевлює поліуретановий матеріал і його собівартість знижується майже на 30 відсотків за вмістом 40 мас.ч. наповнювача. Морфологічні дослідження показали, що частинки каоліну рівномірно дисперговані в поліуретановій матриці, але спостерігається тенденція до їхньої агломерації за збільшення концентрації наповнювача. Досліджено в'язкопружні, механічні та термічні властивості поліуретанових композитів і за результатами динамічного механічного аналізу (ДМА) оцінено їхню демпферну ефективність. Виявлено, що додавання наповнювача призводить до незначного зменшення температурної області ефективного демпфування поліуретанових композитів, але покращує їхню термостійкість та посилює механічні властивості. Методом термогравіметричного аналізу (ТГА) показано, що присутність каоліну помітно змінює характер термоокиснювальної деструкції композитів. Для наповнених систем зростає температурний інтервал стадії інтенсивного розкладання та зі збільшенням вмісту каоліну зростає температура максимальної швидкості падіння ваги на стадії розкладання (T_{\max}). За результатами механічних досліджень збільшення вмісту каоліну в поліуретанах призводить до зростання модуля пружності (E') та суттєвого зниження відносного подовження (ϵ). Отже, наповнення поліуретану каоліном значно здешевлює вартість полімерних композитів і водночас сприяє розширенню їхніх функціональних властивостей завдяки зростанню термостійкості та покращенню механічних характеристик.

Ключові слова: поліуретанові композити, каолін, демпферна ефективність, механічні властивості, термостійкість.

ВСТУП. Відомо, що поліуретани (ПУ) є універсальними полімерними матеріалами, які знаходять широке застосування як покриття, клеї, герметики, пластмаси, волокна, піни, каучуки, термопластичні еластомери тощо [1–3]. Основою синтезу ПУ є такі компоненти, як поліоли, діізоціанати, подовжувачі ланцюга або твердники [4]. В результаті їхньої взаємодії утворюється специфічна мікрофазова структура, яка складається з «гнучких» і «жорстких» сегментів. Зазвичай гнучку складову утворюють поліоли, а жорстку – діізоціанати. Мікрофазовий поділ цих доменів через несхожість характеристик відповідає за широкий спектр властивостей ПУ. Як наслідок, ПУ можуть бути доступні в різних формах, від гнучких еластомерів до твердих реактопластів, що значно розширює сфери їхнього практичного застосування.

Завдяки особливостям хімічної будови більшість ПУ мають високу здатність поглинати механічну енергію та перетворювати її в тепло при циклічному навантаженні і визнані ефективними демпферними матеріалами [5–8]. Демпферні матеріали використовують для гасіння шкідливих вібрацій, що є актуальним завданням у промисловості, будівництві, літакобудуванні, приладобудуванні. Покращення демпферних властивостей ПУ досягають шляхом модифікації структури [9, 10] або через створення багатошарових конструкцій [11, 12].

Однак основними вимогами до створення сучасних полімерних матеріалів є розширення функціональності та зниження собівартості. Одним із шляхів розширення функціональних можливостей полімерів є формування композиційних матеріалів, властивості яких значною мірою визначає

тип наповнювача, а здешевленню матеріалу може сприяти заміщення частини дорогих компонентів матриці застосуванням більш дешевого мінерального наповнювача. До таких наповнювачів можна віднести, наприклад, каолін, монтморилоніт, гідрослюду. Останнім часом інтерес до полімерних композитів, наповнених природними мінеральними глинами, збільшується через їхнє широке застосування.

Додавання мінеральних наповнювачів до полімерів має економічне обґрунтування і дозволяє розробляти недорогі композити з унікальними властивостями. Як функціональний наповнювач для поліпшення механічних, електричних і термічних властивостей композиту часто використовують мінерал глиняний каолін [13–15]. Цей природний наповнювач зменшує розтріскування та усадження під час затвердіння композиту, сприяє утворенню гладенької поверхні, підвищує ударну міцність та покращує стійкість до хімічних і атмосферних впливів. Каолін використовують у виробництві оздоблювальних матеріалів, клеїв, герметиків, мастик, у пластичних масах та гуммах та в галузях, в яких затребувані малий розмір частинок та їхня луската форма, що надає матеріалу з таким наповнювачем еластичності, бар'єрних та зміцнювальних властивостей. Перевагою каоліну є також його висока хімічна інертність.

Покращення механічних властивостей та підвищення термостійкості виявлено при наповненні каоліном гум [16–18], епоксидних, полікарбонатних, поліпропіленових та поліетиленових матриць [19–23]. Задовільні механічні та хімічні властивості автори спостерігали також [24–26] при додаванні

каоліну в поліуретани. Завдяки своїй різноманітності та унікальності ПУ є ефективними матрицями для створення багатфункціональних композиційних матеріалів, а заміщення частини їхніх компонентів природним наповнювачем каоліном може сприяти розширенню функціональних властивостей матеріалу і зниженню його собівартості.

Метою зазначеної роботи є дослідження впливу наповнення ПУ-матриці різною кількістю каоліну на демпферну ефективність, механічні та термічні властивості.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Об'єктами дослідження були отримані методом *insitu* ненаповнені і наповнені різною кількістю каоліну поліуретани (ПУ). Для синтезу використовували такі матеріали: поліоксипропіленгліколь молекулярної маси 1000 (ПОПГ) (Rakita, Польща), який сушили вакуумуванням за температури $T=70-80^{\circ}\text{C}$ та $P=5-6$ мм рт. ст. упродовж 5–6 годин та зберігали в атмосфері сухого азоту; 2,4-толуїлендіізоціанат (ТДІ) (81,4 %; Merck), який використовували без додаткового очищення; триметилпропан (ТМП) (99,9%; Merck), який сушили під вакуумом $P=5-6$ мм рт. ст. за температури $T=48^{\circ}\text{C}$ протягом 60 годин; каолін збагачений марки КН-77 (Турбівський каоліновий завод) – тонкодисперсний кристалічний порошок із питомою поверхнею 15 ± 1 м²/г (основним компонентом є мінерал каолініт, хімічна формула – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Каолін попередньо сушили в сушильній шафі за температури 100°C протягом 10 годин.

Синтез вихідного ПУ проводили двостадійним способом через стадію форполімеру – макродізоціанату (МДІ), який

одержували з ПОПГ і ТДІ у мольному співвідношенні 1:2. Надалі в МДІ вводили еквімольну кількість зшивача –ТМП, перемішували, вакуумували реакційну суміш для видалення пухирців повітря. Тверднення проводили за температури 60°C упродовж 6–8 годин. Товщина одержаних зразків складала 1,5 мм.

Наповнені ПУ композиції одержували введенням порціями у вихідну поліуретанову суміш наповнювачів із подальшим перемішуванням і вакуумуванням. Плівки одержували аналогічно вихідним ПУ. Кількість наповнювача розраховували в масових частинах на 100 масових частин ПУ, сумуючи вагу його вихідних компонентів (МДІ та ТМП). Вміст каоліну в композиті становив 10, 20 та 40 мас.ч., що, відповідно, складає 9, 17 та 29 мас.%.

Розрахунок собівартості отриманих ПУ (табл. 1) за ринковими цінами складових реагентів свідчить про значне здешевлення матеріалів, що вміщують каолін. Майже на 30 відсотків знижується вартість поліуретанового композиту за вмістом 40 мас.ч. каоліну.

Таблиця 1

Вміст каоліну та собівартість ПУ-продукту

Table 1.

Kaolin content and cost of PU product.

Зразок	Вміст каоліну, мас.ч.	Вартість 1 кг продукту, грн
ПУ	0	9 200
ПУ-10К	10	8 370
ПУ-20К	20	7 640
ПУ-40К	40	6 530

Для оцінки форми і розміру частинок каоліну та для аналізу морфології отриманих ПУ- композитів застосовано метод світлової мікроскопії. Каолін досліджували на оптичному мікроскопі «МБІ-6» у відбитому світлі в світлому та темному полі за збільшення 225 \times , ПУ- композити – на оптичному мікроскопі PERAVAL interphako (Zeiss) у прохідному світлі в світлому полі за збільшення 200 \times . Мікрофотографії отримано за допомогою цифрової камери окуляра MDC-300 і програмного забезпечення ScopePhoto.

В'язкопружні властивості вихідної ПУ- матриці та наповнених каоліном ПУ- композитів досліджували методом динамічного механічного аналізу (ДМА), використовуючи прилад DMAQ800 (TAInstruments, США). Вимірювання проводили в режимі згину за частоти вимушених синусоїдальних коливань 10 Гц у діапазоні температур від -70 до 120 °С зі швидкістю нагрівання 3 град/хв.

Механічні показники, зокрема міцність при розриві (σ , МПа) та відносне подовження при розриві (ϵ , %) визначали згідно з ГОСТ 14236 за допомогою модернізованої

розривної машини 2166 Р-5 за швидкості руху активного затискача 10 мм/хв. Похибка вимірювань не перевищувала 10 %.

Термоокиснювальну деструкцію зразків досліджували методом термогравіметричного аналізу (ТГА) на приладі Q50 (TAInstruments, США) в температурному інтервалі від (20 до 700) °С за швидкості нагрівання 20 °С/хв в атмосфері повітря. Температурні інтервали стадій розкладання оцінювали з диференційних кривих втрати маси (ДТГ), враховуючи той факт, що площа піка кривої ДТГ пропорційна втраті маси на відповідній стадії на кривих падіння ваги (ТГ), а ступінь розділення стадій на кривих ДТГ істотно перевищує можливості інтегральних кривих.

