

ШИФР: «РЕСТАВРАЦІЯ»

**РЕСТАВРАЦІЙНІ ЕПОКСИДНІ МАТЕРІАЛИ З ПОКРАЩЕНИМ
КОМПЛЕКСОМ ВЛАСТИВОСТЕЙ**

ЗМІСТ

3	ВСТУП.....
5	Розділ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД. РЕСТАВРАЦІЙНІ ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ.....
7	1.1 Реставрація та відновлення архітектурних пам'яток, конструкцій і споруд з допомогою епоксидних композиційних матеріалів.....
12	1.2 Розробка ефективних епоксидних полімерних матеріалів для реставрації на основі епоксидних смол, амінних твердників та дисперсних неорганічних наповнювачів.....
15	Розділ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....
15	2.1 Матеріали і методи дослідження.....
18	2.2 Комп'ютерне моделювання взаємодій між епоксидним олігомером та неорганічними наповнювачами.....
22	2.3 Дослідження стійкості зразків наповнених епоксидних композитів до дії хімічних середовищ та високих температур.....
24	ВИСНОВКИ
24	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....

ВСТУП

У теперішній час тема реставрації будівель та споруд є однією з найважливіших, тому що в світі, який настільки розвивається, збільшується потреба в будівлях з різними функціональними призначеннями. Тисячоліттями люди будують будинки і споруди, і їх стає все більше з кожним роком, а кількість вільної землі зменшується. У сучасному світі йде стрімкий розвиток різного роду технологій, досліджень і отриманий результат в одній галузі впливає на відкриття та досягнення в іншій. З більш глибоким вивченням синтетичних полімерних матеріалів, в тому числі епоксидних [1-5], широкі можливості яких все частіше використовуються в будівельній галузі, архітектурі і реставрації. Завдяки багатофункціональності епоксидних полімерних композиційних матеріалів, які мають комплекс необхідних властивостей, використання в реставраційних і будівельних роботах в багатьох випадках виявляється економічно доцільним. При цьому значно скорочується трудомісткість виконання робіт, за сукупністю витрат виявляється більш ефективним, ніж традиційними методами. Перспективним напрямком створення нових багатофункціональних епоксидних полімерних реставраційних і будівельних матеріалів є розробка наповнених полімерних композитів, які здатні забезпечувати спеціальні властивості, в залежності від умов їх використання. Одними з основних вимог, що пред'являються до реставраційних матеріалів, є здатність імітувати поверхню (колір, морфологію) первинного архітектурного об'єкту та захистити від руйнівного впливу зовнішнього середовища, а саме, водних розчинів та високих температур.

Тому **метою роботи** є розробка реставраційних епоксидних полімерних композиційних матеріалів з покращеним комплексом захисних властивостей.

Для досягнення мети роботи сформульовані наступні завдання:

- провести огляд наукової літератури з основних видів полімерних композиційних матеріалів на основі епоксидних смол, які використовуються в

сучасних реставраційних роботах та будівництві;

- проаналізувати ефективність використання епоксидних полімерних композитних матеріалів для відновлення і реставрації будівельних та архітектурних об'єктів;
- з допомогою комп'ютерної програми “HyperChem” здійснити моделювання фізико-хімічних взаємодій між епоксидним полімером та поверхнею наповнювачів;
- провести експериментальні дослідження стійкості реставраційних епоксидних матеріалів до нейтральних, кислих та лужних агресивних водних середовищ;
- методом термічного аналізу провести дослідження стійкості реставраційних епоксидних матеріалів до високих температур;
- сформулювати рекомендації щодо створення реставраційних епоксидних полімерних матеріалів з покращеним комплексом захисних властивостей.

Об'єкт дослідження – закономірності формування структури і властивостей реставраційних епоксидних полімерних матеріалів з дисперсними оксидними наповнювачами. **Предмет дослідження** – розробка епоксидних реставраційних матеріалів з поліпшеним комплексом властивостей.

Методи дослідження. В ході виконання наукової роботи використовувалися теоретичні та практичні методи: теоретико-методологічний аналіз, систематизація та узагальнення сучасних досліджень наукової вітчизняної та зарубіжної літератури, методи порівняльного аналізу та інтерпретація виявлених закономірних зв'язків, методи статистичного аналізу, логічний підхід і метод виявлення сильних і слабких сторін об'єктів дослідження (аналог SWOT-аналізу). Для моделювання між фазних взаємодій у композитах застосовувалась комп'ютерна програма “HyperChem”. Для експериментальних досліджень використовувалися традиційні фізико-хімічні і стандартні методи дослідження властивостей полімерних композиційних матеріалів.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД. РЕСТАВРАЦІЙНІ ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

Полімерні композиційні матеріали (ПКМ) умовно поділяються на три групи:

- 1) зміцнені або наповнені дисперсними частинками;
- 2) волокнисті матеріали, в яких неперервні та рублені волокна розподілені у неперервній полімерній матриці;
- 3) комбіновані, у яких шари з різних матеріалів безпосередньо пов'язані між собою або просочені полімерним зв'язуючим.

Переваги, корисні властивості:

- невелика густина при значній міцності;
- стійкість до різноманітних агресивних середовищ;
- низька теплопровідність;
- задовільні декоративні властивості;
- нескладність технологій використання і переробки;
- екологічність з можливістю переробки у вторинні матеріали;
- можливість повної механізації та автоматизації процесів виготовлення;
- хороша сумісність з традиційними будівельними матеріалами (бетоном, деревом, металом, каменем та ін.).

Недоліки:

- горючість і невисока теплостійкість (робочі температури складають 100-150 °С, а для деяких розм'якшення починається з 60-80 °С);
- повзучість (при достатньо високій початковій міцності під дією тривалих навантажень можуть виявляти значні пластичні деформації);
- «старіння», тобто втрата експлуатаційних властивостей внаслідок дії навколишнього середовища (сонячного випромінювання, високих температур, кисню і вологи повітря).

За функціональним призначенням ПКМ можна розділити на два класи: полімерні ПКМ (вміст полімерів перевищує 20%) і ПКМ, що містять полімери (вміст полімерів менше 20%). На рис. 1.1 представлена схема участі полімерів у формуванні ПКМ у будівництві, архітектурі і реставрації [1].



Рис. 1.1 Схема участі полімерів у формуванні ПКМ у будівництві, архітектурі і реставрації.

Аналіз сучасної літератури свідчить, що в цілому можливість використання полімерних матеріалів у архітектурно-будівельній галузі визначається вимогами до кінцевого продукту і умовами його експлуатації в реальних умовах. Успіх застосування композитних матеріалів для підсилення будівельних конструкцій залежить не тільки від вибору ефективних композитів, але, значною мірою, від вирішення проблем спільної їх роботи з конструкцією. Це пов'язано з вибором матеріалів і технологій для ремонту деструктивної поверхні. Ремонтний шар, в свою чергу, повинен сам бути надійною основою для нанесення композитних матеріалів і працювати з реставраційним матеріалом спільно.

