

ISSN 2786-5371

TECHNOLOGIES AND ENGINEERING

ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖИНІРИНГ



Том 27, № 4, 2026



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖИНІРИНГ

Том 27, № 4, 2026

DOI:10.30857/2786-5371.2026.4

Наукове фахове видання

Періодичність виходу: 6 разів на рік

Дата заснування: грудень 1999 р.

Київ 2026

Засновником видання «Технології та інжиніринг» є

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

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

Том 27, № 4, 2026

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

Журнал зареєстровано як суб'єкт у сфері друкованих медіа – ідентифікатор R30-05423 (Рішення Національної Ради від 08.08.2024 р. №2520).

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

Журнал входить до переліку наукових фахових видань України. Наказ МОН України від 11.06.2026 №928 (додаток 4). Категорія Б, спеціальності – G1, I8.

ISSN 2786-5371 print
ISSN 2786-538X online

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

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

Засновник і видавець:

Київський національний університет технологій та дизайну
Україна, 01011, м. Київ, вул. Мала Шияновська, 2

Головний редактор:

Валейка Віргіліус – PhD, професор кафедри хімії та технології полімерів Каунаського технологічного університету, Литва.

Заступник

головного редактора:

Плаван Вікторія Петрівна – доктор технічних наук, професор, Лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, завідувачка кафедри хімічних технологій та ресурсозбереження Київського національного університету технологій та дизайну, Україна.

Відповідальний секретар:

Кривонос Олена Олександрівна.

Тематична спрямованість журналу «Технології та інжиніринг»: фундаментальні і прикладні дослідження в галузі хімії, хімічних технологій та фармації. Особлива увага приділяється питанням розробки, дослідження та впровадження ресурсоефективних, енергозберігаючих процесів хімії, хімічних технологій та фармації, екологічної безпеки хімічних і фармацевтичних виробництв, впровадження принципів «зеленої» хімії, а також переробки відходів та вторинної сировини.

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

АДРЕСА РЕДАКЦІЇ:

01011, м. Київ, вул. Мала Шияновська, 2, корп. 1, к. 1-347

тел./факс: +38 (044) 256-21-39

e-mail: vistnuk@knu.edu.ua; <https://jrn.knu.edu.ua/index.php/techeng>

Рекомендовано до друку Вченою радою Київського національного університету технологій та дизайну, протокол № 2 від 30.09.2026 р.

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

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE

TECHNOLOGIES AND ENGINEERING

Volume 27, Issue 4, 2026

DOI:10.30857/2786-5371.2026.4

Scientific Specialized Edition

Issued: 6 times a year

Founded: December, 1999

Kyiv 2026

The owner of «Technologies and Engineering» is

KYIV NATIONAL UNIVERSITY OF TECHNOLOGIES AND DESIGN

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

Vol. 27, № 4, 2026

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

The magazine is registered as an entity in the field of print media – identifier R30-05423 (Decision of the National Council dated August 8, 2024 No. 2520).

License for publishing activity is ДК №993, originating date 24.07.2002
The journal is listed & reregistered in Higher Attestation Commission of Ukraine: №928 dated 11.06.2026 “Technologies and Engineering” in the list of professional publications: cat. B, specialties – G1, I8.

ISSN 2786-5371 print
ISSN 2786-538X online

The journal is registered in ISSN International Centre, Paris.

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

Owner and Publisher:

Kyiv National University of Technologies and Design
Ukraine, 01011, Kyiv, 2, Mala Shyianovska Str.

Editor-in-Chief:

Valeika Virgilijus – professor, PhD, Department of Polymer Chemistry and Technology, Kaunas University of Technology, Lithuania.

Deputy Editor:

Viktoriiia Plavan – Doctor of Technical Sciences, Professor, Laureate of the State Prize of Ukraine in the field of science and technology, head of the Department of Chemical Technologies and Resource Conservation, Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine.

Executive secretary:

Olena Kryvonos

Thematic focus of the journal "Technologies and Engineering": fundamental and applied research in the field of chemistry, chemical technologies and pharmacy. Special attention is paid to the issues of development, research and implementation of resource-efficient, energy-saving processes of chemistry, chemical technologies and pharmacy, environmental safety of chemical and pharmaceutical production, implementation of the principles of "green" chemistry, as well as waste and secondary raw materials processing.

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

EDITORIAL OFFICE:

01011, Ukraine, Kyiv, 2, Mala Shyianovska Str., office 1-347

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

e-mail: vistnuk@knutd.edu.ua; <https://jrnl.knutd.edu.ua/index.php/techeng>

Recommendations from Science Council of Kyiv National University of Technologies and Design, Protocol № 2, originating date 30.09.2026.

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

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

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

Валейка Віргіліус – PhD, професор кафедри хімії та технології полімерів Каунаського технологічного університету, Литва – *головний редактор*, ORCID: [0000-0003-4974-7626](https://orcid.org/0000-0003-4974-7626), [Scopus Author ID: 6505925938](https://scopus.com/authid/detail.url?authorID=6505925938).

Плаван Вікторія Петрівна – доктор технічних наук, професор, Лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, завідувачка кафедри хімічних технологій та ресурсозбереження Київського національного університету технологій та дизайну, Україна – *заступник головного редактора*, ORCID: [0000-0001-9559-8962](https://orcid.org/0000-0001-9559-8962), [Scopus Author ID: 6603130130](https://scopus.com/authid/detail.url?authorID=6603130130).

Хоменко Володимир Григорович – доктор технічних наук, професор, професор кафедри хімічних технологій та ресурсозбереження Київського національного університету технологій та дизайну, Лауреат Національної премії України імені Бориса Патона, Україна, ORCID: [0000-0003-0013-8010](https://orcid.org/0000-0003-0013-8010), [Scopus Author ID: 7004402598](https://scopus.com/authid/detail.url?authorID=7004402598).

Савченко Богдан Михайлович – доктор технічних наук, професор, професор кафедри хімічних технологій та ресурсозбереження Київського національного університету технологій та дизайну, Україна, ORCID: [0000-0002-8636-5734](https://orcid.org/0000-0002-8636-5734), [Scopus Author ID: 57212779258](https://scopus.com/authid/detail.url?authorID=57212779258).

Іщенко Олена Володимирівна – доктор технічних наук, професор, професор кафедри промислової фармації Київського національного університету технологій та дизайну, Україна, ORCID: [0000-0002-9510-6005](https://orcid.org/0000-0002-9510-6005), [Scopus Author ID: 57200013816](https://scopus.com/authid/detail.url?authorID=57200013816).

Бессарабов Володимир Іванович – доктор технічних наук, професор за кафедрою промислової фармації, директор Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Україна, ORCID: [0000-0003-0637-1729](https://orcid.org/0000-0003-0637-1729), [Scopus Author ID: 36917184700](https://scopus.com/authid/detail.url?authorID=36917184700).

Мокроусова Олена Романівна – доктор технічних наук, професор, Лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, професор кафедри товарознавства та митної справи Державного торговельно-економічного університету, Україна, ORCID: [0000-0003-1943-8048](https://orcid.org/0000-0003-1943-8048), [Scopus Author ID: 42062042800](https://scopus.com/authid/detail.url?authorID=42062042800).

Миронюк Олексій Володимирович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної технології композиційних матеріалів Національного технічного університету України КПІ ім. Сікорського, Україна, ORCID: [0000-0003-0499-9491](https://orcid.org/0000-0003-0499-9491), [Scopus Author ID: 57190497257](https://scopus.com/authid/detail.url?authorID=57190497257).

Коваленко Сергій Іванович – доктор фармацевтичних наук, професор за кафедрою фармацевтичної хімії, головний науковий співробітник НДІ хімії і геології Дніпровського національного університету ім. Олеся Гончара, Україна, ORCID: [0000-0001-8017-9108](https://orcid.org/0000-0001-8017-9108), [Scopus Author ID: 55423997600](https://scopus.com/authid/detail.url?authorID=55423997600).

Карпічев Євген – PhD, старший науковий співробітник, кафедра хімії та біотехнології, керівник групи в Талліннському технологічному університеті, Естонія, ORCID: [0000-0003-2322-6750](https://orcid.org/0000-0003-2322-6750), [Scopus Author ID: 57217491899](https://scopus.com/authid/detail.url?authorID=57217491899).

ЗМІСТ

1. **Вахітов Р., Калафат К., Таран Н., Вахітова Л.**
Вплив оксидів та наноксидів титану і цинку на термостійкість інтумесцентних систем 8
2. **Хоменко В., Савченко Б., Сова Н., Слєпцов О., Бутенко О.**
Ефективна діелектрична проникність 3D-друкованих структур з удароміцного полістиролу у мікрохвильовому діапазоні 20
3. **Ляшок І., Сікора А.**
Електроформовані ультратонкі волокнисті матеріали з рослинними екстрактами: технологічні особливості та перспективи медичного застосування 34
4. **Титаренко С., Страшний В.**
Аналіз сучасних підходів до підвищення атмосферостійкості полімерних композитів декоративного призначення 45
5. **Шкарлат П., Гармаш С.**
Біорозкладні полімерні матеріали на основі крохмалю: сучасний стан, властивості, технології та перспективи 57
6. **Лозовий О., Плавач В.**
Сучасні тенденції та інноваційні підходи у технологіях переробки полімерних відходів 70
7. **Ілляшенко Ю., Єфименко В.**
Модифікація експлуатаційних властивостей рослинних моторних олив 82
8. **Борисенко О., Логвінков С., Горбунов К., Клочко Н.**
Особливості фазового складу та мікроструктури керамічних матеріалів на основі системи ZrO_2-TiO_2 90
9. **Іщенко О., Єганян М.**
Розпилювальне сушіння, відцентрове формування волокон та електроформування у сучасних фармацевтичних технологіях 102

TABLE OF CONTENTS

1.	Vakhitov R., Kalafat K., Taran N., Vakhitova L. Effect of titanium and zinc oxides and their nanoforms on the thermal stability of intumescent systems	8
2.	Khomenko V., Savchenko B., Sova N., Slieptsov O., Butenko O. Effective relative permittivity of 3D-printed high-impact polystyrene structures in the microwave frequency range	20
3.	Liashok I., Sikora A. Electrospun ultrathin fibrous materials with plant extracts: technological features and prospects for medical applications	34
4.	Tytarenko S., Strashnyi V. Analysis of modern approaches to enhancing the weathering resistance of decorative polymer composites	45
5.	Shkarlat P., Garmash S. Starch-based biodegradable polymer materials: current state, properties, technologies and future prospects	57
6.	Lozovyi O., Plavan V. Current trends and innovative approaches in polymer waste recycling technologies	70
7.	Illiashenko Yu., Yefymenko V. Modification of the operational properties of vegetable-based engine oils	82
8.	Borysenko O., Logvinkov S., Gorbunov K., Klochko N. Features of the phase composition and microstructure of ceramic materials based on the ZrO_2 – TiO_2 system	90
9.	Ishchenko O., Yeganyan M. Spray drying, centrifugal fibre formation and electrospinning in modern pharmaceutical technologies	102

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2026.4.1>

Received: 26.06.2026
Revised: 21.08.2026
Accepted: 30.09.2026
Published: 05.10.2026

Раміль ВАХІТОВ, Костянтин КАЛАФАТ,
Надія ТАРАН, Любов ВАХІТОВА

Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН
України, Київ, Україна

УДК 667.637.4:
614.841.33:620.3

ВПЛИВ ОКСИДІВ ТА НАНООКСИДІВ ТИТАНУ І ЦИНКУ НА ТЕРМОСТІЙКІСТЬ ІНТУМЕСЦЕНТНИХ СИСТЕМ

Мета. Дослідження впливу оксидів титану (TiO_2) та цинку (ZnO) у мікро- та нанорозмірному стані на процеси спучення, термодеструкції та формування коксового шару інтумесцентних систем складу поліфосфат амонію, меламін, пентаеритрит, співполімер етилену з вінілацетатом. Актуальність дослідження зумовлена необхідністю підвищення термостійкості та ефективності вогнезахисних покриттів шляхом модифікації їх складу функціональними добавками, зокрема наноксидними матеріалами.