За допомогою оптичної мікроскопії встановлено, що використаний в роботі кристалічний порошок каоліну являє собою частинки у вигляді агломерованих шаруватих пластинок неправильної форми розмірами від 1 до ~120 мкм (рис. 1а). Для більш чіткої візуалізації при визначенні форми і розмірів частинок каоліну було застосовано метод темного поля у відбитому світлі (рис. 1б).

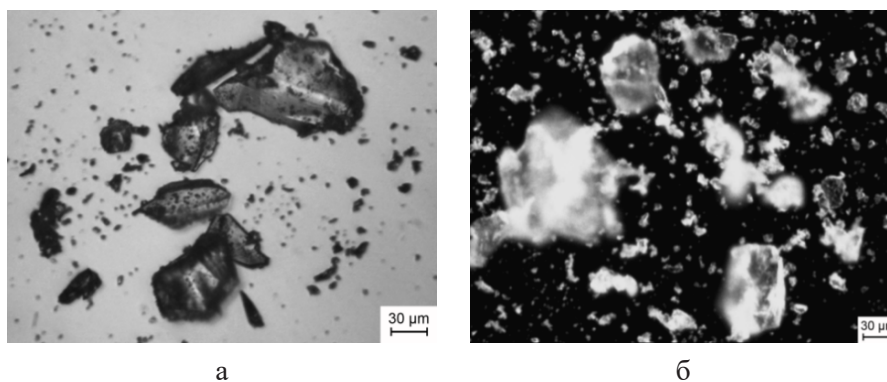


Рис. 1 – Мікрображення каоліну в світлому (а) та темному (б) полях
Fig. 1 – Images of kaolin in light (a) and dark (b) fields.

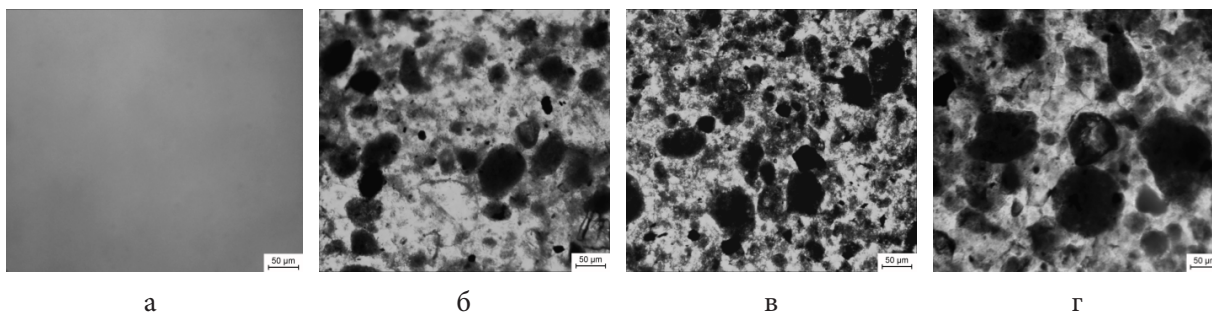


Рис. 2 – Мікрозображення зразків плівок ПУ-матриці (а) та ПУ-композитів зі вмістом каоліну 10 (б), 20 (в) та 40 мас. ч. (г)

Fig. 2 – Images of film samples of the PU matrix (a) and PU composites with a kaolin content of 10 (b), 20 (c), and 40 mass part (d).

На рис. 2 наведено мікрофотографії вихідної ПУ-матриці та ПУ-композитів.

Як видно (рис. 2а), для вихідної ПУ-матриці характерна однорідна структура. В ПУ-композитах (рис. 2б–г) частинки каоліну добре дисперговані в полімерній матриці, хоча й спостерігаємо агломерацію деяких частинок. При збільшенні вмісту каоліну частинки набувають більшої тенденції до агломерації та утворення кластерів, проте розподіл каоліну залишається достатньо рівномірним.

Для оцінки демпферної ефективності ПУ-композитів методом ДМА досліджено температурні залежності механічних втрат ($\tan\delta$). Відомо, що механічні втрати характеризують здатність полімерного матеріалу поглинати механічну енергію та перетворювати її в тепло при циклічному навантаженні [27]. Максимальні значення $\tan\delta$ полімери мають в області релаксацийного переходу, тобто поблизу температури склування (T_g), де швидкість (частота) координованого руху сегментів полімерного ланцюга має ту ж саму величину, що й швидкість (частота) механічної дії. Зазвичай вважають, що полімерні матеріали з механічними втрата-

ми на рівні показника $0,3$ ($\tan\delta \geq 0,3$) мають ефективну здатність до гасіння зовнішніх коливань. Однак для практичного застосування демпферний матеріал повинен мати не тільки високі значення $\tan\delta$, але й більш широкий діапазон температур, в якому він має ефективні вібропоглинальні властивості. Отже, ефективну демпферну здатність мають полімери, в яких є оптимальним поєднанням гнучкості молекулярного ланцюга та міжмолекулярної взаємодії, що забезпечує необхідне значення механічних втрат у визначеній області температур.

Температурні залежності $\tan\delta$ вихідної ПУ-матриці та композитів, що містять каолін, наведено на рис. 3. За параметрами релаксацийного максимуму для досліджених матеріалів визначено T_g , максимальну інтенсивність механічних втрат ($\tan\delta_{\max}$) та інтервал температур ефективного демпфування (ΔT) як область температур, в якій $\tan\delta \geq 0,3$ (табл. 2). Всі досліджені ПУ демонструють один релаксацийний перехід, що відповідає гнучкій (поліетерній) складовій. Для цього складу поліуретанів жорсткі домени утворюють дисперсну фазу, релаксацийний перехід якої зазвичай фіксують

доволі рідко. Порівняно з вихідною матрицею для наповнених ПУ-композитів релаксацийний максимум зсувається в бік низьких температур, і відповідні значення T_c є на 5–7 °С нижчими. Причиною зниження T_c для ПУ-композитів можуть бути структурні трансформації, що відбуваються через взаємодію наповнювача з матрицею. Відомо, що активні поверхні кристалів каоліну можуть легко взаємодіяти з полярними полімерами [13], і тому можна припустити, що присутні в наповнювачі гідроксильні групи утворюють у ПУ водневі зв'язки переважно з карбонільним киснем (C=O) уретанової групи. Це сприяє розшаруванню між гнучкими та жорсткими сегментами, що призводить до зростання рухливості гнучкої складової ПУ, і як наслідок зниження T_c .

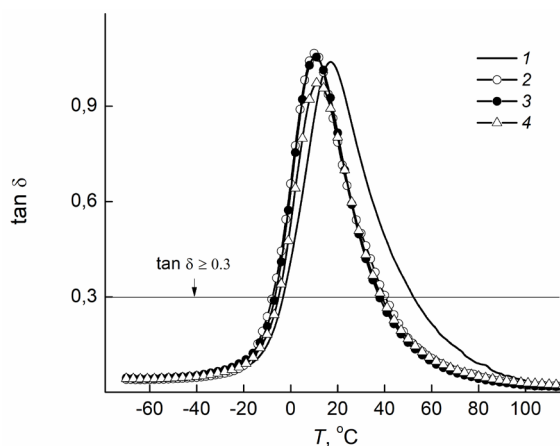


Рис. 3 – Температурні залежності $\tan \delta$ для ПУ-матриці (1) та ПУ-композитів зі вмістом каоліну 10 (2); 20 (3) та 40 мас.ч. (4)

Fig. 3 – Temperature dependence of $\tan \delta$ for PU matrix (1) and PU composites with kaolin content 10 (2); 20 (3) and 40 mass part (4)

Таблиця 2

ДМА-характеристики ПУ-матриці та композитів із різним вмістом каоліну

Table 2.

DMA characteristics of PU matrix and composites with different kaolin content.

Зразок	T_c , °С	$\tan \delta_{\max}$	Діапазон ефективного демпфування від T_1 до T_2 , (ΔT), °С	E' , МПа
ПУ	17	1,032	від -3 до 53, (56)	6,07
ПУ-10К	10	1,061	від -7 до 42, (49)	8,68
ПУ-20К	11	1,053	від -7 до 40, (47)	9,90
ПУ-40К	12	0,977	від -5 до 41, (46)	13,54

Також виявлено, що додавання каоліну в ПУ призводить до зменшення інтервалу ефективного демпфування та зсуву ΔT до менших температур (рис. 3, табл. 2). При

заміщенні частини ПУ-компонентів наповнювачем каоліном в кількості 40 мас.ч. спостерігаємо зменшення ΔT на 10 °С, і область ефективного демпфування поширю-

ється з -5 до 41 °С, що слід враховувати при використанні такого матеріалу за певних експлуатаційних умов.

Однак результати ДМА-досліджень показали, що ПУ-композити мають більш високі значення модуля пружності (E'). У табл. 2 наведено значення E' для ПУ-матриці та наповнених каоліном композитів. З рис. 4 видно, що спостерігається майже лінійна залежність зростання значень E' із підвищенням вмісту каоліну в ПУ-композиті.

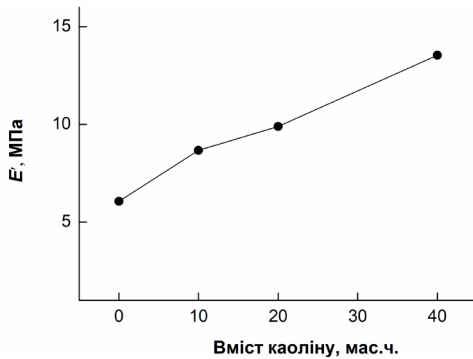


Рис. 4 – Залежність модуля пружності від вмісту каоліну в ПУ

Fig. 4 – Dependence of the storage modulus on the kaolin content in PU.