Ряд ПКМ мають значні міцності властивості (склопластики, композиційні суміші, шаруваті пластики та ін.), які можна використовувати при створенні конструкційних будівельних і архітектурних виробів. Метод підсилення конструкцій шляхом зовнішнього армування композиційними матеріалами дозволяє значно підвищити їх несучу здатність, тріщиностійкість і жорсткість. При застосуванні термоеластопластів і каучуків враховується еластичність, що є ефективним при розробці гідроізоляційних та герметизуючих систем. Ряд термопластів мають відмінні реологічні властивості, що дозволяє їх використовувати при виготовленні профільних і трубних, а також ливарних виробів. Здатність полімерів до спінення (поліконденсаційні смоли, деякі термопласти) дозволяє отримувати тепло- і звукопоглинальні матеріали. При отриманні матеріалів для зовнішнього оздоблення обов'язковою умовою є довговічність використовуваних полімерів.

В цілому існуюче різноманіття функціональних властивостей полімерів та вибірковий підхід забезпечує отримання великої гами будівельних і реставраційних матеріалів і виробів з необхідним комплексом характеристик для конкретних типів процесів. Це робить полімери і композити на їх основі важливою фундаментальною базою для розробки нових матеріалів і виробів, які забезпечать удосконалення технологій будівельного виробництва, архітектури і реставрації як одних з найважливіших галузей економіки України.

1.1 Реставрація та відновлення архітектурних пам'яток, конструкцій і споруд з допомогою епоксидних композиційних матеріалів

Сьогодні у сучасній будівельній галузі та архітектурі широке використання знаходять різноманітні ПКМ (клеї, мастики, просочувальні, лакофарбові матеріали, залив очні компаунди та ін.) на основі полімерних синтетичних смол (зв'язуючих), дисперсних і волокнистих наповнювачів. Властивості таких матеріалів, які є гетерогенними системами та визначаються широким

комплексом хімічних і фізико-хімічних процесів, що відбуваються на межі поділу фаз [2].

Забезпечення експлуатації будівельних і архітектурних об'єктів зумовлює використання багатофункціональних ПКМ на основі епоксидних смол. Завдяки набору цінних властивостей, особливою привабливістю епоксидних матеріалів є багатофункціональність, тобто здатність виконувати одночасно декілька функцій (захисну, з'єднувальну, декоративну, ізолюючу та ін.) під час експлуатації. Ще однією перевагою епоксидних матеріалів є практично необмежена можливість фізико-хімічної модифікації композицій з метою надання спеціальних властивостей, наприклад, адгезію, захист від агресивних середовищ, високих температур, вогню, вібрації, атмосферної дії, а також мати спеціальні технологічні і експлуатаційні властивості. При цьому процес модифікації є нескладним і не потребує особливих вимог та додаткових енерговитрат.

Серед усіх термореактивних полімерів, які використовуються у будівництві – поліефірних (ПЕ), фенол-формальдегідних (ФФ), кремнійорганічних (КО), поліімідних (ПІ), епоксидні (ЕП) відрізняються низкою значних переваг: малими токсичністю, водопоглинанням, усадкою при твердінні та коефіцієнтом теплопровідності, високими еластичністю, модулем пружності і міцності при розтягуванні, ударною в'язкістю, адгезійною здатністю до більшості поверхонь, можливість твердіння за низьких температур та ін. (табл. 1.1) [1].

Таблиця 1.1 Фізико-механічні властивості термореактивних полімерів, що використовуються у будівництві

Характеристика	Термореактивні полімери				
	ПЕ	ФФ	ЕП	КО	ПІ
Густина, г/см ³	1,1-1,5	1,2-1,4	1,2-1,4	1,2-1,4	1,2-1,5
Модуль пружності при розтягуванні, ГПа	1,5-4,5	1,4-6,8	1,9-5,0	1,5-3,7	3,2-5,5
Міцність при розтягуванні, МПа	24-69	23-78	27-140	7-34	90-95
Відносне подовження при розриві, %	0,5-0,6	0,4-0,3	1,2-10	0,3-1,5	1-4
Питома ударна в'язкість, кДж/м ²	2-10,7	2-11,3	2,9-24,5	2,3-5,4	4-12
Температурний коефіцієнт лінійного розширення, $\cdot 10^6$, 1/К	60-90	60-80	48-80	20-40	50-58
Усадка при твердінні, %	4-15	0,5-7	0,5-3,6	2,1-4,3	0,5-2
Водопоглинання за 24 ч, %	0,2-0,6	0,2-0,6	0,03-0,3	0,05-0,1	0,1-0,6
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К)	0,1-0,3	0,2-0,3	0,1-0,2	0,4-0,6	0,3-0,4
Діелектрична проникність при 10 ⁶ , Гц	4,1-4,5	3-5	3,2-4,5	2-4,2	3,4-3,8
Питомий об'ємний електричний опір, Ом·м	10 ¹³	10 ¹⁰	10 ¹⁴	10 ¹³	10 ¹⁵
Тангенс кута діелектричних втрат	0,024	0,035	0,03	0,025	0,005
Теплостійкість по Мартенсу, °С	60-80	140-180	140-150	250-280	250-370

Актуальним напрямком є використання епоксидних полімерів у консервації і реставрації пам'яток архітектури, а також для виготовлення виробів дизайну. Специфіка реставраційних робіт тягне за собою необхідність ретельного вибору використовуваних при реставрації і реконструкції матеріалів [3]. В даний час Україна має величезну культурну спадщину минулих століть, яка представлена в тому числі і пам'ятками архітектури, які дійшли до наших днів у різних технічних станах, які потребують відтворення, зміцнення, консервації і реставрації. З цією метою все частіше застосовуються матеріали на основі синтетичних смол і полімерів, в тому числі і епоксидні, що обумовлено стрімким розвитком хімічної промисловості, яка працює на спрощення та здешевлення робіт з реставрації та реконструкції.

Широке виробництво композиційних матеріалів на основі епоксидних полімерів створює передумови їх використання для ремонту і відновлення дерев'яних пам'ятників архітектурної спадщини [4, 5]. Деревина, що застосовується в конструкціях дерев'яного домобудівництва, з часом підлягає несприятливим зовнішнім впливам. В умовах несприятливих температурно-вологісних режимів експлуатації відбувається біопшкодження органічної основи, утворення гнилі і деструкція деревини, що призводить до втрати експлуатаційної надійності елементів дерев'яних конструкцій в цілому. При використанні високоміцних епоксидних полімерних матеріалів з'являється можливість відновлення уражених ділянок несучих дерев'яних конструкцій. Епоксидні полімери дозволяють забезпечити достатню термо-, вогне- і морозостійкість підсилених елементів з деревини, підвищують їх біостійкість[4].

Незважаючи на широке розмаїття видів каменів, сучасні реставраційні матеріали на основі епоксидних полімерів застосовуються для реставрації будь-якого каменю, підібравши відповідний наповнювач для потрібного відтінку, текстури і фактури. Для таких видів робіт, як відновлення будівельних

конструкцій та елементів з природного каменю в якості високоміцних конструкційних клеїв, в ремонтно-відновлювальних заходах, для підвищення естетико-декоративних та фізико-хімічних властивостей оздоблювальних матеріалів, захисту від фізичних навантажень, кліматичних умов і агресивних середовищ. При роботі з каменем у фахівців є таке поняття як «лікувати камінь». Це означає усунення дефектів каменю. Це можуть бути тріщини, переломи або просто природні пори. При переломах каменю використовуються клеї на епоксидній основі. Після склеювання і повторного полірування знайти місце зламу дуже складно (рис. 1.2). Для усунення пір застосовується епоксидна шпаклівка з різним кольором під певний камінь [6-10].