Методика. Методами термогравіметричного аналізу, ІЧ-спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії встановлено закономірності впливу природи оксидів і їх дисперсності на перебіг термохімічних процесів в інтумесцентній системі.

Результати. Показано, що TiO_2 забезпечує максимальний коефіцієнт спучення та інтенсивне формування структури коксу, тоді як ZnO підвищує стабільність коксового шару. Використання досліджуваних нанорозмірних оксидів призводить до суттєвого підвищення термостійкості систем, що проявляється у зниженні швидкості втрати маси, зміщенні температур деструкції у високотемпературну область та збільшенні виходу коксового залишку. ІЧ-спектроскопічний аналіз підтверджує формування фосфор- та азотовмісного каркасу з розвитком структур типу P–N–C і ароматизованих фрагментів, відповідальних за стабільність коксу.

Наукова новизна. Вперше встановлено, що наноксиди металів беруть участь у каталітичних процесах дегідратації та карбонізації, а також сприяють міжфазному зішиванню полімерної матриці та формуванню цільної тривимірної структури коксового шару. Показано, що найбільш ефективною є система з наноксидом цинку, яка забезпечує максимальний вихід коксу та підвищену термостійкість інтумесцентного шару.

Практична значущість. Експериментально доведено та науково обґрунтовано доцільність застосування модифікованих наноксидами металів інтумесцентних систем як високоефективних вогнезахисних покриттів. Отримані результати відкривають нові технологічні підходи до спрямованого регулювання властивостей вогнезахисних композицій і можуть бути використані при розробці нових рецептур інтумесцентних матеріалів із покращеною вогнезахисною ефективністю для будівельної галузі.

Ключові слова: інтумесцентні покриття; оксид титану; оксид цинку; наноксиди; термогравіметричний аналіз; ІЧ-спектроскопія; карбонізація; коксовий шар; вогнезахист.

Вступ. Інтумесцентні вогнезахисні покриття є одним із найефективніших способів підвищення вогнестійкості матеріалів та конструкцій. Під впливом тепла такі покриття утворюють ізоляційний термостійкий шар коксу, обмежуючи теплопередачу та доступ кисню до поверхні [1–3]. Традиційні інтумесцентні системи (IFR) базуються на комбінації джерела кислоти (поліфосфат амонію, APP), донору вуглецю (пентаеритрит, PE) та газоутворювача (меламін, MA), пов'язаних з полімерною матрицею [4]. Остання відіграє ключову роль у формуванні та стабілізації шару коксу [5–7].

В дослідженнях [8–10] показано, що серед полімерних складових інтумесцентних систем, придатних до промислових втілень, значний інтерес викликають полімери етиленвінілацетату (EVA). Ці полімерні матриці поєднують у собі легкість нанесення, адгезійні властивості, технологічність та здатність брати участь у процесах карбонізації. Однак їхня відносно висока горючість, як продемонстровано, наприклад, в роботах [11, 12]

вимагає модифікації інтумесцентних систем для підвищення термостійкості та вогнезахисної ефективності.

Перспективним підходом до вирішення проблем інтумесцентного вогнезахисту є додавання нанорозмірних добавок [13–15], зокрема оксидів металів, які проявляють каталітичну активність у процесах термічного розкладання та сприяють утворенню щільного та міцного коксового шару [16–18]. Слід підкреслити, що наноглини, вуглецеві матеріали, кремнеземи, як нанодобавки в інтумесцентні покриття, активно вивчаються і обговорюються в наукових джерелах [8, 13]. Що стосується наноксидів металів, то існують поодинокі дослідження з впливу цих сполук на високотемпературні реакції між компонентами інтумесцентної системи [19–21]. Тому порівняльний вплив різних типів оксидів та їх нанодисперсних форм на характеристики інтумесцентних систем, зокрема за участю таких полімерів як EVA, залишається недостатньо дослідженим, що робить це дослідження особливо актуальним.

Наукова новизна цього дослідження полягає у з'ясуванні впливу різних типів оксидів металів (TiO_2 , ZnO) та їх нанометричних форм на процеси спучення, термічного розкладання та формування коксового шару в інтумесцентних системах на основі EVA. Це перше систематичне порівняння характеристик мікро- та наноксидів в одній композитній системі, що демонструє відмінності в їхній ролі у формуванні структури коксового бар'єру та термічній стабільності.

Постановка завдання. Метою роботи є встановлення закономірностей впливу оксидів та наноксидів титану і цинку на ефективність інтумесцентних систем на основі EVA.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися такі завдання:

1. Дослідити вплив TiO_2 та ZnO на коефіцієнт спучення інтумесцентних композицій у температурному інтервалі термічної активації.
2. Оцінити вплив мікро- та наноформ оксидів на термостійкість систем за показниками втрати маси та виходу коксового залишку.
3. Обґрунтувати механізми дії оксидів і наноксидів металів у процесах термодеструкції та коксоутворення полімерної матриці.

Вибір об'єктів дослідження обумовлений тим, що TiO_2 є незамінним пігментом вогнезахисних покриттів реактивного типу (IFR), завдяки своїй високій термічній стабільності та здатності утворювати захисні шари з APP під час горіння. Крім того, TiO_2 має каталітичні властивості щодо розщеплення шкідливих газів (чадний газ та леткі органічні сполуки), які утворюються під час горіння [13, 22]. В свою чергу ZnO підвищує вогнестійкість полімерів, утворюючи захисний обвуглений шар, який ізолює матеріал від подальшого впливу тепла [23, 24]. ZnO також проявляє властивості захисту від ультрафіолетового випромінювання, що покращує довговічність покриття.

Матеріали і методи. У роботі використовували водну дисперсію вінілацетат-етилен Vinnapas® EZ 3010 (Wacker, США), поліфосфат амонію типу II CF-APP 201 (Shifang Changfeng Chemical Co., Ltd., Китай), пентаеритрит мікронізований Charmor PM40 (Perstorp Holding AB, Швеція), меламін (Borealis Agrolinz Melamine GmbH, Австрія), діоксид титану Ti-Pure R-902 (DuPont, США), оксид цинку (Rongda Chemical Co. Ltd, Китай). Застосовували також наноксид титану ($\text{TiO}_2\text{-n}$) та наноксид цинку (ZnO-n) виробництва Changzhou Konada New Materials Technology Co., Ltd. (Китай).

Для приготування інтумесцентних композицій (IFR) в лабораторний дисольвер з об'ємом робочої чаші $0,2 \text{ дм}^3$ додавали воду, диспергатор та оксид (наноксид) металу. Суміш перемішували протягом 15 хв. Додавали компоненти інтумесцентної системи: APP, PE, MA в передбачених кількостях. Суміш перемішували протягом 30 хв при швидкості фрези 900–1000 об/хв. До отриманої пасти додавали відповідну водну дисперсію полімеру та перемішували при швидкості фрези 500–600 об/хв протягом 30 хв. Співвідношення компонентів системи IFR

складає APP:МА:РЕ:оксид металу: EVA = 3,2:1:1,2:1:0,6:1,8. Готову інтумесцентну фарбу зберігали у герметичній ємності.

Термогравіметричний аналіз (ТГА) проводили на приладі «Thermoscan-2» (TA Instruments, Китай) в атмосфері повітря у температурному діапазоні від 25 до 800 °С при швидкості нагрівання 10 °С/хв. Маса зразків становила 5–10 мг. ІЧ-спектроскопічні випробування проводили на приладі IKS-40 в області 400–4000 см⁻¹. В дослідженнях використовували скануючий електронний JSM-6490 LV (Японія).

Результати та обговорення. У роботі досліджено вплив оксидів TiO₂ та ZnO у мікро- та нанорозмірному стані на процеси спучення, термодеструкції та формування коксового шару інтумесцентної системи APP/PE/MA/EVA.

За даними SEM (рис. 1) доведено нанорозмірний стан оксидів: нанооксиди TiO₂ та ZnO характеризуються агрегатованою морфологією з розвинутою поверхнею та розміром частинок у межах 50–100 нм (TiO₂-n) і 50–150 нм (ZnO-n).

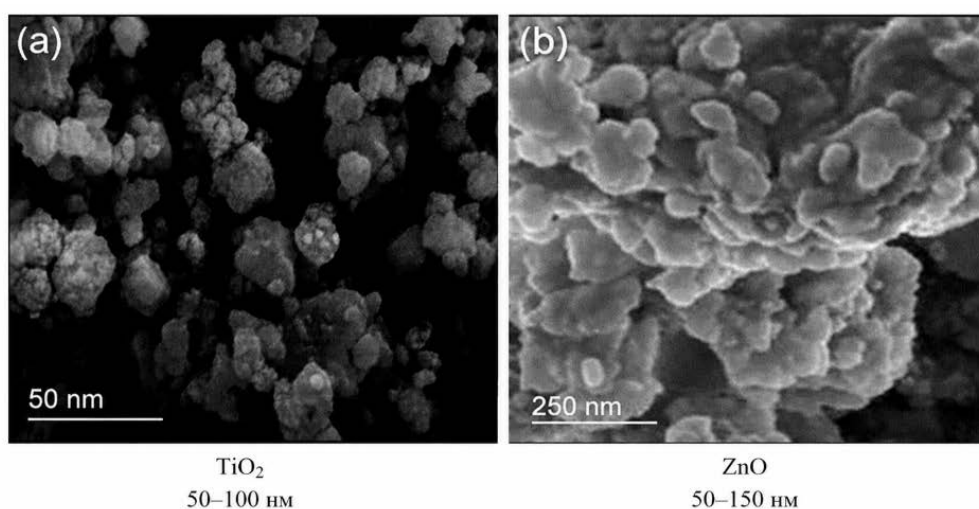


Рис. 1. SEM-зображення нанооксидів: (a) TiO₂ (50–100 нм); (b) ZnO (50–150 нм)

Така структура оксидів забезпечує високу дисперсність у полімерній матриці та може впливати на хімічні процеси інтумесцентного вогнезахисту за механізмами, відмінними від механізмів, притаманних оксидам у формі мікрочастинок.

Залежності об'ємного коефіцієнта спучення K (см³/г) від температури представлені на рис. 2. В цьому дослідженні було застосовано поетапне вивчення характеристик коксового шару інтумесцентної композиції [12].

Суть методики полягає в аналізі характеристик утвореного коксу після витримки зразків IFR при певній температурі від 100 до 600 °С. Як основний оціночний параметр вогнезахисного ефекту є об'ємний коефіцієнт спучення (K , см³/г), який визначається як відношення об'єму утвореного коксового шару до вихідної маси зразка. Результати рис. 2 демонструють, що для систем з TiO₂ досягаються максимальні значення $K_{\max} = 52\text{--}54$ см³/г у діапазоні 380–420 °С. Для ZnO значення $K_{\max}$ є нижчими (33–35 см³/г), а також спостерігається швидша деградація коксового шару при температурах вище 500 °С.