Таблиця 3

Механічні характеристики ПУ-матриці та композитів із різним вмістом каоліну

Table 3.

Mechanical characteristics of PU matrix and composites with different kaolin content.

Зразок	ПУ	ПУ-10К	ПУ-20К	ПУ-40К
σ , МПа	32,4	33,6	35,6	38,2
ϵ , %	527	304	247	186

Результати дослідження механічних властивостей ПУ-матриці та композитів, що вміщують каолін, подані в табл. 3, а на рис. 5

та рис. 6 відповідно наведено гістограми міцності при розриві σ та відносного подовження при розриві ϵ .

Показано, що за збільшенням вмісту наповнювача в ПУ спостерігаємо незначне зростання значення міцності при розриві (рис. 5) і суттєве зниження відносного подовження (рис. 6). Подібну тенденцію спостерігали й автори [25, 26]. Ймовірним механізмом посилення механічних показників за збільшенням вмісту метакаолінового наповнювача в лінійному ПУ з подовженим ланцюгом автори [26] вважають утворення водневих зв'язків між уретановими групами матриці та гідроксильними групами наповнювача, що може сприяти задовільній міжфазовій адгезії між наповнювачем і ПУ.

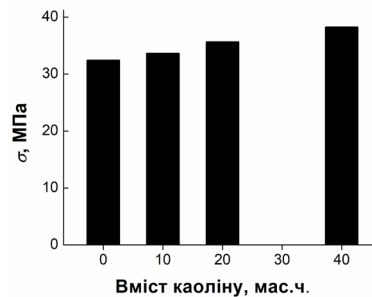


Рис. 5 – Залежність міцності при розриві від вмісту каоліну в ПУ

Fig. 5 – Dependence of tensile strength on the kaolin content in PU.

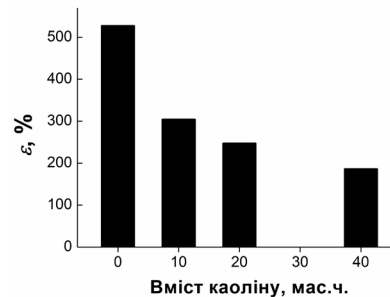


Рис. 6 – Залежність відносного подовження при розриві від вмісту каоліну в ПУ

Fig. 6 – Dependence of the relative elongation at break on the kaolin content in PU.

Температурні залежності кривих втрати ваги (ТГ) та диференційних кривих втрати ваги (ДТГ) наведено відповідно на рис. 7 та

рис. 8, показники процесу термоокиснювальної деструкції – в табл. 4.

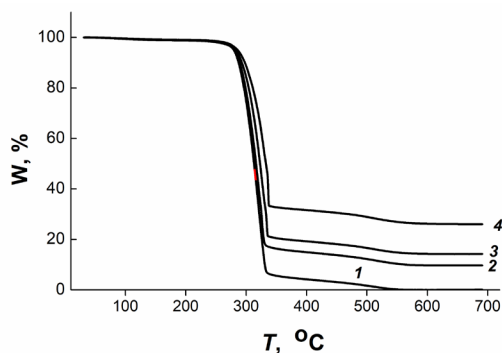


Рис. 7 – Криві ТГ для ПУ матриці (1) та ПУ-композитів зі вмістом каоліну 10 (2), 20 (3) та 40 мас.ч. (4)

Fig. 7 – TG curves for PU matrix (1) and PU composites with a kaolin content of 10 (2), 20 (3) and 40 mass part (4).



Рис. 8 – Криві ДТГ для вихідної ПУ-матриці (1) та ПУ-композитів зі вмістом каоліну 10 (2), 20 (3) та 40 мас.ч. (4)

Fig. 8 – DTG curves for PU matrix (1) and PU composites with a kaolin content of 10 (2), 20 (3) and 40 mass part (4).

Таблиця 4

Характеристики термоокиснювальної деструкції ПУ матриці та композитів із різним вмістом каоліну

Table 4.

Characteristics of thermo-oxidative destruction of PU matrix and composites with different kaolin content.

ПУ	$(T_{кінц} - T_{поч.})_{°C}$	$T_{max}^{°C}$	Втрата ваги за температур, %		Коксовий залишок, %
			300 °C	350 °C	
ПУ	338	320	25,21	94,37	0,05
ПУ-10К	338	324	21,43	83,63	9,40
ПУ-20К	339	330	15,73	79,48	16,24
ПУ-40К	341	333	11,31	67,24	28,10

Як видно з рис. 8, за додавання каоліну та підвищенням його вмісту зростають температурний інтервал стадії інтенсивного розкладання ($T_{кінц} - T_{поч}$) та температура

максимальної швидкості падіння ваги на стадії (T_{max}), що свідчить про покращення термостійкості ПУ композитів. При цьому температура початку окиснення для ПУ

і всіх розглянутих композитів практично збігаються ($T_{\text{поч}} = 270$ °С). Слід зауважити, що характер деструкції досліджених систем на стадії інтенсивного розкладу помітно змінюється за присутності наповнювача. На кривих ДТГ спостерігається розщеплення цієї стадії на дві – з максимальною швидкістю розкладу в інтервалі 318–327 °С та на більш високотемпературну в області 324–333 °С. Причому при збільшенні вмісту каоліну в композиті інтенсивність більш низькотемпературної стадії спадає, а високотемпературної стадії – зростає. Таке розщеплення можна пов'язати з формуванням у ПУ-матриці областей, які безпосередньо взаємодіють із поверхнею каоліну, і таких, що не мають взаємодії з наповнювачем. З табл. 4 також видно, що зі збільшенням вмісту каоліну знижується втрата ваги зразка композиту за температур 300 та 350 °С. Коксовий залишок відповідає концентрації наповнювача (мас.%).

ВИСНОВКИ. Методом *insitu* синтезовано поліуретанові композити, в яких як наповнювач використано природний мінерал каолін. Вміст каоліну в композитах складав від 10 до 40 масових частин. Наповнення ПУ-матриці каоліном значно здешевлює полімерний матеріал і за вмістом 40 мас.ч. каоліну його собівартість знижується майже на 30 відсотків. За результатами морфологічних досліджень кристалічний порошок каоліну являє собою частинки у вигляді агломерованих шаруватих пластинок неправильної форми розмірами від 1 до ~120 мкм, які в поліуретановій матриці рівномірно диспергуються, але за збільшення концентрації наповнювача мають тенденцію до агломерації. Досліджено в'язкопружні, механічні та термічні властиво-

сті поліуретанових композитів і за результатами динамічних механічних досліджень оцінено їхню демпферну ефективність. Виявлено, що наявність наповнювача призводить до незначного зменшення температурної області ефективного демпфування ПУ-композитів. Проте наповнення ПУ каоліном збільшує термостійкість та покращує механічні характеристики, що може сприяти розширенню функціональних властивостей ПУ-композитів.



Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Наукові засади створення функціональних полімерних систем для сучасних технологій», державний реєстраційний номер: 0122U000435.

EFFECT OF FILLING A POLYURETHANE MATRIX WITH KAOLIN ON DAMPING EFFICIENCY, MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES.

N.V. Babkina, O.I. Antonenko,
L.O. Vorontsova, L.F. Kosyanchuk,
N.V. Kozak, O.O. Brovko*

*Institute of Macromolecular Chemistry NAS of
Ukraine,
48 Kharkivske shose, 02160 Kyiv, Ukraine
E-mail: nabab1906@gmail.com

One of the ways to reduce the cost of a polymer material is to replace the weight part of its composition with a cheaper natural filler. In this work, the objects of study are polyurethane composites synthesized by the *insitu* method,

containing the mineral filler kaolin from 10 to 40 mass parts. Filling with kaolin significantly lowers the price of polyurethane material, and its cost is reduced by almost 30 percent when the content of the filler is 40 mass parts. Morphological studies have shown that kaolin particles are uniformly dispersed in the polyurethane matrix, but there is a tendency for the agglomeration as the filler concentration increases. Viscoelastic, mechanical, and thermal properties of polyurethane composites were studied. The damping efficiency of polyurethane materials was estimated from the results of dynamic mechanical analysis. It is found that the filler additions slightly decrease the effective damping temperature range of polyurethane composites, but their heat resistance and mechanical properties improve. The method of thermogravimetric analysis was shown the presence of kaolin significantly changes the character of thermo-oxidative destruction of composites. The temperature interval of the intensive decomposition stage increases for filled systems and the temperature of the maximum rate of weight loss at the decomposition stage (T_{\max}) increases with increasing kaolin content. According to the results of mechanical studies, an increase in the kaolin content in polyurethanes leads to an increase in the storage modulus (E') and a significant decrease in the relative elongation (ϵ). Thus, filling with kaolin significantly reduces the cost of polyurethane composites and contributes to their expansion of functional properties due to increased heat resistance and improved mechanical characteristics.

Keywords: polyurethane composites, kaolin, damping efficiency, mechanical properties, heat resistance.