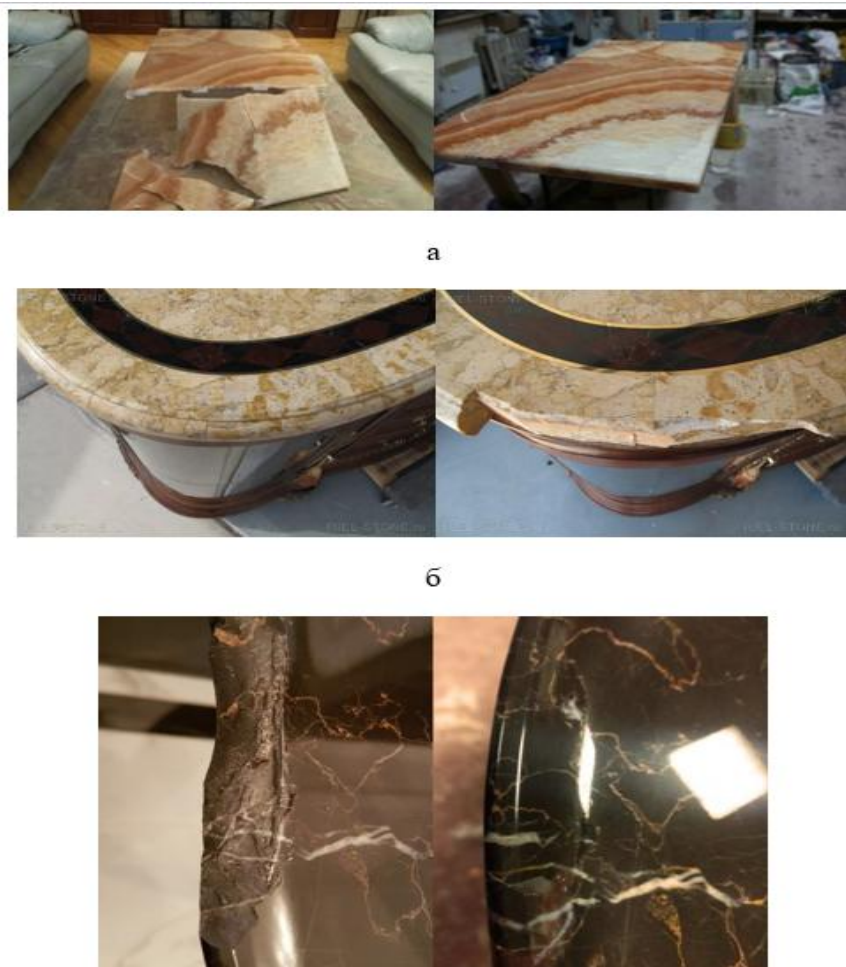


Рис. 1.2. Застосування епоксидного матеріалу: до і після склеювання мармурової плити (а), відновлення втрачених елементів (б), відновлення пошкоджених частин (в)

Епоксидні клеї і покриття застосовуються при ремонті підлог з натурального кам'яного матеріалу [11]. В процесі експлуатації внаслідок механічних навантажень поверхня підлогового кам'яного покриття піддається ушкодженням: подряпини, відколи, тріщини і вибоїни. Щоб не замінювати елементи древніх кам'яних покриттів, використовується маскування дефектів за допомогою мастичної суміші на основі епоксидного полімеру, що включає пігмент. Епоксидна мастика після твердіння забезпечує твердість і необхідну еластичність з'єднувального елемента.

Цегла - це один з найдавніших матеріалів, з якого будувались споруди сотні років та який і тепер залишається затребуваним на ринку будівельних матеріалів. Для підвищення естетико-декоративних властивостей стародавньої лицьової цегли застосовуються різні способи і методи декорування. Наприклад, нанесення на цеглу епоксидного полімерного покриття, яке покращує не тільки зовнішній вигляд цегляної кладки, але і підвищує атмосферу і морозостійкість, покращує фізико-хімічні та електроізоляційні властивості, а також захищає від забруднень [12].

Епоксидні клеї і покриття застосовуються при ремонті підлог з натурального кам'яного матеріалу. В процесі експлуатації внаслідок механічних навантажень поверхня підлогового кам'яного покриття піддається ушкодженням: подряпини, відколи, тріщини і вибоїни. Щоб не замінювати елементи древніх кам'яних покриттів, використовується маскування дефектів за допомогою мастичної суміші на основі епоксидного полімеру, що включає пігмент[11-14].

Таким чином, проведено аналітичний огляд щодо перспектив впровадження полімерних композиційних матеріалів у архітектурно-будівельній галузі. Визначені основні форми участі полімерів у полімерних композиційних матеріалах для будівництва, архітектури і реставрації. Зазначені переваги епоксидних матеріалів в порівнянні з іншими термореактивними

полімерами. Розглянуто сучасні технології зміцнення та відновлення зруйнованих, пошкоджених або спотворених оздоблювальних та конструктивних елементів пам'ятників епоксидними композиційними матеріалами.

1.2 Розробка ефективних епоксидних полімерних матеріалів для реставрації на основі епоксидних смол, амінних твердників та дисперсних неорганічних наповнювачів

Перспективним напрямком створення нових епоксиполімерних матеріалів є розробка органо-неорганічних ПКМ на основі епоксидних олігомерів, амінних твердників та неорганічних дисперсних наповнювачів. Використання неорганічних наповнювачів різної хімічної природи дозволяє на основі однієї і тієї ж полімерної композиції створювати низку матеріалів із комплексом різноманітних властивостей і при цьому з'являється можливість регулювання структури, технологічних та експлуатаційних характеристик.

Для епоксидних полімерів дослідження взаємодій полімер – наповнювач ускладнюється у зв'язку з наступними причинами:

- 1) епоксидні матеріали утворюються в результаті твердіння низькомолекулярних олігомерів у присутності наповнювачів, тобто наповнювач може впливати не тільки на надмолекулярну, а й на молекулярну будову полімеру, а також на процес твердіння олігомерного зв'язуючого внаслідок хімічних реакцій з молекулами олігомерів і твердників;
- 2) оскільки процес утворення полімеру відбувається одночасно з наповненням, виникають складнощі з розділенням технологічних факторів та впливом поверхні наповнювачів.

З огляду на наповнювачі, властивості наповнених епоксидних ПКМ визначаються наступними факторами: співвідношенням компонентів, дисперсністю наповнювачів, формою частинок, хімічною природою поверхні, розподілом частинок у матриці, властивостями і структурою полімеру у

поверхневих шарах та в об'ємі, характером взаємодії на межі поділу фаз, методами отримання ПКМ, технологічними факторами та ін. [15].

У більшості випадків при створенні епоксидних реставраційних і будівельних матеріалів використовуються дисперсні неорганічні наповнювачі різної хімічної і мінеральної природи – оксиди металів, кремнеземи, глинисті мінерали та ін. Це пояснюється декількома причинами: доступністю, дешевизною, екологічністю, простотою у використанні та ін. [2, 16].