Заміна нанооксидами оксидів у мікроформі призводить до покращення характеристик спучення: для TiO₂-n розширюється температурний інтервал стабільності коксу до ~550 °С, а для ZnO-n спостерігається зростання $K_{\max}$ до 42–44 см³/г, а також підвищується значення залишкового K при 600 °С.

Узагальнене порівняння впливу досліджених оксидів на інтенсивність та характер спучення IFR представлено у табл. 1.

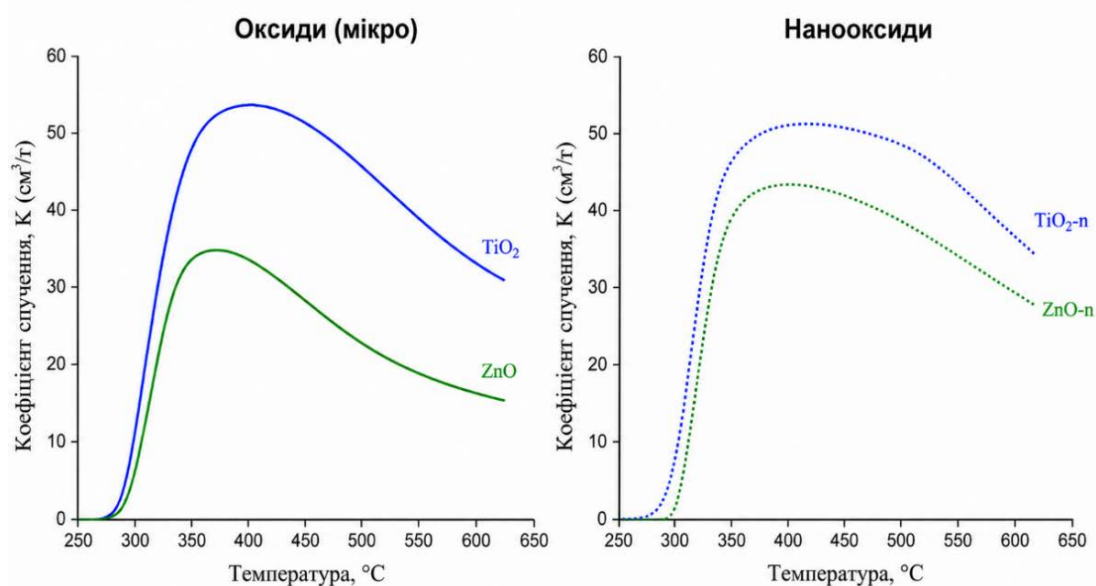


Рис.2. Залежності коефіцієнта спучення K ($\text{см}^3/\text{г}$) від температури для інтумесцентних систем з TiO_2 , ZnO та їх наноструктурними модифікаціями

Таблиця 1

Вплив оксидів та нанооксидів на параметри спучення IFR

Оксид	K_{max} , $\text{см}^3/\text{г}$	Температура K_{max} , $^{\circ}\text{C}$	Інтервал стабільності K , $^{\circ}\text{C}$	K при 600°C , $\text{см}^3/\text{г}$	Характер дії/ міцність коксового шару
TiO_2	52–54	380–420	350–500	30–32	інтенсивне спучення/середня
ZnO	33–35	340–380	320–450	14–16	помірне спучення/середня
$\text{TiO}_2\text{-n}$	50–52	380–420	350–550	34–36	інтенсивне спучення/висока
ZnO-n	42–44	360–400	330–520	28–30	інтенсивне спучення/висока

Результати ТГА/ДТГ IFR-систем з варіацією оксидів представлені на рис. 3 та в табл. 2. За цими результатами встановлено, що досліджені системи характеризуються переважно одностадійним механізмом термодеструкції.

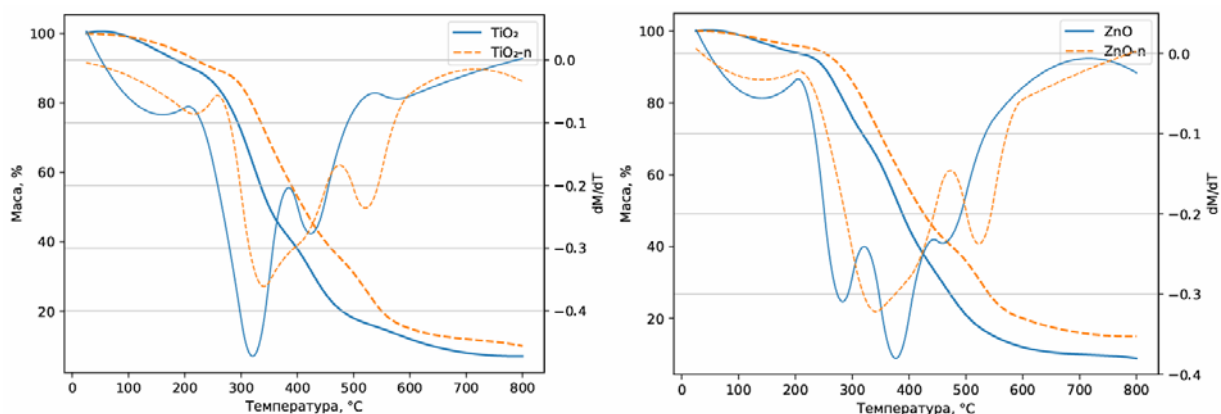


Рис. 3. Термогравіметричні (ТГА) та диференційно-термогравіметричні (ДТГ) криві зразків TiO_2 та $\text{TiO}_2\text{-n}$, ZnO та ZnO-n

Термогравіметричний аналіз показав, що використання наномодифікованих оксидів підвищує термостійкість інтумесцентних систем в порівнянні з системами, які містять мікророзмірні оксиди. Це підтверджено зростанням $T_{\max}$ для TiO_2 -n (до 341 °C) та зміщенням температур $T_{20\%}$ і $T_{50\%}$ у більш високотемпературну область для обох наноксидів.

Таблиця 2

Узагальнені параметри ТГА інтумесцентних систем

Оксид	$T_{\max}$, °C	$dW/dT_{\max}$, %/°C	$T_{20\%}$, °C	$T_{50\%}$, °C	Маса коксу, %
TiO_2	320	-0,47	277	351	7,1
TiO_2 -n	341	-0,36	319	411	10,2
ZnO	377	-0,38	288	386	8,9
ZnO -n	342	-0,32	323	423	15,3

Крім того, для IFR з наноксидами спостерігається зниження швидкості розкладу ($dW/dT_{\max}$), що вказує на більш повільний та контрольований характер термодеструкції. Найбільш виражений ефект уповільнення швидкості встановлено для ZnO -n, для якого температура 50% втрати маси ($T_{50\%}$) є найвищою та досягає 423 °C. Присутність наноксидів сприяє збільшенню коксового залишку, максимальне значення якого становить 15,3% для системи з ZnO -n.

ІЧ-спектри коксових залишків досліджених IFR при 400 °C, що представлені на рис. 4 та табл. 3, містять характерні смуги $(\text{RO})_3\text{P}=\text{O}$ ($\sim 1270 \text{ cm}^{-1}$), $(\text{RNH})_3\text{P}=\text{O}$ ($\sim 1225 \text{ cm}^{-1}$) та $\text{P}-\text{N}-\text{C}$ ($\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$), а також смуги амідних груп ($\sim 1650\text{--}1550 \text{ cm}^{-1}$) та ароматичних структур ($\sim 1670\text{--}1620 \text{ cm}^{-1}$). Для систем з ZnO і ZnO -n додатково спостерігаються смуги $\text{Me}-\text{O}$ ($\sim 610\text{--}505 \text{ cm}^{-1}$).

Аналіз ІЧ-спектрів (табл. 3) у поєднанні з даними ТГА (табл. 2) демонструє, що в інтервалі 200–400 °C відбувається основна стадія термодеструкції, пов'язана з дегідратацією амоній поліфосфату, деструкцією полімерної матриці (EVA) і пентаеритриту та взаємодією меламіну з продуктами розкладу компонентів IFR. При цьому інтенсивність та напрямки хімічних перетворень залежать від природи оксидів – мікроформа чи наноструктура.

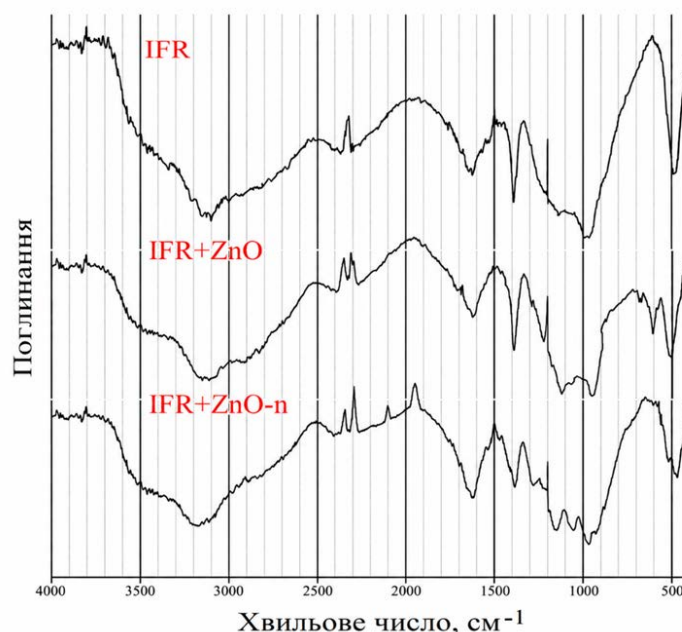


Рис. 4. ІЧ-спектри інтумесцентних систем при 400 °C:
IFR – базовий склад (без оксидів); IFR+ZnO; IFR + ZnO-n

Таблиця 3

Інтерпретація ІЧ-спектрів та вірогідні хімічні процеси

Хвильове число, см^{-1}	Група / зв'язок	Вірогідний процес	Зв'язок з ТГА
3400–3450	O–H	Адсорбована вода	Початок дегідратації, 100–150 °C
2880–2950	C–H	Деструкція полімеру EVA та PE	Втрата маси, 200–300 °C
1710	C=O	Розклад EVA, реакції заміщення біля C=O	Початок карбонізації, 220–400 °C
1650, 1550	амідні групи	Реакція МА з EVA (аміноліз)	Активна деструкція МА 250–400 °C
1620–1650	Me–O	Каталітична дія ZnO	Зміщення $T_{\max}$, участь у формуванні коксу
1225	(RNH) ₃ P=O	P–C структури	Стабілізація каркасу
1050	P–N–C	Формування C–P–N каркасу	Зниження швидкості DTG
1200–1000	C–N, P–N	Зшивання та карбонізація	Збільшення коксового залишку
1670–1620	C=C	Ароматизація, утворення коксу	Стабілізація коксового шару
610–505	Me–O	Каталітична дія ZnO	Зміщення $T_{\max}$, формування коксу

Отримані результати (рис. 2–4, табл. 1–2) свідчать, що вплив оксидів металів на термостійкі та вогнезахисні властивості інтумесцентної системи визначається не лише їх хімічною природою, але й дисперсністю, яка впливає на інтенсивність міжфазних взаємодій та перебіг термохімічних процесів між компонентами IFR.