ЛІТЕРАТУРА

1. Sonnenchein M.F. Polyurethanes: Science, technology, markets, and trends. New York: John Wiley and Sons, 2014. 432 p. ISBN-10: 1118737830.
2. Engels H.-W., Pirkel H.-G., Albers R., Albach R. W., Krause J., Hoffmann A., Casselmann H., Dormish J. Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges. *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2013. **52**(36). P. 9422–9441. <https://doi.org/10.1002/anie.201302766>
3. Somarathna H.M.C.C., Raman S.N., Mohotiti D., Mutalib A.A., Badri K.H. The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: A state-of-the-art review. *Construction and Building Materials.* 2018. **190**. P. 995–1014. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.166>
4. Lipatov Yu. S., Kercha Yu. Yu., Sergeeva L.M. Структура и свойства полиуретанов. К.: Nauk dumka, 1970. 280 p. (*in Russian*).
5. Chen S., Wang Q., Wang T. Preparation, tensile, damping and thermal properties of polyurethanes based on various structural polymer polyols: effects of composition and isocyanate index. *Journal of Polymer Research.* 2012. **19**(11). P. 1–7. DOI: 10.1007/s10965-012-9994-2
6. Chen H., Zhou H.J., Liu D.J., Li Y.T. The Effect of Polyester Structures on the Damping Property of Polyurethane Elastomers. *Adv. Mat. Res.* 2012. **581–582**. P. 710–714. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.581-582.710>.
7. Nakamura M., Aoki Y., Enna G., Oguro K., Wada H. Polyurethane damping material. *J. Elastomers and Plastics.* 2015. **47**(6). P. 515–522. <https://doi.org/10.1177/0095244314526739>
8. Beniah G., Liu K., Heath W.H., Miller M.D., Scheidt K.A., Torkelson J.M. Novel thermoplastic polyhydroxyurethane elastomers as ef-

- fective damping materials over broad temperature ranges. *European Polymer Journal*. 2016. **84**. P. 770–783.
DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.05.031
9. Feng Z., Jianjun G., Xin D., Ligang C. Study on Inorganic Modification of Damping Capacity of Polyurethane Materials for Building. *MATEC Web of Conferences*. 2018. **175**: art. 01016.
<https://doi.org/10.1051/matecconf/201817501016>
 10. Feng Y., Zhou H., Zhang X., Li Y., Li Y. Preparation and characterization of polyurethane damping materials derived from mixed-base-prepolymers containing numerous side methyls. *e-Polymers*. 2015. **15**(5). P. 323–327.
<https://doi.org/10.1515/epoly-2015-0097>
 11. Babkina N.V., Antonenko O.I., Kosianchuk L.F., Brovko O.O. Dempferna efektyvnist dvosharovykh poliuretanykh kompozytiv. *Polym. J.* 2021. **43**(1). P. 12–18.
DOI 10.15407/polymerj.43.01.012
 12. Babkina N., Antonenko O., Kosyanchuk L., Vorontsova L., Babich O., Brovko O. Effect of polyurethane material design on damping ability. *Polymers for Advanced Technologies*. 2023. **34**(11). P. 3426–3437.
<https://doi.org/10.1002/pat.6156>
 13. Katz H.S., Milewski J.V. (Eds.) Handbook of fillers and fillers for cements for plastics. New York: Van Nostrand Reinhold, 1978. 652 p.
 14. Murray H.H. Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays. *Developments in Clay Science*, 2. Amsterdam: Elsevier, 2007. 180 p.
ISBN-10: 0-444-51701-4.
 15. Anam A., Gamit N., Prajapati V., Dholakiya B.Z. An overview of kaolin and its potential application in thermosetting polymers. *Materials Today Communications*. 2023. **36**: 106827.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106827>
 16. Wu W., Tian L. Formulation and morphology of kaolin-filled rubber composites. *Applied Clay Science*. 2013. **80–81**. P. 93–97.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.06.025>
 17. Sheikh S.H., Yin X., Ansarifard A., Yendal K. The potential of kaolin as a reinforcing filler for rubber composites with new sulfur cure systems. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2017. **36**(16). P. 1–14.
<https://doi.org/10.1177/0731684417712070>
 18. Ahmed N.M., El-Sabbagh S.H. The Influence of Kaolin and Calcined Kaolin on SBR Composite Properties. *Polymer composites*. 2014. **35**(3). P. 570–580.
<https://doi.org/10.1002/pc.22697>
 19. Mohammed J.H. Tensile and Compressive Properties of Kaolin Reinforced Epoxy. *Al-Khwarizmi Engineering Journal*. 2015. **11**(3): 96–101.
 20. Jang K.-S. Mineral filler effect on the mechanics and flame retardancy of polycarbonate composites: talc and kaolin. *e-Polymers*. 2016. **16**(5): 379–386.
<https://doi.org/10.1515/epoly-2016-0103>
 21. Mustafa S.N. Effect of kaolin on the mechanical properties of polypropylene/polyethylene composite material. *Diyala Journal of Engineering Sciences*. 2012. **5**(2). P. 162–178.
<https://doi.org/10.24237/djes.2012.05212>
 22. Salmah H., Ruzaidi C.M., Supri A.G. Compatibilisation of Polypropylene/Ethylene Propylene Diene Terpolymer/Kaolin Composites: The Effect of Maleic Anhydride-Grafted-Polypropylene. *Journal of Physical Science*. 2009. **20**(1). P. 99–107.
<https://doi.org/10.24237/djes.2012.05212>
 23. Thongsoon D., Abeykoon C., Vera-Marun I.J., Potluri P., Polrut W., Boonliang B. Comparison of Mechanical Properties of Carbon Fibre and Kaolin Reinforced Polypropylene Composites. *Proceedings of the 7th World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering (MCM'21)*. 2021. Virtual Conference, Paper No. MMME 301.
<https://doi.org/10.11159/mmme21.301>
 24. Rama M.S., Swaminathan S. Influence of Structure of Organic Modifiers and Polyurethane

- on the Clay Dispersion in Nanocomposites via In Situ Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. **118**(3). P. 1774–1786. <https://doi.org/10.1002/app.32500>
25. Shahzamani M., Rezaeian I., Loghmani M.S., Zahedi P., Rezaeian A. Effects of BaSO₄, CaCO₃, kaolin and quartz fillers on mechanical, chemical and morphological properties of cast polyurethane. *Plastics, Rubber and Composites*. 2012, **41**(6) P. 263–269. <https://doi.org/10.1179/1743289811Y.0000000035>
 26. Roopa S., Siddaramaiah. Effect of Meta Kaolin Filler on the Physico-mechanical Properties and Chemical Resistance of Chain Extended Polyurethane. *Journal of Reinforced plastics and composites*. 2007. **26**(7). P. 681–686. <https://doi.org/10.1177/0731684407075578>
 27. Nielson L.E. Mechanical Properties of Polymer and Composites. New York: Marcel Dekker-Int., 1974. 255 p. ISBN-10: 0824761837.
 4. Lipatov Yu. S., Kercha Yu. Yu., Sergeeva L.M. *Struktura isvojtva poliuretanov*. K.: Nauk. dumka, 1970. 280 p. (*in Russian*).
 5. Chen S., Wang Q., Wang T. Preparation, tensile, damping and thermal properties of polyurethanes based on various structural polymer polyols: effects of composition and isocyanate index. *Journal of Polymer Research*. 2012. **19**(11): 1–7. DOI: 10.1007/s10965-012-9994-2
 6. Chen H., Zhou H.J., Liu D.J., Li Y.T. The Effect of Polyester Structures on the Damping Property of Polyurethane Elastomers. *Adv. Mat. Res.* 2012. **581–582**: 710–714. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.581-582.710>
 7. Nakamura M., Aoki Y., Enna G., Oguro K., Wada H. Polyurethane damping material. *J. Elastomers and Plastics*. 2015. **47**(6): 515–522. <https://doi.org/10.1177/0095244314526739>
 8. Beniah G., Liu K., Heath W.H., Miller M.D., Scheidt K.A., Torkelson J.M. Novel thermo-plastic polyhydroxyurethane elastomers as effective damping materials over broad temperature ranges. *European Polymer Journal*. 2016. **84**: 770–783. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.05.031
 9. Feng Z., Jianjun G., Xin D., Ligang C. Study on Inorganic Modification of Damping Capacity of Polyurethane Materials for Building. *MATEC Web of Conferences*. 2018. **175**: art. 01016. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201817501016>
 10. Feng Y., Zhou H., Zhang X., Li Y., Li Y. Preparation and characterization of polyurethane damping materials derived from mixed-base-prepolymers containing numerous side methyls. *e-Polymers*. 2015. **15**(5): 323–327. <https://doi.org/10.1515/epoly-2015-0097>
 11. Babkina N.V., Antonenko O.I., Kosianchuk L.F., Brovko O.O. Dempferna efektyvnist dvo-sharovykh poliuretanovykh kompozytiv. *Polym. J.* 2021. **43**(1): 12–18. DOI 10.15407/polymerj.43.01.012

REFERENCES

1. Sonnenchein M.F. Polyurethanes: Science, technology, markets, and trends. New York: John Wiley and Sons, 2014. 432 p. ISBN-10: 1118737830.
2. Engels H.-W., Pirkl H.-G., Albers R., Albach R.W., Krause J., Hoffmann A., Casselmann H., Dormish J. Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges. *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2013. **52**(36): 9422–9441. <https://doi.org/10.1002/anie.201302766>
3. Somarathna H.M.C.C., Raman S.N., Mohotti D., Mutalib A.A., Badri K.H. The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: A state-of-the-art review. *Construction and Building Materials*. 2018. **190**: 995–1014. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.166>