Для створення ПКМ необхідна наявність міцного термічно і гідролітично стійких зв'язків між поверхнею наповнювачів і епоксидною полімерною матрицею, які забезпечують їх одночасну працездатність. Умовою утворення подібних зв'язків є наявність на поверхні наповнювачів функціональних груп, які здатні до хімічних і фізико-хімічних взаємодій з функціоналами епоксидних смол та твердників.

Завдяки використанню неорганічних дисперсних наповнювачів з'являється можливість спрямованого регулювання більшості технологічних і експлуатаційних характеристик епоксидних будівельних матеріалів і внаслідок цього суттєвого розширення функціонального призначення відомих ПКМ. Змінюючи хімічну природу, розміри і форму частинок, співвідношення компонентів, властивості поверхні, режими приготування і твердіння композицій можна встановлювати закономірності впливу дисперсних неорганічних наповнювачів на основні властивості епоксидних композицій і матеріалів на їх основі. Встановлені закономірності дозволяють прогнозувати вплив наповнювачів на властивості будівельних епоксикомпозитів та завдяки цьому цілеспрямовано створювати матеріали із заданим необхідним комплексом технологічних, експлуатаційних і спеціальних властивостей.

Найбільш популярні дисперсні неорганічні наповнювачі, які знайшли використання у будівельних та реставраційних матеріалах на основі епоксидних полімерів можна розділити на три великі групи:

- до першої групи відносяться неорганічні оксиди кристалічної (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CuO , Cr_2O_3 , ZrO_2 , CaO (CaCO_3)) та аморфної (кремнезем (аеросили), аморфний SiO_2) будови;
- до другої групи можна віднести природні мінерали різної хімічної природи (кварц, каолін, слюди, воластоніт, бентоніт, базальт та ін.);
- до третьої групи відносяться неорганічні дисперсні відходи різноманітних виробництв (коричневий шлам, зольні мікросфери, спучений вермикуліт, газова сажа, карбід силіцію, вугільний шлак, зварювальний шлак, карбідна шихта та ін.), які у більшості випадків є сумішшю неорганічних оксидів з домішками простих речовин (S, B, Fe, Mn, C та ін.).

В цілому, додавання дисперсних неорганічних наповнювачів здійснює вплив на усіх етапах створення епоксиполімерних матеріалів – від процесів приготування і формування композицій до процесів твердіння і утворення кінцевого композиту з певними властивостями. Таким чином, очевидно, наповнювачі взаємодіють з полімерною матрицею на протязі всього технологічного циклу створення будівельних матеріалів.

Наприклад, встановлено [17], що додавання дисперсного (63 мкм) оксиду алюмінію Al_2O_3 до композитів на основі епоксидіанової смоли ЕД-20 і поліетиленполіаміну (ПЕПА) у співвідношенні 100:10 дозволяє підвищити руйнівне напруження при вигині у 1,7 разів, модуль пружності при вигині у 2 рази, теплостійкість за Мартенсом на 5-9К. При додаванні у ті ж композиції оксиду цирконію ZrO_2 руйнівне напруження при вигині збільшується у 1,5 разів, модуль пружності при вигині у 1,8 рази, теплостійкість за Мартенсом на 2-5К. Адгезія наповнених композицій залежить від вмісту наповнювачів і ця залежність носить екстремальний характер. Найбільші значення $\sigma_{\text{відр}}$ від сталі для Al_2O_3 дорівнює ≈ 50 МПа при 40 мас. ч. на 100 мас. ч. ЕД-20, для $\text{ZrO}_2 \approx 60$ МПа при 80 мас. ч.

Використання наповнювачів на основі оксиду CaO і карбонату CaCO_3 у вигляді мікрокальциту, оміакарбу, мармурової крихти у епоксидних композитах дозволяє створювати матеріали зі зниженою вартістю і горючістю, а також впливати на більшість властивостей.

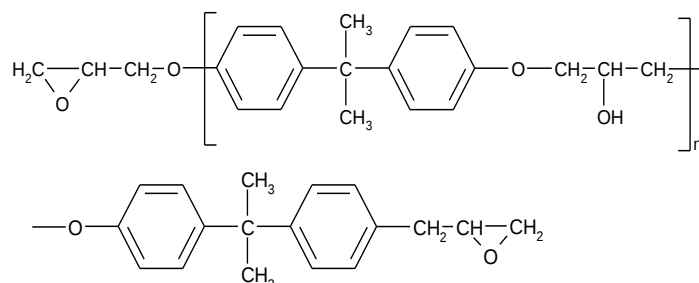
Останнім часом популярним напрямом для створення нових будівельних матеріалів стало впровадження принципів «зеленої технології» і «зеленої хімії», а саме, вторинне використання відходів виробництв. Авторським колективом проведено цілий ряд досліджень по створенню епоксидних композитів, наповнених неорганічними дисперсними відходами виробництв [17-21]. Досліджені процеси релаксації, фізико-механічні, адгезійні властивості епоксидних композитів (ЕД-20+ПЕПА), наповнених зольними мікросферами (мінеральні відходи, що містяться у попелі спалювання вугілля), коричневим шламом (основний компонент Fe_2O_3), спученим вермикулітом (продукт випалу вермикулітового концентрату – гідрослюди), газовою сажею, карбідною шихтою, карбідом силіцію, зварювальним шлаком, вугільним шлаком. У роботі [20] встановлено, що давання зольних мікросфер (63 мкм) в порівнянні з коричневим шламом і карбідом силіцію, на кривій залежності кута втрат від температури забезпечує максимальне зниження тангенса кута втрат від 412 до 62 зі зміщенням в область більших температур на 19К. Це свідчить про високий ступінь зшивання полімеру у поверхневих шарах частинок зольних мікросфер, що призводить до рівномірного пошарового розподілу макромолекул і надмолекулярних структур в об'ємі матриці і забезпечує формування матеріалів з жорсткою структурою і поліпшеними когезійними властивостями. При оптимальному вмісті зольних мікросфер (30 мас.ч. на 100 мас.ч. ЕД-20) [21] композит характеризується найкращими фізико-механічними і експлуатаційними властивостями. При використанні вугільного шлаку отримують у наповнених композитів підвищується теплостійкість на 12К, адгезійна міцність до сталі на 20 МПа і знижується на 0,7 МПа [22].

Таким чином, в результаті аналізу наукової літератури встановлено, що перспективним напрямом створення нових ефективних матеріалів на основі епоксидних полімерів є наповнення дисперсними наповнювачами різної хімічної природи. Змінюючи хімічний склад наповнювачів з'являється можливість регулювання властивостей композитів та створення ефективних реставраційних матеріалів на їх основі.

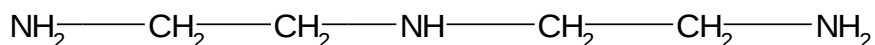
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Матеріали і методи дослідження

Для виготовлення реставраційних епоксидних полімерних композиційних матеріалів обраний найбільш використовуваний на практиці епоксидіановий олігомер марки ЕД-20 - продукт на основі дигліцидилового ефіру дифенілолпропану:



Для твердіння застосовувався аліфатичний твердник амінного типу диетилентріамін марки ДЕТА (ТУ 6-02-91486), який дозволяє отримувати матеріали з задовільними експлуатаційними характеристиками при низьких і звичайних температурах. Структурна формула твердника:



Для отримання реставраційних матеріалів, що імітують зовнішній вигляд натурального каменю, використовувалися неорганічні кристалічні оксидні наповнювачі. Обрані оксидні наповнювачі: оксиди алюмінію і кальцію, при додаванні яких в композицію після затвердіння виходять матеріали з матовою поверхнею молочного кольору. Такі матеріали можуть використовуватися для реставрації білого і рожевого мармуру. Використання наповнювачів на основі

оксидів феруму і титану дозволяє отримувати матеріали червоно-коричневого (червоний шлам) і блідо-оранжевого (рутил) кольорів. Ці композити можуть застосовуватися для реставрації червоного граніту, мармуру та ін.