Встановлені відмінності між системами з TiO_2 і ZnO вказують на різні механізми їх участі у формуванні інтумесцентного шару. TiO_2 позитивно впливає на стадію початку спучення та стабілізації утвореного спіненого коксу, що відображається у більш інтенсивному розвитку пористої структури (рис. 2).

Аналіз температурних залежностей коефіцієнта спучення демонструє, що введення оксидів істотно змінює кінетику формування та стабільність коксового шару. Коефіцієнти спучення IFR, у яких присутній TiO_2 , мають більші значення, ніж аналогічні для ZnO , незалежно від морфології оксиду. В той же час ZnO не забезпечує максимального об'єму, але сприяє формуванню більш структурованого та термостійкого коксового шару, що узгоджується зі значенням втрати маси (рис. 3) та кінцевим коксовим залишком (табл. 2). Для мікродисперсних оксидів встановлено, що TiO_2 забезпечує максимальні значення коефіцієнта спучення у діапазоні 380–420 °C, а ZnO формує коксові шари з максимальним значенням $K_{\max}$ при 320–450 °C.

Використання наноксидів призводить до деякої зміни характеру спучення IFR-систем. Для TiO_2 -п відзначається розширення температурного інтервалу стабільності вуглецевого коксу до ~550 °C та зростання залишкового значення K при 600 °C, що свідчить про підвищення термостійкості сформованого шару. Найбільш виражений позитивний ефект формування коксового шару встановлено для ZnO -п: значення $K_{\max}$ зростає майже на 30% в порівнянні з ZnO , інтервал стабільності коксу збільшується до ~520 °C, а значення K при 600 °C зростає майже вдвічі.

Таким чином, наноксиди забезпечують не лише підвищення інтенсивності спучення, але й суттєве уповільнення термоокислювальної деструкції коксового шару. При цьому TiO_2 визначає максимальний рівень спучення, тоді як ZnO , особливо у наноформі, відіграє ключову роль у стабілізації структури коксу.

Узагальнені параметри ТГА (табл. 2) показують, що наномодифікація оксидів призводить до уповільнення термодеструкції, зміщення процесів розкладу у

високотемпературну область та зростання коксового залишку. Для TiO_2 -n спостерігається підвищення T_{max} (з 320 до 341 °C) і $T_{50\%}$ (з 351 до 411 °C), тоді як для ZnO -n попри зниження T_{max} (з 377 до 342 °C), фіксується максимальне зростання $T_{50\%}$ до 423 °C, що вказує на стабілізацію матеріалу на пізніх стадіях деструкції. Одночасно зменшується швидкість розкладу (dW/dT_{max}), що свідчить про зростання термостійкості утвореного вуглецевого коксу за рахунок участі ZnO -n, як каталізатора хімічних процесів з вірогідним вбудуванням в структуру коксового шару. Найбільш суттєвий ефект проявляється у зростанні маси коксового залишку (табл. 2), який досягає максимального значення для ZnO -n (15,3%). Підвищення коксоутворення за участю наноксидів зумовлене бар'єрним ефектом нанопоповнювачів, каталітичною карбонізацією та формуванням більш щільного теплозахисного шару.

Таким чином, застосування наноксидів забезпечує підвищення термостійкості IFR-систем, зниження швидкості їх термодеструкції та збільшення коксового залишку, що є ключовими чинниками підвищення вогнезахисної ефективності інтумесцентних покриттів.

ІЧ-спектроскопічні дані (рис. 4, табл. 2) підтверджують, що формування термостійкого коксового шару відбувається через розвиток поліфосфатних карбонізованих структур з утворенням фосфор- і азотовмісних зв'язків. Найбільш інформативною для розрізнення продуктів термічного розпаду для досліджуваних систем є ІЧ-область 1700–800 cm^{-1} , де фіксуються поглинання груп $(\text{RO})_3\text{P}=\text{O}$ (1270 cm^{-1}), $(\text{RNH})_3\text{P}=\text{O}$ (1225 cm^{-1}), $\text{P}-\text{N}-\text{C}$ (1050 cm^{-1}).

Аналіз ІЧ-спектрів інтумесцентних композицій APP/PE/MA/EVA в присутності і відсутності оксидів, представлених на рис. 4, дозволяє визначити чіткі смуги поглинання амідних груп $(\text{O}=\text{C}-\text{NH}-)$ – 1650 cm^{-1} та 1550 cm^{-1} . Ці смуги є характеристичними і однозначно вказують на протікання реакції між меламіном і співполімером EVA. Дані цих спектрів не суперечать також припущенню про формування полімерного каркаса із C, P, N – атомів: в спектрах є присутніми характеристичні смуги $\text{C}-\text{N}$ (1220–1020 cm^{-1}), $\text{C}-\text{P}$ (1200–1000 cm^{-1}), $\text{P}-\text{N}$ (1220–950 cm^{-1}), $\text{C}-\text{C}$ (1250–1200 cm^{-1}), $\text{C}=\text{C}$ (1670–1620 cm^{-1}). При усій спільності ознак хімічних перетворень, спостережуваних у базовій і модифікованій системах, ІЧ-спектри коксових залишків IFR, що містять ZnO -n, демонструють більшою мірою збереження нативної структури, а відповідно й уповільнення процесів термоокислювальної деструкції інтумесцентної композиції (табл. 2).

Участь оксидів металів у термохімічних перетвореннях інтумесцентної системи реалізується через комплекс взаємопов'язаних процесів: каталіз дегідратації, етерифікації та амінолізу, промотування окислювального дегідрування з утворенням спряжених структур, а також міжмолекулярне зшивання полімерної матриці. Додатково можливе блокування реакційно-активних центрів на поверхні полімеру за рахунок формування термостабільних фрагментів з високою енергією зв'язку, що обмежує радикальні деструктивні процеси [16, 20].

У температурному діапазоні 500–600 °C визначальним є включення металовмісних фрагментів у структуру коксового залишку, що сприяє його ущільненню та підвищенню термостійкості. Одночасно реалізується міжфазне зшивання з формуванням зв'язків типу $\text{P}-\text{N}-\text{C}$ і $\text{C}-\text{N}$, що забезпечує структурну цілісність шару та узгоджується зі зниженням швидкості втрати маси (рис. 3).

Суттєвим чинником є також бар'єрний ефект, який проявляється у зменшенні дифузії летких продуктів і кисню через утворений вуглецевий шар. Для наноксидів він посилюється за рахунок більш однорідного розподілу та формування щільнішої структури, що обмежує масо- та теплообмін [13].

Підсумовуючи отримані експериментальні дані з інформацією наукових джерел, слід констатувати, що дія наноксидів визначається синергетичним поєднанням трьох механізмів: каталітичної карбонізації, міжфазного зшивання та бар'єрного ефекту. Їх реалізація приводить до формування суцільного, структурно зв'язаного коксового шару типу $\text{C}-\text{P}-\text{N}-\text{Me}$ з підвищеною термостійкістю.

Найбільш ефективною є система з наноксидом цинку, для якої поєднання високої питомої поверхні, концентрації активних центрів та інтенсивної міжфазної взаємодії забезпечує максимальну ефективність зазначених механізмів. Результати роботи обґрунтовують доцільність використання наноксиду цинку як функціонального компонента інтумесцентних систем для підвищення термостійкості та стабільності коксового шару. ZnO-п може бути рекомендований для застосування у рецептурах вогнезахисних покриттів як ефективна добавка, що забезпечує формування більш щільного та термостійкого інтумесцентного бар'єра.

Висновки. У роботі встановлено закономірності впливу оксидів титану та цинку у мікро- і нанодисперсному стані на процеси спучення, термодеструкції та формування коксового шару інтумесцентних систем APP/PE/MA/EVA. Показано, що TiO_2 забезпечує більші значення коефіцієнта спучення, тоді як ZnO сприяє формуванню більш стабільного та термостійкого коксового шару.

Експериментально підтверджено, що застосування наноксидів підвищує термостійкість інтумесцентних систем, що проявляється у зміщенні температур деструкції у більш високотемпературну область, зниженні швидкості втрати маси та збільшенні виходу коксового залишку. Найбільш ефективною виявилася система з ZnO-п, для якої температура 50% втрати маси досягала 423°C , а вихід коксового залишку становив 15,3%.

ІЧ-спектроскопічний аналіз визначає формування термостійкого фосфор- і азотовмісного каркасу типу P–N–C та ароматизованих структур, відповідальних за стабільність коксового шару. Обґрунтовано, що дія наноксидів реалізується через каталітичну карбонізацію, міжфазне зшивання та бар'єрний ефект, які забезпечують формування щільного інтумесцентного шару та підвищення вогнезахисної ефективності систем.

Отримані результати демонструють доцільність використання наноксидів титану та цинку як функціональних модифікаторів інтумесцентних покриттів для підвищення їх термостійкості та ефективності вогнезахисту. Перспективи подальших досліджень пов'язані з вивченням синергетичної дії наноксидів з іншими наномодифікаторами, дослідженням довговічності покриттів після кліматичного старіння та оцінкою їх поведінки в умовах реальних пожежних сценаріїв.

References

1. Nazrun, T., Hassan, M. K., Hasnat, M. R., Hossain, M. D., Ahmed, B., & Saha, S. (2025). A Comprehensive review on intumescent coatings: formulation, manufacturing methods, research development, and issues. *Fire*, 8(4), 155. DOI: <https://doi.org/10.3390/fire8040155>.
2. Li, Y., Cao, C.-F., Chen, Z.-Y., Liu, S.-C., Bae, J., & Tang, L.-C. (2024). Waterborne intumescent fire-retardant polymer composite coatings: a review. *Polymers*, 16(16), 2353. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16162353>.
3. Yi, L., Feng, S., Wang, Z., Ding, Y., Chu, T., & Zhuang, Y. (2024). A comprehensive model to predict the fire performance of intumescent fire-retardant coating on steel substrate. *Journal of Building Engineering*, (95), 110127. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2024.110127>.
4. Fu, A., Ulusoy, B., Ahmadi, H., Wu, H., & Dam-Johansen, K. (2025). Intumescent coatings: Comprehensive advances with a focus on inorganic-

Література

1. Nazrun T., Hassan M. K., Hasnat M. R., Hossain M. D., Ahmed B., Saha, S. A. Comprehensive review on intumescent coatings: formulation, manufacturing methods, research development, and issues. *Fire*. 2025. No. 8 (4). Article 155. DOI: <https://doi.org/10.3390/fire8040155>.
2. Li Y., Cao C.-F., Chen Z.-Y., Liu S.-C., Bae J., Tang L.-C. Waterborne intumescent fire-retardant polymer composite coatings: a review. *Polymers*. 2024. No. 16 (16). Article 2353. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16162353>.
3. Yi L., Feng S., Wang Z., Ding Y., Chu T., Zhuang Y. A comprehensive model to predict the fire performance of intumescent fire-retardant coating on steel substrate. *Journal of Building Engineering*. 2024. No. 95. Article 110127. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2024.110127>.
4. Fu A., Ulusoy B., Ahmadi H., Wu H., Dam-Johansen K. Intumescent coatings: Comprehensive advances with a focus on inorganic-dominant systems. *Progress*