12. Babkina N., Antonenko O., Kosyanchuk L., Vorontsova L., Babich O., Brovko O. Effect of polyurethane material design on damping ability. *Polymers for Advanced Technologies*. 2023. **34**(11): 3426–3437. <https://doi.org/10.1002/pat.6156>
13. Katz H.S., Milewski J.V. (Eds.) Handbook of fillers and reinforcements for plastics. New York: Van Nostrand Reinhold. 1978. 652 p.
14. Murray H.H. Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays. *Developments in Clay Science*. 2. Amsterdam: Elsevier. 2007. 180 p. ISBN-10: 0-444-51701-4.
15. Anam A., Gamit N., Prajapati V., Dholakiya B.Z. An overview of kaolin and its potential application in thermosetting polymers. *Materials Today Communications*. 2023. **36**: 106827. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106827>
16. Wu W., Tian L. Formulation and morphology of kaolin-filled rubber composites. *Applied Clay Science*. 2013. **80–81**: 93–97. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.06.025>
17. Sheikh S.H., Yin X., Ansarifar A., Yendal K. The potential of kaolin as a reinforcing filler for rubber composites with new sulfur cure systems. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2017. **36**(16): 1–14. <https://doi.org/10.1177/0731684417712070>
18. Ahmed N.M., El-Sabbagh S.H. The Influence of Kaolin and Calcined Kaolin on SBR Composite Properties. *Polymer composites*. 2014. **35**(3): 570–580. <https://doi.org/10.1002/pc.22697>
19. Mohammed J.H. Tensile and Compressive Properties of Kaolin Reinforced Epoxy. *Al-Khwarizmi Engineering Journal*. 2015. **11**(3): 96–101.
20. Jang K.-S. Mineral filler effect on the mechanics and flame retardancy of polycarbonate composites: talc and kaolin. *e-Polymers*. 2016. **16**(5): 379–386. <https://doi.org/10.1515/epoly-2016-0103>
21. Mustafa S.N. Effect of kaolin on the mechanical properties of polypropylene/polyethylene composite material. *Diyala Journal of Engineering Sciences*. 2012. **5**(2): 162–178. <https://doi.org/10.24237/djes.2012.05212>
22. Salmah H., Ruzaidi C.M., Supri A.G. Compatibilisation of Polypropylene/Ethylene Propylene Diene Terpolymer/Kaolin Composites: The Effect of Maleic Anhydride-Grafted-Polypropylene. *Journal of Physical Science*. 2009. **20**(1): 99–107. <https://doi.org/10.24237/djes.2012.05212>
23. Thongsoon D., Abeykoon C., Vera-Marun I.J., Potluri P., Polrut W., Boonliang B. Comparison of Mechanical Properties of Carbon Fibre and Kaolin Reinforced Polypropylene Composites. *Proceedings of the 7th World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering (MCM'21)*. 2021. Virtual Conference, Paper No. MMME 301. <https://doi.org/10.11159/mmme21.301>
24. Rama M.S., Swaminathan S. Influence of Structure of Organic Modifiers and Polyurethane on the Clay Dispersion in Nanocomposites via In Situ Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. **118**(3): 1774–1786. <https://doi.org/10.1002/app.32500>
25. Shahzamani M., Rezaeian I., Loghmani M.S., Zahedi P., Rezaeian A. Effects of BaSO₄, CaCO₃, kaolin and quartz fillers on mechanical, chemical and morphological properties of cast polyurethane. *Plastics, Rubber and Composites*. 2012. **41**(6): 263–269. <https://doi.org/10.1179/1743289811Y.0000000035>
26. Roopa S., Siddaramaiah. Effect of Meta Kaolin Filler on the Physico-mechanical Properties and Chemical Resistance of Chain Extended Polyurethane. *Journal of Reinforced plastics and composites*. 2007. **26**(7): 681–686. <https://doi.org/10.1177/0731684407075578>
27. Nielson L.E. Mechanical Properties of Polymer and Composites. New York: Marcel Dekker Int., 1974. 255 p. ISBN-10: 0824761837.

Стаття надійшла 26.09.2023.

ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТНИЙ КОМПЛЕКС АЛЬГІНАТУ НАТРІЮ З ПОЛІЕТИЛЕНІМІНОМ ТА КОМПЛЕКСОМ ВКЛЮЧЕННЯ СУЛЬФОБУТИЛОВОГО ЕТЕРУ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНУ – ДЕКСАМЕТАЗОН

Л. В. Кобріна, С. І. Синельников, В. В. Бойко, **В. І. Штомпель**, С. В. Рябов

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе 48, Київ 02155, Україна,
e-mail: kobrina.larisa@gmail.com

Із водних розчинів сформовано поліелектролітний комплекс (ПЕК) альгінату натрію з поліетиленіміном, наповнений (5 мас.%) комплексом включення (КВ) сульфобутилового етеру β -циклодекстрину з дексаметазоном. Дексаметазон (ДМ) – це медичний і ветеринарний препарат, синтетичний глюкокортикостероїд, який чинить проти-запальну та імунодепресивну дію і який використовують у терапії багатьох захворювань. Шляхом аналізу рентгенівських дифрактограм досліджено структуру отриманих композицій і доведено існування взаємодії між ПЕК і КВ за рахунок як кулонівських сил між іонними групами самого ПЕК, так і водневих зв'язків між протонодонорними і протоноакцепторними полярними групами ПЕК і КВ, що підтверджують результати піролітичної мас-спектрометрії та диференціальної сканувальної калориметрії. На користь зроблених висновків свідчить і зниження ступеня набухання ПЕК. Випробування одержаних плівкових зразків ПЕК на вивільнення лікарського препарату методом УФ-спектроскопії показало, що кінетика процесу є нелінійною і частково залежить від середовища вивільнення, отже, їх можна розглядати як потенційний матеріал для створення полімерних матриць із пролонгованою терапевтичною дією.

Ключові слова: поліелектролітний комплекс, комплекс включення, натрієва сіль сульфобутилового етеру β -циклодекстрину, дексаметазон, полімерна матриця, пролонгована терапевтична дія.

ВСТУП. Полімерні матеріали, такі як поліелектролітні комплекси (ПЕК), полімерні матриці, комплекси включення супрамолекулярних сполук з органічними речовинами останнім часом широко використовують у фармацевтичній галузі та в медичній практиці як системи з контрольованим вивільненням лікарських речовин (drug-

delivery systems), засоби адресного доставлення лікарських препаратів і ліків із високою терапевтичною активністю, системи для інкапсулювання біологічних речовин, антибактеріальні плівки для тимчасового захисту і терапії зовнішніх ушкоджень шкіри, покриття для загоювання ран, субстрати для генної терапії тощо [1–5]. Як основу

в цих матеріалах зазвичай використовують природні полімери, зокрема полісахариди, наприклад, альгінові кислоти, хітозан, циклодекстрини і т. п. [6–9]. Альгінові кислоти та їхні солі (альгінати) мають високу водоутримувальну здатність, вони нетоксичні і біодеградабельні, є природними поліаніонами. Їх використовують у синтезі ПЕК. З іншого боку, для створення систем доставки лікарських препаратів альгінати можна застосовувати як полімерні матриці разом із циклодекстринами, зокрема з β -циклодекстрином та його похідними [10,11]. Спроможність циклодекстринів утворювати комплекси включення з різними органічними субстратами дає змогу значно підвищити розчинність лікарських препаратів і пролонгацію їхньої терапевтичної дії. Тому перспективною є комбінація таких різних за своєю природою компонентів, як ПЕК на основі альгінату натрію й комплекс включення циклодекстрину з лікарською речовиною, що може дати цікавий синергійний ефект при вивільненні препарату з цієї полімерної системи.

Отже, метою цієї роботи є дослідження полімерного матеріалу, одержаного комбінацією поліелектролітного комплексу альгінату натрію та поліетиленіміну з комп-

лексом включення сульфобутилового етеру β -циклодекстрину з дексаметазоном.

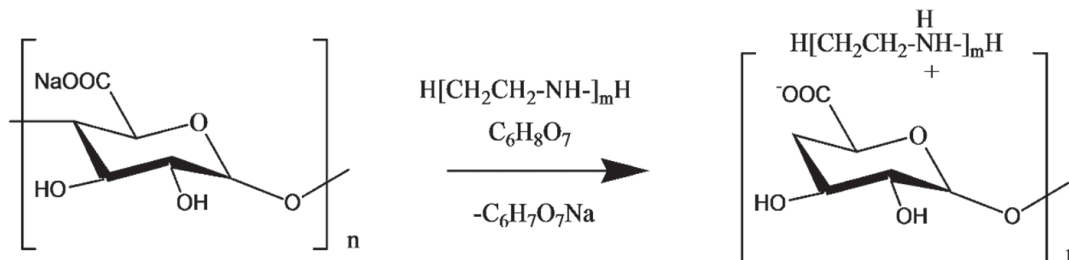
ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для одержання поліелектролітного комплексу використовували:

– альгінат натрію (АН), ММ (мономерного фрагмента $C_6H_7O_6Na$) 198; реактив фірми Aldrich;

– поліетиленімін (ПЕІ) – синтетичний полімер виробництва фірми Aldrich, $M_n = 10000$;

– лимонну кислоту (ЛК) формули $C_6H_8O_7$, ММ 192 від ТОВ «Хімлаборреактив».

Синтез ПЕК (зразок 1) проводили за такою методикою: готували 2 % (тут і далі скрізь мас.%) водні розчини компонентів АН, ПЕІ, ЛК. До 4 г розчину АН додавали 0,22 г розчину ПЕІ (співвідношення 1:0.25 г/екв) і перемішували 5 хв за кімнатної температури. Потім додавали 0,32 г розчину ЛК і перемішували ще 5 хв за кімнатної температури. Експериментальні зразки плівок готували методом поливу: формувальний розчин наносили на поліпропіленову поверхню й сушили плівку за кімнатної температури до сталої ваги. Схему синтезу ПЕК наведено на рис. 1.