Зовнішній вигляд використовуваних наповнювачів і матеріалів для реставрації натурального каменю представлені в табл. 2.1. Наповнені композиції готувалися шляхом змішування попередньо зважених компонентів (смоли, твердника і наповнювача) до однорідної суміші. Потім композиція наносилася шпателем на поверхню або заливалася в форми. Затвердіння здійснювалося на повітрі при температурі 20-25°C протягом 72 годин, потім ще 4 години при температурі 200°C.

Таблиця 2.1 Дисперсні неорганічні наповнювачі та епоксидні матеріали для реставрації

№	Назва	Зовнішній вигляд	Зовнішній вигляд реставр.матеріалу	Матеріали, які підлягають реставр.
1	Глинозем неметалургічний ГОСТ 30559-98 (ГЗ)			 Білий і рожевий мармур
2	Кальцит ГОСТ 4530-76 (КЦ)			
5	Червоний шлам відходи ТУ У 8785- 028-2001 (ШН)			 Червоний граніт і мармур
6	Рутил ГОСТ 22938-78 (РТ)			

Методами комп'ютерного моделювання отримані структури міжмолекулярних комплексів, які утворюються в епоксидному зв'язуючому в

присутності наповнювачів, а також окремих компонентів, що входять у композицію. За допомогою програмного пакету для молекулярного моделювання хімічних систем HyperChem створені тривимірні моделі комплексів епоксидного зв'язуючого з модифікуючими добавками.

Інтерфейс програмного пакету HyperChem з вікном меню функцій представлено на рис. 2.1.

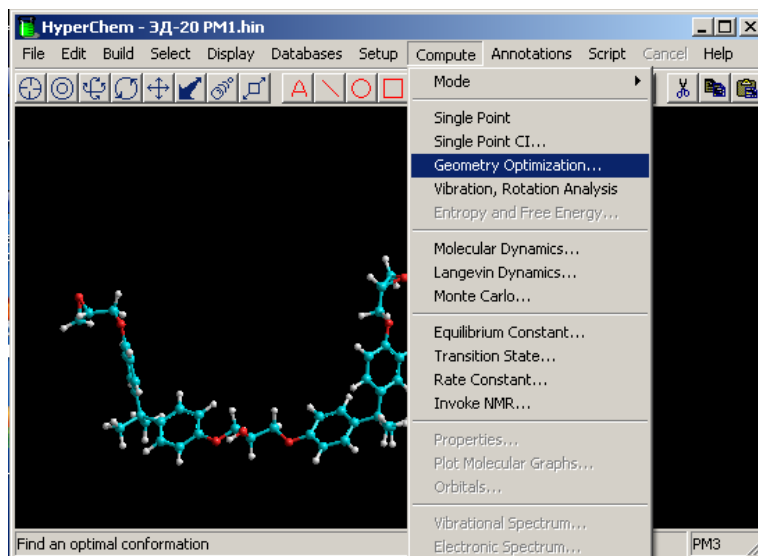


Рис. 2.1 Інтерфейс програмного пакету HyperChem

За результатами моделювання міжмолекулярних комплексів і індивідуальних сполук визначені наступні параметри: міжмолекулярна відстань, енергія взаємодії, а також дипольні моменти.

Виходячи з практичного застосування реставраційних матеріалів, представляло інтерес дослідження впливу природи наповнювача на стійкість епоксидних композитів до дії хімічно агресивних середовищ та високих температур. Стійкість зразків до дії води і водних розчинів досліджувався відповідно до ГОСТ 12020-72 «Пластмас. Методи визначення стійкості до дії хімічних середовищ». Затверділі зразки у вигляді дисків діаметром 50 ± 1 мм і товщиною $3 \pm 0,2$ мм занурювалися в хімічну середу при температурі $20-25$ °C і витримувалися певний період часу.

У якості хімічних середовищ використовувалися дистильована вода, 10% розчини H_2SO_4 і NaOH . Зразки до і після занурення зважувалися на аналітичних вагах з точністю до 1%. Максимальна кількість часу експозиції зразків становить 2700 годин (112 діб).

Термічний аналіз отриманих зразків наповнених композитів здійснювався за допомогою термоаналізатора марки SDT Q600 виробництва компанії TA Instruments (США).

Для обраних дисперсних неорганічних наповнювачів рентгенофазовий аналіз здійснювався на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2. Ідентифікація повідомлень (фаз) проводилась шляхом порівняння міжплощинних відстаней (d , Å) і відносних інтенсивностей ($I_{\text{отн}} = I / I_0$) експериментальної кривої за даними електронної картотеки PCPDFWIN.

2.3 Комп'ютерне моделювання взаємодій між епоксидним олігомером та неорганічними наповнювачами

Для моделювання взаємодій між епоксиамінним сітчастим полімером та поверхнею оксидів різної хімічної природи був використаний фрагмент сітки, який утворюється в результаті реакції зшивки двох молекул ЕД-20 і однієї молекули ДЕТА (рис. 2.2).

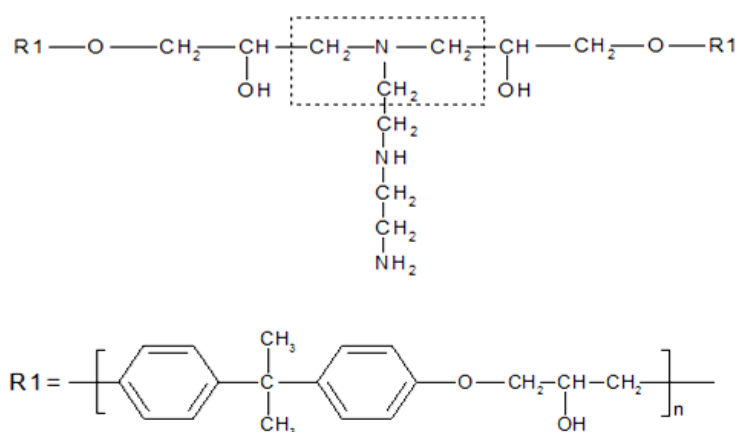


Рис. 2.2 Фрагмент сітки епоксиамінного полімеру

Для врахування впливу гідроксильно-гідратного поверхневого шару частинок наповнювачів, у якості моделей були використані молекули

гідроксидів металів $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Досліджувані молекулярні комплекси складались з фрагменту сітки (ЕП) і молекули гідроксиду. На рис. 2.3 показані трьохмірні моделі фрагменту епоксiamінної сітки та молекулярних комплексів, побудовані за допомогою програмного пакету HyperChem з функцією геометричної оптимізації з умовними позначеннями атомів:

● – C; ● – O; ● – H; ● – N; ● – Ti; ● – Ca; ● – Al.