- dominant systems. *Progress in Organic Coatings*, (199), 108939. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108939>.
5. Yasir, M., Ahmad, F., Yusoff, P. S. M. M., Ullah, S., & Jimenez, M. (2019). Latest trends for structural steel protection by using intumescent fire protective coatings: a review. *Surface Engineering*, 36 (2), 1–30. DOI: <https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1636536>.
6. Hafiz, T., Covello, J., Wnek, G. E., Melaiye, A., Wei, Y., & Ji, J. (2025). Intumescent coatings and their applications in the oil and gas industry: formulations and use of numerical models. *Polymers*, (17), 1923. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym 17141923>.
7. Ding, Y., Stoliarov, S., & Kraemer R. (2019). Pyrolysis model development for a polymeric material containing multiple flame retardants: Relationship between heat release rate and material composition. *Combustion and Flame*, (202), 43–57. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.01.003>.
8. Patel, R., Chaudhary, M. L., Patel, Y. N., Chaudhari, K., & Gupta, R. K. (2025). Fire-resistant coatings: advances in flame-retardant technologies, sustainable approaches, and industrial implementation. *Polymers*, (17), 1814. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym17131814>.
9. Kalafat, K. et al. (2020). Comparison of fire resistance of polymers in intumescent coatings. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4(10), 45–54. DOI: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.209841>.
10. Puri, R. G., & Khanna, A. S. (2016). Intumescent coatings: A review on recent progress. *Journal of Coatings Technology and Research*, 14 (1). 1–20. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11998-016-9815-3>.
11. Bourbigot, S., Sarazin, J., Samyn, F., & Jimenez, M. (2019). Intumescent ethylene-vinyl acetate copolymer: Reaction to fire and mechanistic aspects. *Polymer Degradation and Stability*, (161), 235–244. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.029>.
12. Vakhitova, L., Kalafat, K., Vakhitov, R., & Drizhd, V. (2024). Improving the fire-retardant performance of industrial reactive coatings for steel building structures. *Heliyon*, 10 (14), e34729. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon. 2024.e34729>.
13. Singh, N. B., Usman, U. L., & Abdala, A. (2025). Nanomaterials in fire protection: Innovations for enhanced safety and durability. *Nano-Structures & Nano-Objects*, (42), 101497. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2025.101497>.
- in *Organic Coatings*. 2025. No. 199. Article 108939. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108939>.
5. Yasir M., Ahmad F., Yusoff P. S. M. M., Ullah S., Jimenez M. Latest trends for structural steel protection by using intumescent fire protective coatings: a review. *Surface Engineering*. 2019. No. 36 (2). P. 1–30. DOI: <https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1636536>.
6. Hafiz T., Covello J., Wnek G. E., Melaiye A., Wei Y., Ji J. Intumescent coatings and their applications in the oil and gas industry: formulations and use of numerical models. *Polymers*. 2025. No. 17. Article 1923. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym 17141923>.
7. Ding Y., Stoliarov S., Kraemer R. Pyrolysis model development for a polymeric material containing multiple flame retardants: Relationship between heat release rate and material composition. *Combustion and Flame*. 2019. No. 202. P. 43–57. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.01.003>.
8. Patel R., Chaudhary M. L., Patel Y. N., Chaudhari K., Gupta, R. K. Fire-resistant coatings: advances in flame-retardant technologies, sustainable approaches, and industrial implementation. *Polymers*. 2025. No. 17. Article 1814. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym17131814>.
9. Kalafat K. et al. Comparison of fire resistance of polymers in intumescent coatings. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. No. 10. P. 45–54. DOI: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.209841>.
10. Puri R. G., Khanna A. S. Intumescent coatings: A review on recent progress. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2016. No. 14 (1). P. 1–20. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11998-016-9815-3>.
11. Bourbigot S., Sarazin J., Samyn F., Jimenez M. Intumescent ethylene-vinyl acetate copolymer: Reaction to fire and mechanistic aspects. *Polymer Degradation and Stability*. 2019. No. 161. P. 235–244. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab. 2019.01.029>.
12. Vakhitova L., Kalafat K., Vakhitov R., Drizhd V. Improving the fire-retardant performance of industrial reactive coatings for steel building structures. *Heliyon*. 2024. No. 10 (14). Article e34729. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon. 2024.e34729>.
13. Singh N. B., Usman U. L., Abdala A. Nanomaterials in fire protection: Innovations for enhanced safety and durability. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2025. No. 42. Article 101497. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2025.101497>.

14. Rabajczyk, A., Zielecka, M., Popielarczyk, T., & Sowa, T. (2021). Nanotechnology in fire protection – application and requirements. *Materials*, (14), 7849. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14247849>.
15. Salaün, F., Lemort, G., Butstraen, C., Devaux, E., & Capon, G. (2017) Influence of silica nanoparticles combined with zinc phosphinate on flame retardant properties of PET. *Polymers for Advanced Technologies*, (28), 1919–1928. DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.4081>.
16. Hou, Y., Xu, Z., Chu, F., Gui, Z., Song, L., Hu, Y., & Hu, W. (2021). A review on metal-organic hybrids as flame retardants for enhancing fire safety of polymer composites. *Composites Part B: Engineering*, (221), 109014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109014>.
17. Feng, Y., He, C., Wen, Y., Zhou, X., Xie, X., Ye, Y., & Mai, Y.-W. (2018). Multi-functional interface tailoring for enhancing thermal conductivity, flame retardancy and dynamic mechanical property of epoxy/Al₂O₃ composites. *Composites Science and Technology*, (160), 42–49. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.03.009>.
18. Nageswara Rao, T., Naidu, T. M., Kim, M. S., Parvatamma, B., Prashanthi, Y., & Heun Koo, B. (2020). Influence of zinc oxide nanoparticles and char forming agent polymer on flame retardancy of intumescent flame retardant coatings. *Nanomaterials*, 10(1), 42. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano10010042>.
19. Si, M., Feng, J., Hao, J., Xu, L., & Du, J. (2014). Synergistic flame retardant effects and mechanisms of nano-Sb₂O₃ in combination with aluminum phosphinate in poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, (100), 70–78. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.023>.
20. Aziz, A., & Ahmad, F. (2016). Effects from nano-titanium oxide on thermal resistance of intumescent fire retardant coating for structural applications. *Progress in Organic Coatings*, 101, 431–439. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.09.017>.
21. Zeng, Y., Weinell, E. C., Dam-Johansen, K., Ring, L., & Kiil, S. (2020). Effects of coating ingredients on the thermal properties and morphological structures of hydrocarbon intumescent coating chars. *Progress in Organic Coatings*, (143), 105626. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105626>.
22. Chaisaenrith, P., Taksakulvith, P., & Pavasupree, S., (2021). Effect of nano titanium dioxide in intumescent fireproof coating on thermal performance and char morphology. *Materials Today: Proceedings*. 2021.
14. Rabajczyk A., Zielecka M., Popielarczyk T., Sowa, T. Nanotechnology in fire protection – application and requirements. *Materials*. 2021. No. 14. Article 7849. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14247849>.
15. Salaün F., Lemort G., Butstraen C., Devaux E., Capon G. Influence of silica nanoparticles combined with zinc phosphinate on flame retardant properties of PET. *Polymers for Advanced Technologies*. 2017. No. 28. P. 1919–1928. DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.4081>.
16. Hou Y., Xu Z., Chu F., Gui Z., Song L., Hu Y., Hu W. A review on metal-organic hybrids as flame retardants for enhancing fire safety of polymer composites. *Composites Part B: Engineering*. 2021. No. 221. Article 109014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109014>.
17. Feng Y., He C., Wen Y., Zhou X., Xie X., Ye Y., Mai Y.-W. Multi-functional interface tailoring for enhancing thermal conductivity, flame retardancy and dynamic mechanical property of epoxy/Al₂O₃ composites. *Composites Science and Technology*. 2018. No. 160. P. 42–49. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.03.009>.
18. Nageswara Rao T., Naidu T. M., Kim M. S., Parvatamma B., Prashanthi Y., Heun Koo B. Influence of zinc oxide nanoparticles and char forming agent polymer on flame retardancy of intumescent flame retardant coatings. *Nanomaterials*. 2020. No. 10 (1). Article 42. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano10010042>.
19. Si M., Feng J., Hao J., Xu L., Du J. Synergistic flame retardant effects and mechanisms of nano-Sb₂O₃ in combination with aluminum phosphinate in poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*. 2014. No. 100. P. 70–78. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.023>.
20. Azi A., Ahmad F. Effects from nano-titanium oxide on thermal resistance of intumescent fire retardant coating for structural applications. *Progress in Organic Coatings*. 2016. No. 101. P. 431–439. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.09.017>.
21. Zeng Y., Weinell E. C., Dam-Johansen K., Ring L., Kiil S. Effects of coating ingredients on the thermal properties and morphological structures of hydrocarbon intumescent coating chars. *Progress in Organic Coating*. 2020. No. 143. Article 105626. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105626>.
22. Chaisaenrith P., Taksakulvith P., Pavasupree S. Effect of nano titanium dioxide in intumescent fireproof coating on thermal performance and char morphology. *Materials Today: Proceedings*. 2021.

Today: Proceedings, (47), 4207. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.461 .	No. 47. Article 4207. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.461 .
23. Rodrigues, O., & Shimpi, N. G. (2024). Nanostructured flame retardants: An overview. <i>Nano-Structures & Nano-Objects</i> , 39, 101253. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101253 .	23. Rodrigues O., Shimpi N. G. Nanostructured flame retardants: An overview. <i>Nano-Structures & Nano-Objects</i> . 2024. No. 39. Article 01253. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101253 .
24. Rao, T. N., Naidu, T. M., Kim, M. S. et al. (2019). Influence of zinc oxide nanoparticles and char forming agent polymer on flame retardancy of intumescent flame retardant coatings. <i>Nanomaterials</i> , 10(1), 42. DOI: https://doi.org/10.3390/nano10010042 .	24. Rao T. N., Naidu T. M., Kim M. S. et al. Influence of zinc oxide nanoparticles and char forming agent polymer on flame retardancy of intumescent flame retardant coatings. <i>Nanomaterials</i> . 2019. No. 10 (1). Article 42. DOI: https://doi.org/10.3390/nano10010042 .

VAKHITOV RAMIL

Junior Researcher, Laboratory for Chemical Research of Fire Protection Means, L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of the NASU, Kyiv, Ukraine
<http://orcid.org/0000-0002-9657-5743>
Researcher ID: rid30607
E-mail: vahitov89@gmail.com

TARAN NADIYA

Candidate of Chemical Sciences, Senior researcher, Laboratory for Chemical Research of Fire Protection Means, L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of the NASU, Kyiv, Ukraine
<http://orcid.org/0000-0003-1043-5596>
Scopus Author ID: 15119449100
E-mail: nadeqda5.09.2017@gmail.com

KALAFAT KOSTIANTYN

PhD in Engineering Sciences, Laboratory for Chemical Research of Fire Protection Means, L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of the NASU, Kyiv, Ukraine
<http://orcid.org/0000-0001-6165-0005>
Scopus Author ID: 5719302971
E-mail: kalafat@nas.gov.ua

VAKHITOVA LIUBOV

Candidate of Chemical Sciences, Senior researcher, Laboratory for Chemical Research of Fire Protection Means, L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of the NASU, Kyiv, Ukraine
<http://orcid.org/0000-0003-1923-7895>
Scopus Author ID: 8443383300
E-mail: lubovvakhitova@gmail.com

**Ramil VAKHITOV, Kostiantyn KALAFAT,
Nadiya TARAN, Liubov VAKHITOVA**

L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry
of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

**EFFECT OF TITANIUM AND ZINC OXIDES AND THEIR NANOFORMS
ON THE THERMAL STABILITY OF INTUMESCENT SYSTEMS**

Purpose. A Study of the effects of titanium (TiO_2) and zinc (ZnO) oxides in micro- and nanoscale forms on the processes of swelling, thermal decomposition and char layer formation in intumescent systems consisting of ammonium polyphosphate, melamine, pentaerythritol, and ethylene-vinyl acetate copolymer. The relevance of the study stems from the need to enhance the thermal stability and efficiency of fire-retardant coatings by modifying their composition with functional additives, in particular nano-oxide materials.