Альгінат натрію ПЕІ + лимонна кислота ПЕК

Рис. 1. Схема синтезу ПЕК
Fig. 1. Scheme of PEK synthesis.

Натрієву сіль сульфобутилового етеру β -циклодекстину (СБ- β -ЦД) фірми CycloLab Ltd., ступінь заміщення DS = 6,5 (рис. 2) використовували без додаткового очищення.

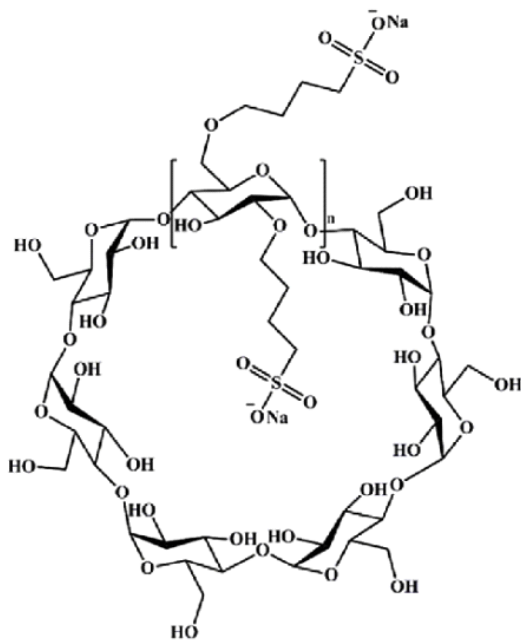


Рис. 2. Структурна формула СБ- β -ЦД
Fig. 2. Structural formula of SB- β -CD.

Дексаметазон (ДМ) ($C_{22}H_{29}FO_5$; 9-фторо-11,17-дигідрокси-17-(2-гідроксиацетил)-10,13,16-триметил-6,7,8,11,12,14,15,16-октагідроциклопента-[а]фенантрен-3-ОН) (рис. 3) – це медичний і ветеринарний лікарський засіб, синтетичний глюкокортикостероїд (аналог преднізолону), чинить протизапальну та імунодепресивну дію, його використовують у терапії багатьох захворювань.

Дексаметазон – це речовина, нерозчинна у воді, солюбілізацію якої можна підвищити, одержавши комплекс включення з похідним β -циклодекстину.

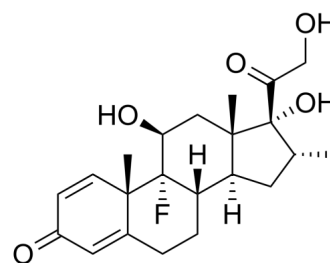


Рис. 3. Структурна формула дексаметазону
Fig. 3. Structural formula of dexamethasone.

Комплекс включення (КВ) СБ- β -ЦД із ДМ (зразок 2) одержували шляхом змішування компонентів у водному середовищі у співвідношенні компонентів 1:1 упродовж 24 год за кімнатної температури. Отриманий розчин фільтрували і сушили за 60°C до сталої ваги.

Комбінацію ПЕК із КВ (зразок 3) одержували шляхом введення комплексу включення в ПЕК під час синтезу. Вміст КВ у ПЕК становив 5 мас. %.

Обладнання. ПЕК, КВ та їхню комбінацію досліджували за допомогою таких методів:

- дифракції рентгенівських променів (XRD) із використанням рентгенівського дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Японія), дослідження проводили в CuK_{α} випромінюванні;

- піролітичної мас-спектрометрії (ПМС) на мас-спектрометрі MX-1321, який забезпечує визначення компонентів газових сумішей у діапазоні масових чисел 1–4000. Зразки нагрівали до 400 °C із програмованою швидкістю нагрівання (6±1) °C/хв. Точність визначення температури зразка (±1) °C; дослідження проводили за методикою, наведеною в роботі [12]:

- диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) на диференціальному сканувальному калориметрі TA Instruments DSC

Q2000 (США). Аналіз проводили в температурному інтервалі 20–200 °С при нагріванні зі швидкістю 10 °С/хв ;

– набухання зразків вивчали за методикою: 0,1 г полімеру заливали надлишком дистильованої води, витримували 24 год, потім вимірювали масу гелю. Ступінь набухання(α) обчислювали за формулою:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%,$$

де m_0 і m – маса полімеру вихідна й після набухання у воді відповідно;

– УФ-спектроскопії на спектрофотометрі Shimadzu UV-2401 PC (Японія) у діапазоні частот 190–800 нм.

За даними методу дифракції рентгенівських променів альгінат натрію має аморфно-кристалічну структуру з відносним рівнем кристалічності $X_{cr} \approx 20,4\%$, а у ПЕІ аморфна структура. Синтезований на їхній основі ПЕК також має аморфно-кристалічну структуру, в якій домінує структура АН із $X_{cr} \approx 7,0\%$. Аморфно-кристалічною структурою характеризуються як СБ- β -ЦД ($X_{cr} \approx 42\%$), так і комплекс включення з дексаметазоном. Розмір кристалітів у структурі СБ- β -ЦД (за рівнянням Шеррера) близько 2,3 нм.

Порівняння рентгенівських дифрактограм вихідного ПЕК і ПЕК+КВ (рис. 4) вказує на відмінності в їхній структурі. На дифрактограмі комбінації ПЕК+КВ чіткішою стала вершина дифракційного максимуму при $2\theta_m \approx 21,6^\circ$, також фіксується малоінтенсивний дифракційний максимум при $2\theta_m \approx 37,8^\circ$. Виявлені відмінності рентгенівських дифрактограм досліджуваних зразків можуть бути свідченням існування взаємодії між ПЕК і КВ за рахунок як кулонівських сил між іонними групами самого

ПЕК, так і водневих зв'язків між протонодонорними і протоноакцепторними полярними групами ПЕК і КВ.

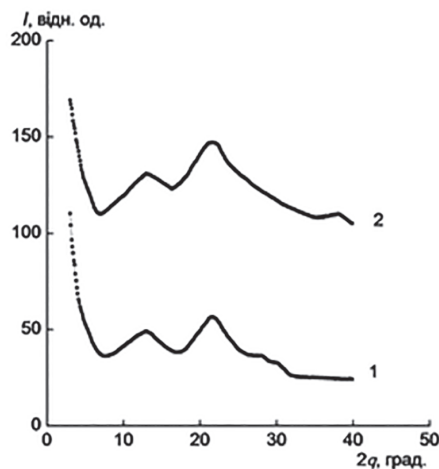


Рис. 4. Рентгенівські дифрактограми ПЕК(1) і ПЕК+КВ (2)

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of PEK (1) and PEK+KV (2).

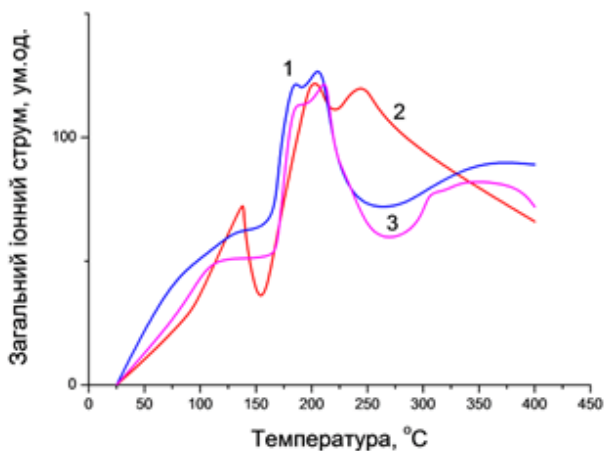


Рис. 5. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції ПЕК (1); КВ (2); комбінації ПЕК+КВ (3)

Fig. 5. Temperature dependence of the total ion current of the release of volatile products of thermal decomposition of PEK (1); KV (2); the combination of PEK+KV (3).

Відмінності у структурній організації ПЕК та його комбінації з КВ встановлено також методом ПМС.

На рис. 5 наведено криві температурної залежності загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції об'єктів дослідження (термограми), а в таблиці – загальні показники термодеструкції за відповідної температури.

Як видно з термограми ПЕК (рис. 5, крива 1), перший етап терморозкладання поліелектролітного комплексу відбувається в інтервалі температур 150–250°C із максимумом за температури 210 °C з утворенням 59 од. іонних фрагментів із показником загального іонного струму 131 ум. од. (таблиця). Найбільш інтенсивні піки в мас-спектрі ПЕК за цієї температури спостерігаємо для ІФ з $m/z = 44$ (CHCH_2OH ,

CO_2 , CH_3CHO , $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}$); 18 (H_2O , NH_4^+); 17 (OH , NH_3); 43 (C_3H_7 , $\text{CH}_2\text{CHOC}_2\text{H}_5\text{N}$); 28 (CO , C_2H_4 , N_2 , CH_2N); 29 (C_2H_5 , CHO , N_2H) та інші. В діапазоні температур 250–300 °C показник загального іонного струму майже не змінюється, залишаючись у межах 75 ± 3 ум. од. Далі цей показник поступово зростає і за температури 350 °C досягає величини 91 ум.од. При цьому кількість іонних фрагментів, що реєструються в мас-спектрі за цієї температури, становить 94 од. Тобто відбувається другий етап термодеструкції ПЕК.

Термограма комплексу включення СБ- β -ЦД із дексаметазоном (рис. 5, крива 2) налічує три максимуми: за температури 140 °C ($J = 61$ ум. од., $K = 15$ од.), 200 °C ($J = 122$ ум. од., $K = 76$ од.) та 250 °C ($J = 120$ ум. од., $K = 71$ од.) (таблиця).