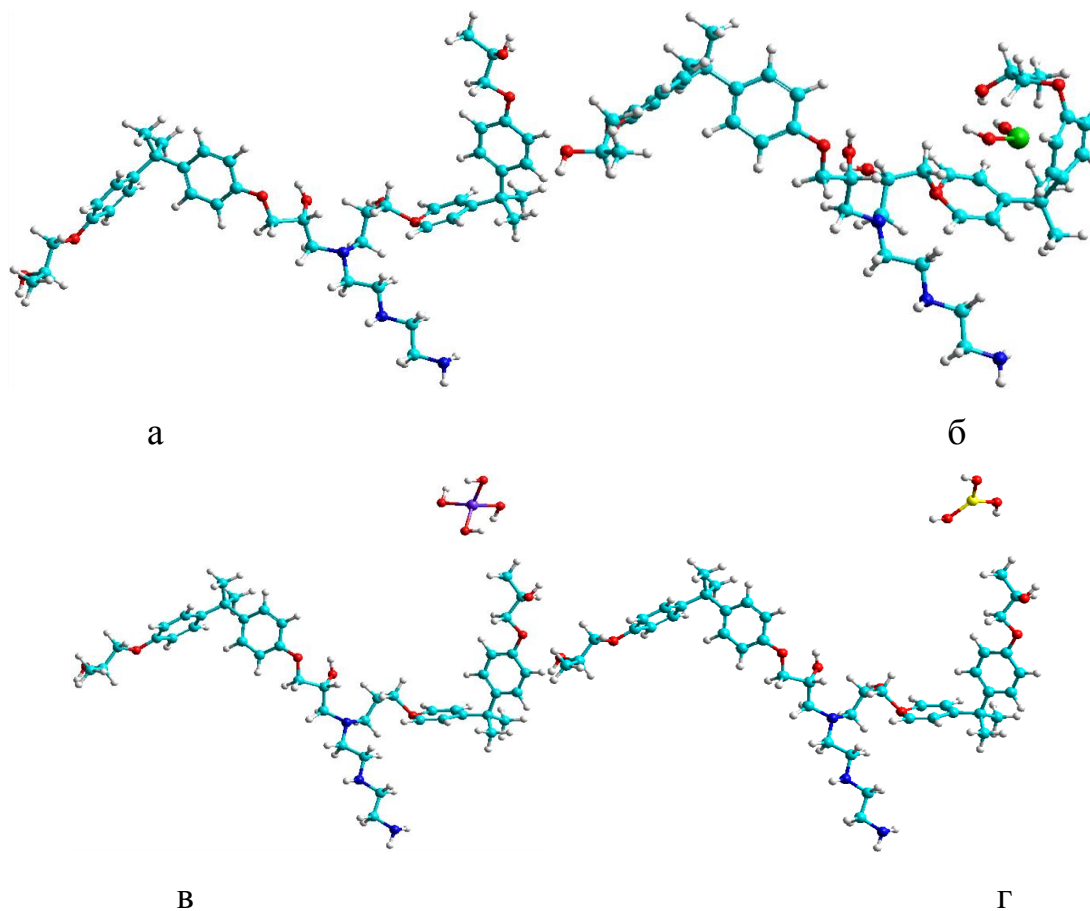


Рис. 2.3 Тривимірні моделі фрагменту епоксiamінної сітки ЕП (а) та молекулярних комплексів ЕП+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (б), ЕП+ $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (в) і ЕП+ $\text{Al}(\text{OH})_3$ (г).

У результаті моделювання були отримані значення міжмолекулярної відстані і дипольних моментів (μ) молекул та молекулярних комплексів, ентальпії утворення ($\Delta H_{\text{утв}}$) і енергії взаємодії ($E_{\text{взаєм}}$) молекул у комплексах. Енергія взаємодії у комплексах визначалась за формулами:



$$E_{\text{взаєм}} = \Delta H_{\text{утв}}(AB) - [\Delta H_{\text{утв}}(A) + \Delta H_{\text{утв}}(B)]. \quad (2.2)$$

Результати розрахунків представлені у табл. 2.2.

Таблиця 2.2 Енергетичні і розмірні параметри молекул і молекулярних комплексів

Комплекс	$\Delta H_{\text{утв}}$, кДж/моль	$E_{\text{взаєм}}$, кДж/моль	Відстань між молекулами, Å	Дипольний момент, μ , D
Фрагмент сітки (ЕП)	-1522,4	—	—	6,15
Ti(OH) ₄	-1170,7	—	—	0,15
ЕП+Ti(OH) ₄	-1931,8	181,9	5,9	6,20
Ca(OH) ₂	-872,3	—	—	0,07
ЕП+Ca(OH) ₂	-3603,6	-288,7	1,7–2,5	4,50
Al(OH) ₃	-949,1	—	—	2,37
ЕП+Al(OH) ₃	-1710,1	181,9	5,6	8,14
Fe(OH) ₃	-1515,0	—	—	3,18
ЕП+Fe(OH) ₃	-2276,3	181,8	3,2–3,9	9,08

Як видно з представленої на рис. 2.3 (а) моделі, фрагмент епоксiamіної сітки є досить несиметричним і має просторову конфігурацію з високим дипольним моментом $\mu = 6,15$ D. Залишок молекули диетилентриаміну розташовується між залишками молекул ЕД-20, які відштовхуються. Очевидно, що залишки молекул ЕД-20, які містять бензольні кільця з делокалізованим π – зв'язком, відштовхуються від атомів нітрогену залишку ДЕТА.

Порівнюючи отримані енергетичні та розмірні параметри молекулярних комплексів між ЕП та гідроксидами металів різної хімічної природи, необхідно відмітити суттєвий вплив природи металу (табл. 2.2). У більшості випадків при взаємодії утворюються молекулярні комплекси з дипольним моментом,

більшим за μ окремих молекул. Так, дипольний момент комплексу $\text{EP}+\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\mu=9,08$ D) у 1,5 рази більший за дипольний момент ЕП ($\mu=6,15$ D) та у 3 рази перевищує дипольний момент $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($\mu=3,18$ D). Дипольні моменти комплексів $\text{EP}+\text{Ti}(\text{OH})_4$ і $\text{EP}+\text{Al}(\text{OH})_3$ також перевищують μ вихідних молекул. У випадку $\text{EP}+\text{Ca}(\text{OH})_2$, навпаки, дипольний момент комплексу ($\mu=4,50$ D) менше у 1,4 рази від дипольного моменту ЕП, але на 2 порядки більше за μ $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Очевидно, це пов'язано з тим, що у порівнянні з металами амфотерного характеру (Ti, Fe, Al), Ca є сильним лужноземельним. Характерно, що у цьому комплексі відстань між молекулами є найменшою (1,7–2,5 Å), а взаємодії є найсильнішими ($E_{\text{взаєм}} = -288,7$ кДж/моль). Це пов'язано з тим, що молекула $\text{Ca}(\text{OH})_2$ взаємодіє з ЕП за принципово іншим механізмом, ніж гідроксиди $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ і $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Так, з рис. 2.3 (б) видно, що наявність молекули $\text{Ca}(\text{OH})_2$ спричиняє зміну просторової конформації фрагменту сітки. Атом кальцію орієнтується до π -електронної хмари бензольного кільця з утворенням донорно-акцепторного зв'язку. Одночасно ОН-групи гідроксиду кальцію утворюють водневі зв'язки з ОН-групами залишку молекули ЕД-20. Цей висновок витікає зі значень виміряної відстані між молекулою $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і ЕП, які співставленні з довжиною водневого зв'язку, що дорівнює близько 3 Å. Загалом необхідно відмітити, що гідроксид кальцію має найбільший вплив на просторову конформацію епоксiamінного фрагменту і спричиняє суттєві зміни усіх енергетичних і розмірних параметрів сітки.