Methodology. Using thermogravimetric analysis, IR spectroscopy and scanning electron microscopy, the patterns of influence of the nature of the oxides and their dispersion on the course of thermochemical processes in the intumescent system were established.

Findings. It has been shown that TiO_2 provides the maximum expansion coefficient and intensive char formation, whereas ZnO increases the stability of the char layer. The use of the investigated nanoscale oxides leads to a significant increase in the thermal stability of the systems, manifested in a decrease in the rate of mass loss, a shift of the decomposition temperatures into the high-temperature region, and an increase in the yield of char residue. IR spectroscopic analysis confirms the formation of a phosphorus- and nitrogen-containing framework with the development of P–N–C-type structures and aromatic fragments responsible for char stability.

Originality. It has been established that metal nanooxides participate in the catalytic processes of dehydration and carbonisation, and also promote interphase cross-linking of the polymer matrix and the formation of a dense three-dimensional structure in the char layer for the first time. It has been shown that the

system containing nano-zinc oxide is the most effective, providing maximum char yield and enhanced thermal stability of the intumescent layer.

Practical value. The feasibility of using intumescent systems modified with metal nanooxides as highly effective fire-retardant coatings has been experimentally proven and scientifically substantiated. The results obtained open up new technological approaches to the targeted regulation of the properties of fire-retardant compositions and can be used in the development of new formulations of intumescent materials with improved fire-retardant efficiency for the construction industry.

Keywords: intumescent coatings; titanium oxide; zinc oxide; nanooxides; thermogravimetric analysis; IR spectroscopy; carbonisation; char layer; fire protection.

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2026.4.2>

Received: 03.08.2026
Revised: 21.08.2026
Accepted: 30.09.2026
Published: 05.10.2026

Володимир ХОМЕНКО, Богдан САВЧЕНКО, Надія СОВА,
Олександр СЛЄПЦОВ, Оксана БУТЕНКО
Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

УДК 537.226.2:678.
746.22:621.396.67

ЕФЕКТИВНА ДІЕЛЕКТРИЧНА ПРОНИКНІСТЬ 3D-ДРУКОВАНИХ СТРУКТУР З УДАРОМІЦНОГО ПОЛІСТИРОЛУ У МІКРОХВИЛЬОВОМУ ДІАПАЗОНІ

Мета. Встановити залежність ефективної діелектричної проникності 3D-друкованих структур з удароміцного полістиролу (HIPS) із гіроїдним заповненням від фактичної об'ємної частки полімерної фази у діапазоні частот 4–20 ГГц та оцінити придатність класичних моделей ефективного середовища для аналітичного опису цієї залежності.

Методика. Вимірювання виконано методом вільного простору на настільному стенді Compass Technology Group у діапазоні частот 4–20 ГГц. Досліджено 3D-друковані зразки з HIPS товщиною 10 мм із номінальним гіроїдним заповненням від 10 до 100%, а також контрольний зразок поліетилену високої густини PE-300 товщиною 10 мм. Ефективну діелектричну проникність визначено за вимірними S -параметрами програмним забезпеченням Compass Technology Group. Для перевірки чисельної узгодженості алгоритмів відновлення ті самі S -параметри додатково опрацьовано за методом Ніколсона–Росса–Вейра. Одержані залежності апроксимовано лінійною моделлю змішування та моделями Максвелла–Гарнетта, Лойенги і симетричною моделлю Бруггемана відносно фактичної об'ємної частки полімеру, визначеної за масою та зовнішнім об'ємом зразків. Залежність від номінального ступеня заповнення розглянуто як інженерну кореляцію з параметром слайсера. Внутрішню архітектуру зразків інтерпретовано за допомогою ідеалізованої нормованої моделі листового гіроїда, побудованої на тричі періодичній мінімальній поверхні.

Результати. Для контрольного зразка PE-300 із поліетилену товщиною 10 мм отримано середнє значення $\epsilon' = 2,3996$ у діапазоні частот 4–20 ГГц. Різниця між результатом програмного забезпечення Compass Technology Group і NRW-відновленням із тих самих S -параметрів становила приблизно 0,02%, що свідчить про чисельну узгодженість застосованих алгоритмів обробки. Для гіроїдних зразків встановлено монотонне зростання ϵ' від 1,1224 до 2,4855 зі збільшенням номінального заповнення від 10 до 100%. Апроксимація за фактичною об'ємною часткою полімеру виявилася істотно точнішою, ніж за номінальним заповненням. За окремої оптимізації ϵ'_r для кожної моделі найменший RMSE забезпечила модель Максвелла–Гарнетта (0,0077); при фіксованому $\epsilon'_r = 2,4855$ ранжування змінилося на користь моделей Лойенги та Бруггемана.

Наукова новизна. Для 3D-друкованих структур з удароміцного полістиролу із гіроїдним заповненням одержано експериментальну залежність ефективної дійсної частини діелектричної проникності від фактичної об'ємної частки полімеру у широкому діапазоні частот (4–20 ГГц). Установлено, що ранжування моделей ефективного середовища залежить від способу визначення об'ємної частки полімерної фази та від способу задання ϵ'_r : за вільної оптимізації ϵ'_r найменший RMSE отримано для моделі Максвелла–Гарнетта, тоді як при незалежному фіксуванні ϵ'_r для моделей Лойенги та Бруггемана.

Практична значимість. Одержана залежність може бути використана для попереднього вибору параметрів внутрішньої архітектури під час проєктування легких полімерних НВЧ-компонентів із регульованою ефективною проникністю. Зокрема, одержані залежності можуть бути використані при розробці метаматеріалів для радіочастотного поглинання, градієнтних лінз, узгоджувальних шарів та радіопрозорих конструкцій.

Ключові слова: гіроїдне заповнення; 3D-друк; удароміцний полістирол; ефективна діелектрична проникність; метод вільного простору; S -параметри; моделі ефективного середовища.

Вступ. Адитивне виготовлення полімерних матеріалів з контрольованою внутрішньою архітектурою відкриває можливість створення конструкційних діелектриків із наперед заданими електромагнітними характеристиками [1]. На відміну від традиційного підходу, за якого значення діелектричної проникності регулюють введенням функціональних наповнювачів або модифікацією полімерної матриці [1], у 3D-друкованих структурах

керування електромагнітними властивостями може здійснюватися шляхом зміни геометрії та частки полімерної фази [3, 4]. Такий підхід є привабливим для розроблення радіопрозорих панелей, діелектричних лінз, узгоджувальних шарів, елементів антенних систем та легких НВЧ-компонентів [1, 5].

Гіроїдна топологія, що належить до класу тричі періодичних мінімальних поверхонь (TPMS), є однією з найпоширеніших архітектур заповнення у технологіях пошарового наплавлення полімерної філаменти [2]. Вона поєднує безперервність твердої фази, кубічну симетрію ідеальної геометрії та можливість плавного регулювання пористості. Для НВЧ-діапазону структуроване середовище може розглядатися як ефективний однорідний діелектрик лише за умови, що характерний розмір елементарної комірки є суттєво меншим за довжину хвилі у матеріалі. Якщо ця вимога не виконується, у структурі проявляються просторова дисперсія, анізотропія та резонансні явища, унаслідок чого опис середовища однією скалярною величиною втрачає фізичний зміст [6]. Експериментальні оцінки верхньої частотної межі для 3D-друкованих гіроїдних структурованих діелектриків наведено, зокрема, у [5]. Водночас пошарове наплавлення неминуче створює дискретність шарів і міжшарові межі, тому електромагнітна ізотропія надрукованої структури не є апіорною і в цій роботі не перевірялася.

Вплив типу та ступеня заповнення на ефективну діелектричну проникність 3D-друкованих полімерних структур досліджували J. Persad і S. Rocke [3]. Автори зіставили експериментальні результати для кількох типів заповнення, зокрема гіроїдного, з моделями ефективного середовища у діапазоні 1–10 ГГц. У роботі [4] для хвилевідних вимірювань встановлено близьку до лінійної залежність ефективної проникності від ступеня заповнення та показано вплив суцільних поверхневих шарів на цю залежність.

Для широкосмугового безконтактного визначення діелектричних параметрів листових зразків і виробів адитивного виготовлення застосовують метод вільного простору у поєднанні з алгоритмами відновлення комплексної проникності за вимірними S-параметрами. Найпоширенішим серед них залишається метод Ніколсона–Росса–Вейра (NRW) [7]. Для 3D-друкованих періодичних діелектричних структур розроблено також спеціалізовані методики широкосмугового визначення ефективної проникності, які поєднують вимірювання з електромагнітним моделюванням [10]. У літературі підкреслюється, що точність вільнопросторових вимірювань обмежують багаторазові відбиття та дифракція на краях зразка, а для матеріалів з малими втратами визначення уявної частини проникності є суттєво менш точним, ніж дійсної [7, 8].

Для тлумачення діелектричних властивостей двофазних систем «полімер–повітря» використовують класичні моделі ефективного середовища – Максвелла–Гарнетта, симетричну модель Бруггемана, модель Лойенги та їх узагальнення [6]. Жодна з них не описує гіроїдну топологію строго. Класична модель Максвелла–Гарнетта передбачає дисперсні сферичні вclusions в суцільній матриці, тоді як полімерна фаза гіроїда є просторово зв'язною навіть за малого ступеня заповнення; симетрична модель Бруггемана також має обмеження щодо форми та орієнтації включень і застосовна лише в довгохвильовому наближенні. Тому в цій роботі всі чотири моделі використано як референтні апроксимації, а критерієм їх зіставлення є емпіричне узгодження з експериментальними даними. У роботі перевіряють припущення, що в діапазоні частот 4–20 ГГц дійсна частина ефективної проникності гіроїдних структур з HIPS монотонно зростає з об'ємною часткою полімерної фази, а одержана залежність придатна для інженерних оцінок на етапі попереднього проектування.

Постановка завдання. Метою роботи є встановлення залежності ефективної дійсної частини діелектричної проникності 3D-друкованих структур з удароміцного полістиролу (HIPS) із гіроїдним заповненням від об'ємної частки полімерної фази у діапазоні 4–20 ГГц. Досягнення мети передбачало розв'язання таких завдань: одержання частотних залежностей ϵ' для серії зразків із номінальним заповненням від 10 до 100 %, визначення фактичної об'ємної

частки полімеру для кожного зразка та зіставлення точності опису одержаної залежності моделями ефективного середовища.