Таблиця. Температура розкладання, загальний іонний струм та кількість іонних фрагментів при піролізі об'єктів дослідження
Table. Decomposition temperature, total ion current and amount of ionic fragments upon pyrolysis of the research objects.

Температура, °C	Показники	Об'єкти дослідження		
		Зразок 1 (ПЕК)	Зразок 2 (КВ)	Зразок 3 (ПЕК + КВ)
100	Загальний іонний струм, ум. од.	51	36	44
	Кількість іонних фрагментів, од.	10	12	11
140	Загальний іонний струм, ум. од.	–	61	–
	Кількість іонних фрагментів, од.	–	15	–
200	Загальний іонний струм, ум. од.	–	122	–
	Кількість іонних фрагментів, од.	–	76	–

Температура, °С	Показники	Об'єкти дослідження		
		Зразок 1 (ПЕК)	Зразок 2 (КВ)	Зразок 3 (ПЕК + КВ)
210	Загальний іонний струм, ум. од.	131	–	–
	Кількість іонних фрагментів, од.	59		
214	Загальний іонний струм, ум. од.	–	–	122
	Кількість іонних фрагментів, од.			44
250	Загальний іонний струм, ум. од.	–	120	–
	Кількість іонних фрагментів, од.		71	
320	Загальний іонний струм, ум. од.	–	–	78
	Кількість іонних фрагментів, од.			79
350	Загальний іонний струм, ум. од.	91	–	–
	Кількість іонних фрагментів, од.	94		

У мас-спектрі (крива 2) КВ за цих значень температури реєструють леткі компоненти, характерні для β -ЦД та інших його похідних [11], а саме іонні фрагменти з $m/z = 17$ (OH^-); 18 (H_2O); 31 (CH_2OH); 44 (CH_3CHO , CH_2CHOH); 45 (CH_3CHOH); 60 ($\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$); 73 ($\text{HOCCCH}_2\text{CHOH}$). Крім цього він фіксує іонні фрагменти, що утворюються при руйнуванні сульфобутилової групи СБ- β -ЦД: $m/z = 27$ (C_2H_3); 28 (C_2H_4); 29 (C_2H_5); 39 (C_3H_3); 41 (C_3H_5); 42 (C_3H_6); 43 (C_3H_7); 44 (C_3H_8); 54 (C_4H_6); 55 (C_4H_7); 57 (C_4H_9); 69 ($\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$); 70 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$); 71 ($\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$) та ін. Також за температури

200 °С та 250 °С у мас-спектрі комплексу реєструються леткі компоненти з $m/z = 19$ та 37, які можна ідентифікувати як іони Флуору у складі молекули дексаметазону.

Термограма зразка 3(ПЕК+КВ) характеризується відсутністю екстремального піку в діапазоні 100–160 °С, який спостерігаємо на термограмі КВ, і подібна до термограми вихідного ПЕК, але з меншими показниками загального іонного струму (рис. 5, крива 3). Загалом як показник ЗІС, так і кількість іонних фрагментів у мас-спектрах цього зразка менші, ніж у вихідних компонентів (таблиця). Відмінністю мас-спектра

зразка 3 є відсутність іонних фрагментів Флуору ($m/z = 19$ та 37). Тобто комбінація ПЕК із КВ є більш термостабільною, ніж окремі ПЕК та комплекс включення. Це, вочевидь, пов'язано з утворенням більшої кількості міжмолекулярних зв'язків у зразку 3, що добре корелює з результатами рентгеноструктурного аналізу.

Для з'ясування механізму взаємодії ПЕК із комплексом включення зразки піддавали циклічному нагріванню в ході калориметричного дослідження.

На рис. 6 наведено термограму нагрівання вихідного СБ- β -ЦД. Для зазначеної речовини характерна аморфно-кристалічна структура, тому на кривій нагрівання зразка фіксують ендопік за 63°C .

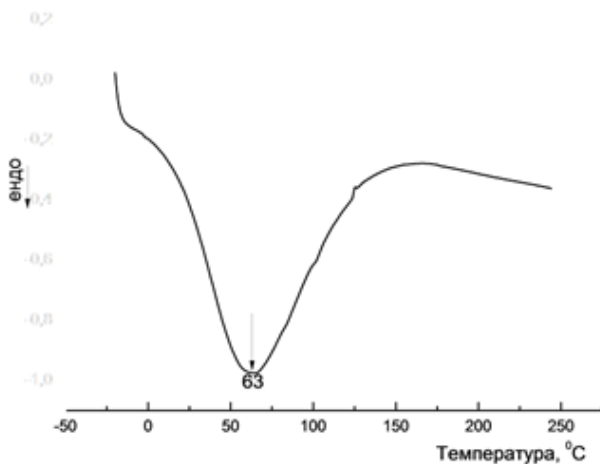


Рис. 6. Термограма нагрівання зразка СБ- β -ЦД
Fig. 6. Heating thermogram of the SB- β -CD sample.

Коли молекула-«гість» (дексаметазон) розміщується в порожнині СБ- β -ЦД, то її теплофізичні характеристики змінюються і на термограмі нагрівання КВ пік плавлення (ендопік) дексаметазону не проявляється (рис.7 крива 2).

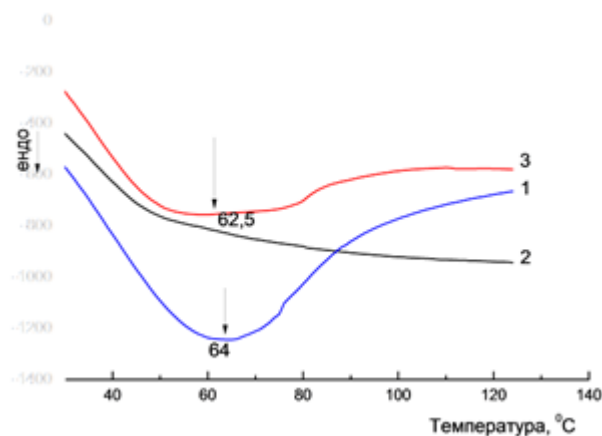


Рис. 7. Термограми нагрівання зразків АН (1); КВ (2); ПЕК+КВ (3)

Fig. 7. Heating thermograms of the samples of AN (1); KV (2); PEEK+KV (3).

На термограмі нагрівання вихідного альгінату натрію реєструють ендотермічний пік плавлення за 64°C (рис. 7, крива 1). Своєю чергою, на термограмі зразка 3 (ПЕК+КВ) ендопік, пов'язаний з плавленням АН, зменшується, розширюється і трохи зміщується в низькотемпературну область (62°C). Можливо, це пов'язано з тим, що в зразках ПЕК функціональні групи альгінату натрію перебувають як у «зшитому стані» (з групами ПЕІ), так і частково у вільному, отже, наявні зони гетерогенності в об'ємі ПЕК.

Аналіз результатів калориметричних досліджень також є свідченням, що введення КВ у ПЕК спричинює реалізацію різних типів зв'язування: крім електростатичної взаємодії між карбоксильними групами АН та аміногрупами ПЕІ утворюються також і водневі зв'язки, до того ж відбуваються певні міжмолекулярні взаємодії між групами ПЕК та КВ, що підтверджується також і зниженням ступеня набухання зразка 3 у

воді порівняно зі зразком 1 на 6600 % (для ПЕК $\alpha = 11500$ %; для комбінації ПЕК із КВ $\alpha = 4900$ %). Водночас втрата маси зразків після набухання та сушіння становить 10 % для ПЕК та 75 % для комбінації ПЕК із КВ. Велика втрата маси для зразка 3, вочевидь, пов'язана з розчиненням комплексу включення у воді.

Дослідження процесу вивільнення КВ зі

зразка 3 проводили з використанням методу УФ-спектроскопії. Оптичну густина вимірювали за довжини хвилі 239 нм, яка є характерною для дексаметазону, і обчислювали концентрацію препарату в розчині.

На рис. 8 наведено криві кінетики вивільнення дексаметазону зі зразків комбінації ПЕК+КВ у дистильованій воді та в фізіологічному розчині.

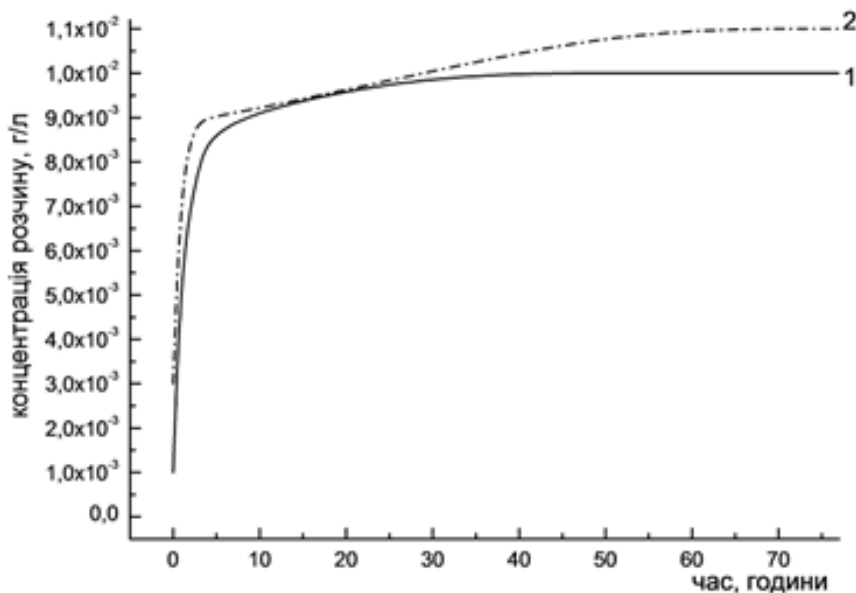


Рис. 8. Кінетика вивільнення дексаметазону зі зразків ПЕК+КВ у дистильованій воді (1) та в фізіологічному розчині (2)

Fig. 8. Kinetics of dexamethasone release from ПЕК+KV samples in distilled water (1) and in physiological solution (2).