В результаті геометричної оптимізації молекулярних комплексів, встановлено, що гідроксиди $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ і $\text{Fe}(\text{OH})_3$ орієнтуються гідроксильними групами до ОН-груп фрагменту сітки. При цьому розташовуються з протилежного боку від залишку молекули диетаноламіну (рис. 2.3 (в, г)). Подібне розташування, очевидно, є найбільш енергетично та просторово зумовленою конформацією. Значення ентальпій утворення розглянутих молекул і молекулярних комплексів мають від'ємні значення (табл.

2.2). Абсолютні значення $\Delta H_{\text{утв}}$ комплексів у 1,5–4 разів більше за $\Delta H_{\text{утв}}$ окремих молекул. Тобто міжмолекулярні взаємодії між досліджуваними молекулами є енергетично зумовленими. У той же час отримані результати моделювання дозволяють стверджувати, що взаємодії між гідроксидами амфотерних металів та епоксiamінною сіткою є слабкими і низькоенергетичними. Відстані між ЕП та гідроксидами металів є невеликими (3,2–5,9 Å) і співставленні з відстанню, що характерні для утворення водневих зв'язків (близько 3 Å). Енергії взаємодії гідроксидів $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ і $\text{Fe}(\text{OH})_3$ та фрагменту сітки ЕП мають близькі значення при різних відстанях між молекулами у комплексах. Невеликі значення енергій взаємодії при достатньо високих значеннях дипольних моментів ($\mu=6,20\text{--}9,08$ D) свідчать про утворення низькоенергетичних індукційних і, можливо, диполь-дипольних (орієнтаційних) міжмолекулярних взаємодій. З отриманих даних видно, що наявність амфотерних гідроксидів не спричиняє зміну просторової конформації фрагменту ЕП. З результатів квантово-хімічного моделювання слідує, що здатність гідроксидів металів впливати на конформацію фрагменту епоксiamінної сітки збільшується у ряду: $\text{Ti}(\text{OH})_3 < \text{Al}(\text{OH})_3 < \text{Fe}(\text{OH})_3 < \text{Ca}(\text{OH})_2$. Цей ряд збігається з рядом, у якому збільшуються лужні (послаблюються кислотні) властивості активних ОН-груп з центральними елементами: $\text{Ti}^{4+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Ca}^{2+}$ [21].

Таким чином, в результаті квантово-хімічного моделювання встановлено, що вплив оксидного наповнювача на структуру і просторову конформацію епоксiamінної сітки залежить від поверхневих кислотно-основних властивостей і зростає зі збільшенням основності (лужності) оксиду. При певних основних (лужних) властивостях оксиду, внаслідок сильних міжмолекулярних взаємодій (утворення водневих та донорно-акцепторних зв'язків), суттєво змінюється просторова конформація епоксiamінної сітки. Показано, що між ОН-групами поверхні оксидів амфотерного характеру та епоксiamінною сіткою

утворюються слабкі низькоенергетичні зв'язки орієнтаційного і індукційного характеру. При цьому просторова конформація фрагменту сітки не змінюється. Загалом, можна зробити висновок, що природа і енергія міжмолекулярних зв'язків, які впливають на структуру епоксiamінних полімерних композитів, зумовлюються поверхневими кислотно-основними властивостями і хімічною природою оксидного наповнювача [22].

2.3 Дослідження стійкості зразків наповнених епоксидних композитів до дії хімічних середовищ та високих температур

Таблиця 2.2 Мінеральний склад наповнювачів

Наповнювач	Мінеральний склад
ГЗ	Корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Глинозем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
КЦ	Кальцит CaCO_3
ШН	Гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3^\bullet$ Гетит $\text{FeOOH}^\bullet$ Лимоніт $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^+$ Чотирьохкальцієвий алюмоферит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3^+$ Этрінгіт $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}^+$
РТ	Рутил $\text{TiO}_2^\bullet$ Анатаз $\text{TiO}_2^\bullet$

Примітка: $\bullet$ - основна мінеральна фаза; $+$ - побічна мінеральна фаза; $*$ - сліди

Результати поглинання наповненими композитами води і водних розчинів через 2700 годин представлені в табл. 2.3. Готувалися композити з вмістом наповнювачів 10 об. %.

Отримані результати експериментального дослідження хімічної стійкості свідчать про суттєвий вплив оксидних наповнювачів на приріст маси наповнених епоксiamінних полімерів після витримки у водних середовищах. Композит, наповнений кальцитом (ЕП+КЦ) відрізняється від інших, і в порівнянні з ненаповненим, виявляє найменшу стійкість до дії усіх середовищ. Додавання кальциту зменшує стійкість полімерного композиту до H_2O у 8,5, до

розчину H_2SO_4 у 5,7 і до розчину NaOH у 9 разів. Очевидно, що низька хімічна стійкість композиту з кальцитом зумовлена тим, що, як було визначено, наявність оксиду кальцію впливає на просторову конформацію епоксiamінного фрагменту та усі енергетичні і розмірні параметри сітки. Внаслідок сильних міжмолекулярних взаємодій між епоксiamінною сіткою і поверхнею оксиду кальцію, утворюються композити з неоднорідною структурою і нерівномірним розподілом ущільнених областей. Також, наявність сильних міжмолекулярних взаємодій, можливо, є причиною утворення внутрішніх напружень у композиті. Усі ці фактори, очевидно, спричиняють зниження хімічної стійкості композитів.

Результати хімічної стійкості композитів ЕП+ГЗ, ЕП+РТ, ЕП+ШН є близькими до стійкості ненаповненого полімеру ЕП.

Таблиця 2.3 Приріст маси зразків Δm , % за 2700 годин

Композит	H_2O	H_2SO_4	NaOH
ЕП (без наповнювача)	0,59	0,54	0,66
ЕП+ГЗ	0,71	1,00	0,88
ЕП+КЦ	2,61	2,99	2,81
ЕП+ШН	0,50	0,49	0,47
ЕП+РТ	0,56	0,70	0,58

Результати термічних випробувань епоксидного (ЕП) та наповнених композитів представлені у табл. 2.4.

Таблиця 2.4 Результати термічних випробувань епоксидних композитів

Композит (ЕП+наповнювач)	Т, °С при втраті маси, %			
	5	10	50	90
ЕП (без наповнювача)	295	325	330	330
ЕП+РТ	250	308	400	400
ЕП+ШН	274	320	435	517
ЕП+КЦ	248	293	341	341
ЕП+ГЗ	254	307	461	478

Як видно з результатів термічних досліджень, додавання дисперсних оксидних наповнювачів суттєво впливає на стійкість епоксидних композитів до дії високих температур. Отримані результати дозволяють стверджувати, що найменшою стійкістю характеризується композит з кальцитом (КЦ), а термостійкість композитів з амфотерними оксидами приблизно однакова.