Матеріали та методика. У роботі були досліджені 3D-друковані зразки з удароміцного полістиролу (HIPS) з гіроїдним типом внутрішнього заповнення (позначення HIP) товщиною 10 мм і номінальним ступенем заповнення $\varphi_{\text{ном}}$ від 10 до 100% з кроком 10%. Зразки виготовлено методом пошарового наплавлення (FFF). Параметри матеріалу, режиму друку наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Параметри виготовлення зразків

Параметр	Значення
Полімер: марка та виробник полімерної нитки (філаменту)	HIPS, MonoFilament (удароміцний полістирол)
Густина щільного HIPS ρ_p , г/см ³	1,04
Модель 3D-принтера	Bambu Lab P1S
Діаметр сопла, мм	0,8
Температура сопла / платформи, °C	255/90
Висота шару / ширина екструзійної лінії, мм	0,4/0,8
Швидкість друку, мм/с	100
Програмне забезпечення підготовки моделі та версія	Cura 5.8.1
Тип заповнення	гіроїд
Відстань між лініями заповнення d (параметр слайсера) та просторовий період гіроїда $a = 2,41d$, мм	$\varphi_{\text{ном}} = 10\%: d = 8,00; a = 19,28$ $\varphi_{\text{ном}} = 20\%: d = 4,00; a = 9,64$ $\varphi_{\text{ном}} = 30\%: d = 2,67; a = 6,43$ $\varphi_{\text{ном}} = 40\%: d = 2,00; a = 4,82$ $\varphi_{\text{ном}} = 50\%: d = 1,60; a = 3,86$ $\varphi_{\text{ном}} = 60\%: d = 1,33; a = 3,21$ $\varphi_{\text{ном}} = 70\%: d = 1,14; a = 2,75$ $\varphi_{\text{ном}} = 80\%: d = 1,00; a = 2,41$ $\varphi_{\text{ном}} = 90\%: d = 0,89; a = 2,14$ $\varphi_{\text{ном}} = 100\%: d = 0,80; a = 1,93$
Номінальний ступінь заповнення $\varphi_{\text{ном}}$, %	10–100 (крок 10)
Обдуб виробу, %	10

Математичне представлення та візуалізація гіроїдного заповнення. Для геометричної інтерпретації внутрішньої архітектури зразків використано тригонометричне наближення тричі періодичної мінімальної поверхні типу Gyroid [2]. У нормованих координатах її нульовий рівень задається функцією:

$$G(X, Y, Z) = \cos X \cdot \sin Y + \cos Y \cdot \sin Z + \cos Z \cdot \sin X = 0, \quad (1)$$

де $X = 2\pi x/a$;

$Y = 2\pi y/a$;

$Z = 2\pi z/a$;

a – просторовий період моделі.

Для формування листової (sheet) модельної геометрії полімерну фазу задавали як симетричну область навколо нульового рівня:

$$\Omega_s(\tau) = \{(x, y, z) \in \Omega : |G(X, Y, Z)| \leq \tau\}, \quad (2)$$

де τ – безрозмірний параметр товщини модельної стінки.

Модельну об'ємну частку полімеру φ_m визначали чисельним інтегруванням індикаторної функції у розрахунковій області Ω :

$$\varphi_m(\tau) = (1/V_\Omega) \int_\Omega H[\tau - |G(X, Y, Z)|] dV, \quad (3)$$

де H – функція Гевісайда;

V_Ω – об'єм області Ω .

Інтегрування виконано в одній періодичній комірці на рівномірній сітці 128^3 вузлів. Функція $\varphi_m(\tau)$ монотонно зростає від 0 за $\tau = 0$ до 1 за $\tau = \max|G| = 1,50$ і в діапазоні $\varphi_m = 0,1$ – $0,7$ близька до лінійної: $\tau \approx 1,53\varphi_m$ з відхиленням, що не перевищує 2 %. Значенням $\varphi_m = 0,10$; $0,20$; $0,50$ і $0,90$ відповідають $\tau \approx 0,156$; $0,310$; $0,766$ і $1,330$.

Рівняння (1)–(3) використано виключно як ідеалізоване нормоване представлення топології листового гіроїда. Воно не відтворює алгоритм побудови екструзійних траєкторій, реалізований у слайсері: у CuraEngine гіроїдне заповнення на кожному рівні z формується як набір відкритих двовимірних ліній, а не як об'ємна область $|G| \leq \tau$ [9]. Модель також не враховує локальну ширину надрукованих ліній та їх перекриття, периметри й суцільні поверхневі шари. Тому параметр τ підбирали виключно за умовою рівності модельної об'ємної частки φ_m заданому значенню, не виводячи його з параметрів друку, а наведені далі візуалізації використовуються лише для якісної геометричної інтерпретації структури. Просторовий період гіроїда a , який входить у рівняння (1), не збігається зі встановленою у слайсері відстанню між лініями заповнення d : у CuraEngine він обчислюється як $a = 2,41d$, а сусідні криві в межах одного шару розташовані з кроком $a/2$. Відповідні значення d та a для дослідженої серії наведено у таблиці 1.

На рис. 1 зіставлено 3D-модель фрагмента зразка з номінальним заповненням 10% із фотографіями виготовлених пластин. Оскільки модель відтворює лише топологічний принцип листового гіроїда, а не геометрію конкретної траєкторії друку, зіставлення зовнішнього вигляду моделі та зразків має якісний характер.

Фактичну об'ємну частку полімеру визначили за відомими масою m , зовнішнім об'ємом V та густиною щільного полімеру ρ_p за співвідношенням $\varphi_{\text{actual}} = m / (\rho_p V)$. Значення $\rho_p = 1,04$ г/см³ прийнято для удароміцного полістиролу. Відповідні дані для кожного зразка наведено у таблиці 2.

Розрахунковою областю моделі є пластина $L_x = L_y \approx 215$ мм з товщиною $h = 10$ мм; відповідно об'єм пластини становить 461,6 см³. Відношення товщини пластини до просторового періоду гіроїда h/a змінюється від 0,52 за $\varphi_{\text{nom}} = 10\%$ до 5,2 за $\varphi_{\text{nom}} = 100\%$, тобто за малого заповнення пластина за товщиною не вміщує навіть однієї елементарної комірки, і уявлення про неї як про однорідний шар є суттєво наближеним. Фактична об'ємна частка полімеру систематично перевищує номінальну: різниця $\varphi_{\text{actual}} - \varphi_{\text{nom}}/100$ для зразків із заповненням 10–90% становить від 0,015 до 0,054 (у середньому 0,025), що зумовлено суцільними периметрами та поверхневими шарами, які модель (1)–(3) не враховує. Саме тому апроксимацію моделями ефективного середовища виконано далі за φ_{actual} , а не за номінальним ступенем заповнення.

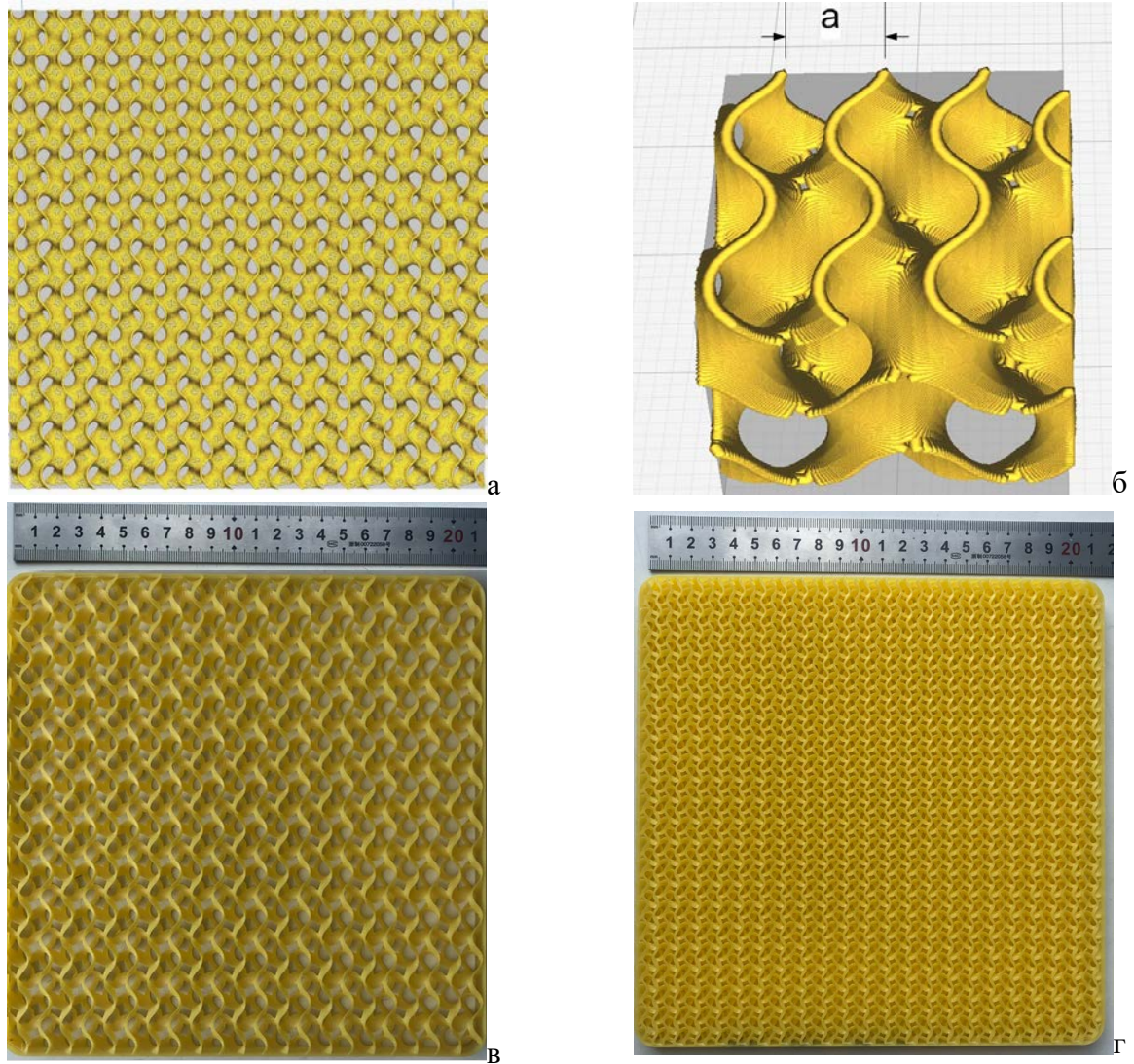


Рис. 1. 3D-модель фрагмента зразка з номінальним заповненням 10% (а); збільшений фрагмент моделі з позначенням періоду елементарної комірки a (б); фотографії досліджуваних зразків з номінальним заповненням 10% (в) та 20% (г)

Таблиця 2

Геометричні та масові характеристики зразків

Зразок	Маса m , г	Об'єм V , cm^3	$\varphi_{\text{actual}} = m/(\rho_p V)$
HIP-10-G	55	461,6	0,115
HIP-20-G	104		0,217
HIP-30-G	153		0,319
HIP-40-G	200		0,417
HIP-50-G	248		0,517
HIP-60-G	314		0,654
HIP-70-G	350		0,729
HIP-80-G	393		0,819
HIP-90-G	451		0,940
HIP-100-G	472		0,983