Слід відзначити, що практично в усіх зразках вихід дексаметазону був неповним навіть упродовж двох діб. Дослідження показало, що вивільнення дексаметазону частково залежить від середовища: у фізіологічному розчині показники концентрації дексаметазону вищі. Загалом вивільнення дексаметазону становить ~85%.

ВИСНОВКИ. Досліджено структуру полімерної системи, одержану комбінацією

поліелектролітного комплексу альгілату натрію та поліетиленіміну з комплексом включення сульфобутилової етер β -циклодекстрину – дексаметазон, і доведено наявність взаємодії між ПЕК і КВ за рахунок як кулонівських сил між іонними групами самого ПЕК, так і водневих зв'язків між протонодонорними і протоноакцепторними полярними групами ПЕК і КВ. Така комбінована система відзначається більшою

термостабільністю і меншим ступенем набухання порівняно з її складовими, що також свідчить про формування численних міжмолекулярних зв'язків. Вивчення кінетики виходу дексаметазону вводу і у фізіологічний розчин показало, що препарат вивільнюється з плівкових зразків нелінійно, а значення виходу залежить від виду середовища. Отже, на підставі проведених досліджень можна зробити висновок про потенційну придатність поліелектролітного комплексу альгінату натрію та поліетиленіміну з комплексом включення сульфо-

бутилового етеру β -циклодекстрину з дексаметазоном для різних видів терапії як матеріалу полімерної матриці зі здатністю пролонгованої дії лікарських препаратів.



Роботу виконано в межах відомчої теми «Наукові засади створення та модифікації поліелектролітних комплексів та полімерних наносистем багатофункціонального призначення на основі природних та синтетичних сполук», державний реєстраційний номер РК 0121U114675.

POLYELECTROLYTE COMPLEX OF SODIUM ALGINATE - POLYETHYLENIMINE WITH THE INCLUSION COMPLEX OF SULFOBUTYL ETHER β -CYCLODEXTRIN - DEXAMETHASONE.

L.V. Kobrina, S.I. Synelnykov, V.V. Boyko, V.I. Shtompel, S.V. Riabov

*Institute of Macromolecular Chemistry, the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv
48 Kharkivske Shosse, 02155 Kyiv, Ukraine
e-mail: kobrina.larisa@gmail.com*

A polyelectrolyte complex (PEC) of sodium alginate with polyethyleneimine, loaded with (5 wt.%) inclusion complex (IC) of sulfobutylether β -cyclodextrin with dexamethasone, was formed from aqueous solutions. Dexamethasone (DM) is a medical and veterinary synthetic glucocorticosteroid with anti-inflammatory and immunosuppressive effects, used in the treatment of various diseases. The

structure of the obtained compositions was analyzed by X-ray diffraction method, confirming the interaction PEC and IC through both Coulombic forces between the ionic groups of PEC and hydrogen bonding involving the proton-donor and proton-acceptor polar groups of PEC and IC. These findings were supported by pyrolytic mass spectrometry data and differential scanning calorimetry. The decrease in PEC swelling degree further supports the above conclusions. Testing the obtained PEC films for drug release using UV spectrophotometry revealed that the release kinetics were nonlinear and partially dependent on the release medium, indicating their potential as materials for creating polymer matrices with prolonged therapeutic effects.

Keywords: polyelectrolyte complex, inclusion complex, sodium salt of sulfobutyl ether β -cyclodextrin, dexamethasone, polymer matrix, prolonged therapeutic effect.

ЛІТЕРАТУРА

1. Sung Y.K., Kim S.W. Recent advances in polymeric drug delivery systems. *Biomaterials Research*. 2020. 24 (1). P. 1–12.
2. Abasian P. et al. Polymeric nanocarriers in targeted drug delivery systems: A review. *Polymers for Advanced Technologies*. 2020. 31 (12). P. 2939–2954.
3. Adepu S., Ramakrishna S. Controlled drug delivery systems: current status and future directions. *Molecules*. 2021. 26 (19). 5905 p.
4. Tong X. et al. Recent advances in natural polymer-based drug delivery systems. *Reactive and Functional Polymers*. 2020. 148. 104501 p.
5. Putro J.N., Lunardi V.B., Soetaredjo F.E., Yuliana M., Santoso S.P., Wenten I.G., & Ismadji S. A review of gum hydrocolloid polyelectrolyte complexes (Pec) for biomedical applications: Their properties and drug delivery studies. *Processes*. 2021. 9(10).1796 p.
6. Kumar A., Sood A., & Han S.S. Poly (vinyl alcohol)-alginate as potential matrix for various applications: A focused review. *Carbohydrate Polymers*. 2022. 277. 118881p.
7. Idrees H., Zaidi S.Z.J., Sabir A., Khan R.U., Zhang X., & Hassan S.U. A review of biodegradable natural polymer-based nanoparticles for drug delivery applications. *Nanomaterials*. 2020. 10(10). 1970 p.
8. Liu Z., Ye L., Xi J., Wang J., & Feng Z G. Cyclodextrin polymers: Structure, synthesis, and use as drug carriers. *Progress in Polymer Science*. 2021. 118. 101408 p.
9. Pardeshi C.V., Kothawade R.V., Markad A.R., Pardeshi S.R., Kulkarni A.D., Chaudhari P.J., ... & García M.C. Sulfobutylether- β -cyclodextrin: A functional biopolymer for drug delivery applications. *Carbohydrate Polymers*. 2023. 301. 120347 p.
10. Орел Л. А., Синельніков С. І., Кобріна Л. В., Бойко В. В., Рябов С. В. Полімерні матриці на основі альгінату натрію: синтез і кінетика вивільнення метопрололу. *Питання хімії та хімічної технології*. 2017. 6. С. 32–38.
11. Орел Л. А., Синельніков С. І., Кобріна Л. В., Радченко О. А., Бойко В. В., Рябов С. В. Вплив β -циклодекстринів в альгінатній матриці на кінетику вивільнення кверцетину. *Укр. хім. журнал*. 2018. 84 (4). С. 86–93.
12. Бойко В. В., Рябов С. В., Кобріна Л. В., Дмитрієва Т. В., Штомпель В. І., Гайдук Р. Л., Керча Ю. Ю. Процеси біодеградації сегментованих поліуретанів. *Укр. хім. журнал*. 2007. 73(7). С. 51–60.

REFERENCES

1. Sung Y.K., Kim S.W. Recent advances in polymeric drug delivery systems. *Biomaterials Research*. 2020. 24 (1):1–12.
2. Abasian P. et al. Polymeric nanocarriers in targeted drug delivery systems: A review. *Polymers for Advanced Technologies*. 2020. 31 (12): 2939–2954.
3. Adepu S., Ramakrishna S. Controlled drug delivery systems: current status and future directions. *Molecules*. 2021. 26 (19): 5905.
4. Tong X. et al. Recent advances in natural polymer-based drug delivery systems. *Reactive and Functional Polymers*. 2020. 148: 104501.
5. Putro J.N., Lunardi V.B., Soetaredjo F.E., Yuliana M., Santoso S.P., Wenten I.G., & Ismadji S. A review of gum hydrocolloid polyelectrolyte complexes (Pec) for biomedical applications: Their properties and drug delivery studies. *Processes*. 2021. 9 (10): 1796.
6. Kumar A., Sood A., & Han S.S. Poly (vinyl alcohol)-alginate as potential matrix for various applications: A focused review. *Carbohydrate Polymers*. 2022. 277: 118881.
7. Idrees H., Zaidi S.Z.J., Sabir A., Khan R.U., Zhang X., & Hassan S.U. A review of biodegradable natural polymer-based nanoparticles for drug delivery applications. *Nanomaterials*. 2020. 10 (10): 1970.

8. Liu Z., Ye L., Xi J., Wang J., & Feng Z G. Cyclodextrin polymers: Structure, synthesis, and use as drug carriers. *Progress in Polymer Science*. 2021. **118**: 101408.
9. Pardeshi C.V., Kothawade R.V., Markad A.R., Pardeshi S.R., Kulkarni A.D., Chaudhari P.J., ... & García M.C. Sulfobutylether- β -cyclodextrin: A functional biopolymer for drug delivery applications. *Carbohydrate Polymers*. 2023. **301**: 120347.
10. Orel L.A., Sinelnikov S.I., Kobrina L.V., Boyko V.V., Riabov S.V. Polymer matrices based on sodium alginate: synthesis and kinetics of the release of metoprolol. *Voprosy khimiii khimicheskoi technologii*. 2017. **6**: 32–38.
11. Orel L.A., Sinelnikov S.I., Radchenko O.A., Kobrina L.V., Boyko V.V., Riabov S.V. β -cyclodextrins influence in alginate matrices on the release kinetics of quercetin. *Ukr. chem. journal*. 2018. **84**(4): 86–93.
12. Boyko V.V., Riabov S.V., Kobrina L.V., Dmitrieva T.V., Shompel' V.I., Gaiduk R.I., Kercha Yu. Yu. Segmented polyurethane biodegradation processes. *Ukr. chem. journal*. 2007. **73** (7): 51–60.

Стаття надійшла 25. 09. 2024.