Отримані результати підтверджують сформульовані висновки про утворення слабкішої структури композиту з КЦ внаслідок впливу лужної поверхні оксиду кальцію на конформацію епоксиамінної сітки (розд. 2.2).

ВИСНОВКИ

1. Проведено аналітичний огляд, в результаті якого було встановлено, що тема реставрації з використанням епоксидних композиційних полімерних матеріалів є актуальною. Було досліджено і доведено, що в зв'язку з тим, що вибір матеріалу для реставрації надзвичайно важливий і перевага віддається відновленню споруд при збереженні автентичності архітектурних об'єктів, розробка і використання ефективних епоксидних полімерних матеріалів для реставрації, реконструкції та консервації має тенденцію до швидкого розвитку.
2. Виготовлені зразки реставраційних епоксидних полімерних матеріалів з оксидними наповнювачами, які зовні здатні імітувати природні кольори.
3. Проведено комп'ютерне моделювання взаємодій у композитах на межі поділу фаз «епоксидний полімер – оксидний наповнювач» і встановлено, що оксиди сильних лужних металів (СаО) суттєво змінюють конфірмаційну будову фрагменту епоксидної полімерної сітки.
4. Проведено лабораторні випробування отриманих зразків реставраційних епоксидних матеріалів на стійкість до впливу води і водних розчинів (хімічно агресивних середовищ) та високих температур. Встановлено, що для отримання матеріалів з покращеним комплексом властивостей необхідно використовувати наповнювачі на основі оксидів амфотерних металів TiO_2 , Al_2O_3 та Fe_2O_3 .

5. Результати проведених досліджень відображені в доповідях міжнародних конференцій: II Міжнародній конференції «Інноваційні технології в науці та освіті» (м. Гельсінкі, Фінляндія), IV Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні тенденції розвитку науки» (м. Херсон, Україна), 2nd International Scientific Conference “Chemical Technology and Engineering” (Lviv, Ukraine). Опубліковано 1 статтю у фаховому науковому виданні. Отримано акт впровадження результатів роботи в навчальний процес кафедри загальної хімії. Матеріали роботи використовуються при вивченні дисципліни «Хімія в реставрації» в розділі «Хімічні і полімерні матеріали в реставрації кам'яних будівель і споруд» для підготовки бакалаврів за спеціальністю «Архітектура та містобудування».

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Данченко Ю.М., Обіженко Т.М., Уманська Т.І., Барабаш О.С. Епоксидні матеріали у будівництві, архітектурі і реставрації: проблеми і перспективи (огляд) // Науковий вісник будівництва, 2018, Т. 94, №4, С. 160-170.
2. Пахаренко В.А., Яковлева Р.А., Пахаренко А.В. Переработка полимерных композиционных материалов. – К.: Издательская компания «Воля», 2006, 552 с.
3. Серикова Л. С., Пищулина В. В. Классификация строительных материалов использующихся при реставрации памятников архитектуры // Научный альманах, 2018, №1-2, С. 39-42.
4. Рощина С. И., Лукин М. В., Лукина А. В., Лисятников М. С. Восстановление деревянной балки импрегнированием полимерной композицией на основе эпоксидной смолы // Лесотехнический журнал, 2015, №3, С.183-190.
5. Nadir A. Potential use of decayed wood in production of wood plastic composite // Industrial Crops and Products, 2015, №15, p. 192-195.
6. Муртазина С.А. Области применения полимерных материалов в современном дизайне // Вестник Казанского технол. ун-та, 2010, №10, С. 146-150.

7. Алиева Дж.Э., Кийикбаева А.Ы., Уманова Н.Д. Использование полимерных материалов в строительстве // Вестник КГУСТА, 2013, №3, С. 245-252.
8. Семенов В. В., Кравец А.И. Применение полимерных композиционных материалов в строительных конструкциях // Молодежный вестник ИРГТУ, 2017, №2(26). С. 23.
9. Струмскас О.В., Данченко Ю.М. Реставрація і відновлення натурального каменю з використанням епоксидних матеріалів // Матеріали VI Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Об'єднані наукою: перспективи міждисциплінарних досліджень», Київ, 2019, С. 81-83.
10. Струмскас А.В., Данченко Ю.М. Эффективные эпоксидные полимерные материалы в реставрации и реконструкции памятников архитектуры // II Міжнародна конференція «Інноваційні технології в науці та освіті. Європейський досвід». Дніпро – Гельсінкі, 2018, С. 419-423.
11. Крамаренко А. В., Прокофьева Ю. А. Некоторые аспекты ремонтно-восстановительных мероприятий при работе с натуральным каменным материалом // Наука и образование: новое время. – 2017. – №2. – Режим доступа: www.articulus-info.ru
12. Патент на полезную модель № 98173 РФ. МПК В44С 1/00. Технологическая линия для нанесения полимерного покрытия керамического кирпича / Ананина М. Ю., Лапунова К. А., Котляр В. Д. – Оpubл. 10.10.2010; Бюл. № 28.
13. Лобов О. И., Ананьев А. И., Ананьев А. А. Энергоэффективность, долговечность и безопасность наружных стен и зданий из керамических материалов // Строительные материалы. – 2010. – №4. – С. 10-14.
14. Котляр В. Д., Новиков А. С., Терёхина Ю. В. Технология и дизайн керамического кирпича с декоративным полимерным покрытием с эффектом «деграде» // Инженерный вестник Дона. – 2013. – №4. – С. 208-212.

15. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров, М.: Химия, 1991, 260 с.
16. Лебедев Є. В., Савельєв Ю. В., Коляда В. М. Функціональні полімери та композиційні матеріали на їх основі для будівництва. Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка, 2011, Вип.42, С. 76-80.
17. Букетов А. В., Сапронов О. О. Дослідження залежності властивостей епоксидних композитів від вмісту дисперсних наповнювачів з метою формування захисних покриттів для підйомно-транспортних механізмів. Hebezeuge und Fördermittel, 2013, №3(39), Р. 92-107.
18. Сапронов О. О., Букетова Н. М. Використання вторинних енергоресурсів для підвищення адгезійних і фізико-механічних властивостей епоксидних композитів. Міжвузівський збірник «НАУКОВІ НОТАТКИ», 2016, №53, С.152-159.
19. Редько О. І. Дослідження критичного вмісту наповнювачів різної природи для формування покриттів з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Міжвузівський збірник «НАУКОВІ НОТАТКИ», 2014, №44, С. 241-248.
20. Букетов А. В., Скирденко В. О. Вплив наповнювачів, що є відходами промислового виробництва, на фізико-механічні і теплофізичні властивості епоксидних композитних матеріалів. Міжвузівський збірник «НАУКОВІ НОТАТКИ», 2013, №43, С. 28-33.
21. Danchenko Yu., Andronov V., Rybka E., Skliarov S. Investigation into acid-basic equilibrium on the surface of oxides with various chemical nature. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. № 4/12(88). P. 17–25.
22. Danchenko Yu., Barabash E., Strumskas A. Modeling of intermolecular interactions between epoxyamine grid and hydroxide of metals // 2nd International Scientific Conference “Chemical Technology and Engineering”: Proceedings, Lviv, 2019, p. 40-42.