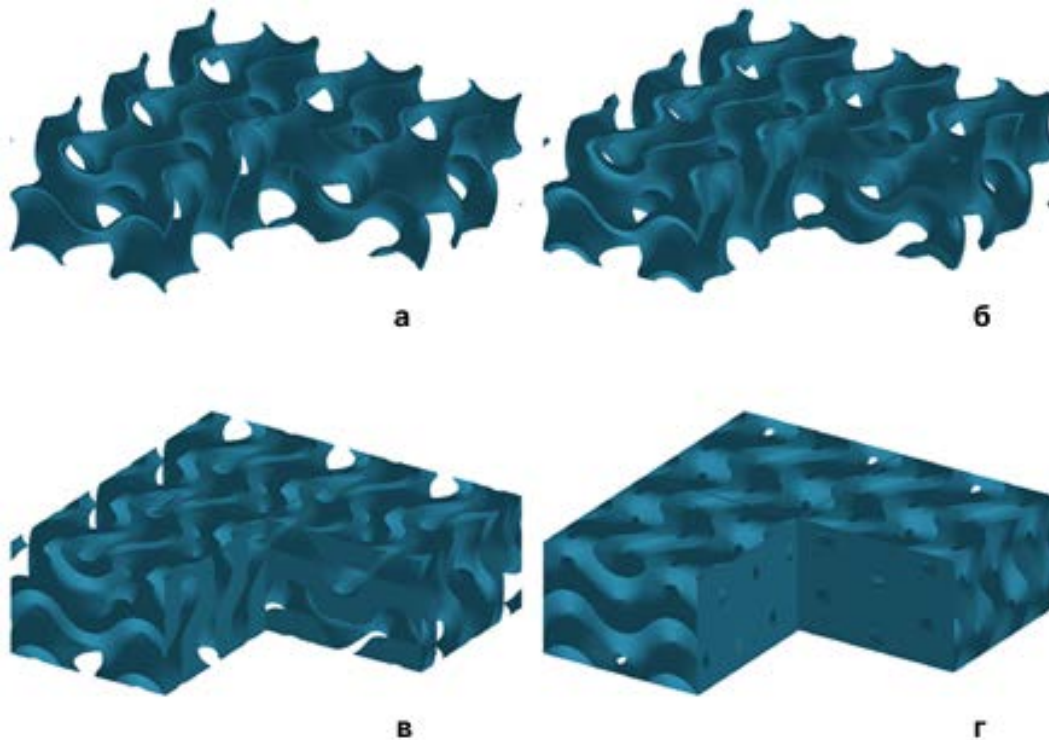


Рис. 2. Об'ємні візуалізації ідеалізованої моделі листового гіроїда у нормованих координатах (фрагмент $3a \times 3a \times a$ з вирізаною чвертю): модельна об'ємна частка полімеру $\varphi_m = 0,10$ (а, зверху ліворуч); $0,30$ (б, зверху праворуч); $0,60$ (в, знизу ліворуч); $0,90$ (г, знизу праворуч)

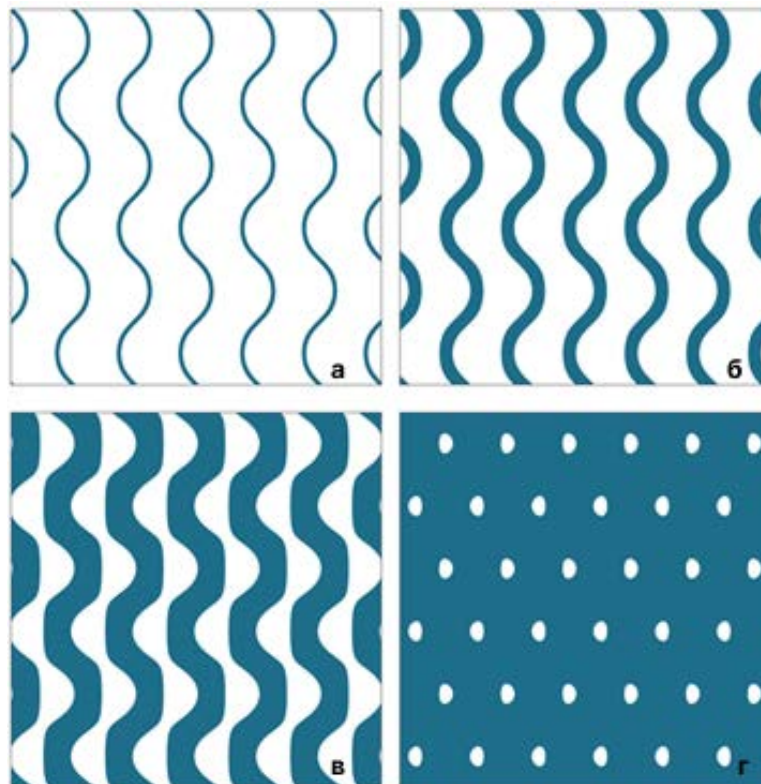


Рис. 3. Перерізи ідеалізованої моделі гіроїдного заповнення площиною $z = 0$ у нормованих координатах (фрагмент $3a \times 3a$): $\varphi_m = 0,10$ (а, зверху ліворуч); $0,30$ (б, зверху праворуч); $0,60$ (в, знизу ліворуч); $0,90$ (г, знизу праворуч).

Синім позначено полімерну фазу, білим – повітряну

На рис. 2 і 3 наведено візуалізації моделі (2) для $\varphi_m = 0,10; 0,30; 0,60$ і $0,90$ у нормованих координатах; показано фрагмент $3a \times 3a \times a$, де a – просторовий період моделі. Геометрія залежить лише від τ , тому панелі відрізняються тільки товщиною полімерної стінки у частках періоду, а фізичний масштаб для кожного зразка задається значенням a з таблиці 1. Зі збільшенням φ_m полімерна фаза послідовно ущільнюється: за $\varphi_m = 0,10$ полімер утворює розріджену безперервну поверхню у переважно повітряному об'ємі, за $\varphi_m = 0,60$ обидві фази ще залишаються зв'язними, а за $\varphi_m = 0,90$ полімерна фаза домінує і зв'язність повітряних каналів різко зменшується. Зразок HIP-100-G, для якого $\varphi_{\text{actual}} = 0,983$, є по суті щільною 3D-друкованою пластиною з HIPS, а не двофазною гіроїдною структурою, тому далі його розглядають як щільний контрольний зразок.

Зіставлення просторового періоду структури з довжиною хвилі у матеріалі показує, що умова гомогенізації виконується лише частково. Обчислене за $a = 2,41d$ відношення a/λ на нижній межі дослідженого діапазону (4 ГГц) становить 0,27 для HIP-10-G, 0,14 – для HIP-20-G, 0,10 – для HIP-30-G і не перевищує 0,08 для зразків із заповненням 40 % і більше; на верхній межі (20 ГГц) воно зростає відповідно до 1,36; 0,72; 0,50 та 0,20–0,39. Отже, зі збільшенням частоти просторовий період структури стає сумірним із довжиною хвилі, особливо для зразків із малим ступенем заповнення. У таких умовах можуть проявлятися просторова дисперсія, дифракційні та резонансні ефекти [10]. Емпіричні межі, отримані для інших матеріалів [5], не можуть бути безпосередньо перенесені на досліджені плоскопаралельні HIPS-зразки. Тому відновлене значення ϵ' розглядається як еквівалентний параметр однорідного шару, а не як властивість строго гомогенізованого середовища. Усереднення ϵ' у смузі 4–20 ГГц об'єднує частоти з різним ступенем виконання умови гомогенізації і є інженерним спрощенням.

Вимірювання виконували методом вільного простору на настільному стенді Compass Technology Group (рис. 4). Стенд забезпечує безконтактне широкосмугове визначення коефіцієнтів відбиття S_{11} та проходження S_{21} плоского зразка з подальшим розрахунком комплексної діелектричної проникності $\epsilon_r(f) = \epsilon'(f) - j\epsilon''(f)$ програмним забезпеченням Compass. Аналіз виконували у діапазоні частот 4–20 ГГц. Для кожного зразка обчислювали середнє значення ϵ' у зазначеному діапазоні, стандартне відхилення ϵ' за частотними точками та коефіцієнт варіації CV як відношення цього відхилення до середнього значення.

Референсування вимірювального тракту включало компенсацію повітряного еталона для S_{21} та корекцію фазового нуля опорної площини для S_{11} ; чисельну узгодженість відновлення перевіряли за контрольним зразком PE-300 та NRW-розрахунком. У дослідженій серії кожному значенню φ_{nom} відповідав три виготовлені зразки. Міжзразкову відтворюваність і повний бюджет вимірювальної невизначеності не оцінювали так як стандартне відхилення ϵ' за частотними точками характеризує частотну варіацію, а не експериментальну похибку.

Результати дослідження. Внутрішню узгодженість вимірювання та обробки перевіряли за контрольним зразком PE-300, що виготовлений з поліетилену високої густини товщиною 10 мм. Встановлено, що у діапазоні 4–20 ГГц середнє значення дійсної частини проникності зразка PE-300 становило $\epsilon' = 2,3996$ при стандартному відхиленні за частотними точками 0,0137. Інтервал між мінімальним і максимальним значеннями у діапазоні становив 0,0813 (таблиця 3). Одержане значення перебуває в діапазоні величин, характерних для поліетилену високої густини за даними мікрохвильових вимірювань [8]. Первинні S-параметри S_{11} та S_{21} незалежно опрацьовано за алгоритмом Ніколсона–Росса–Вейра [7] із урахуванням компенсації повітряного еталона для S_{21} та корекції фазового нуля опорної площини для S_{11} . У результаті отримано значення $\epsilon' = 2,3991$, що відповідає відносній різниці приблизно 0,02%. Частково незалежним контролем є положення інтерференційних мінімумів S_{11} . На кривій (рис. 5) зафіксовано два мінімуми на частотах 9,58 та 19,26 ГГц, співвідношення яких близьке до двох, що відповідає півхвильовим резонансам плоскопаралельної пластини товщиною 10 мм з $\epsilon' \approx 2,42$ –2,45.

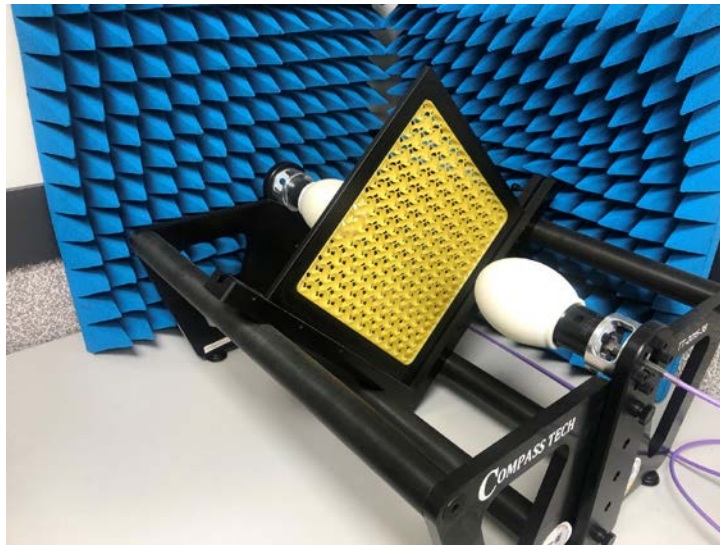


Рис. 4. Настільний вимірювальний стенд компанії Compass Technology Group (США)

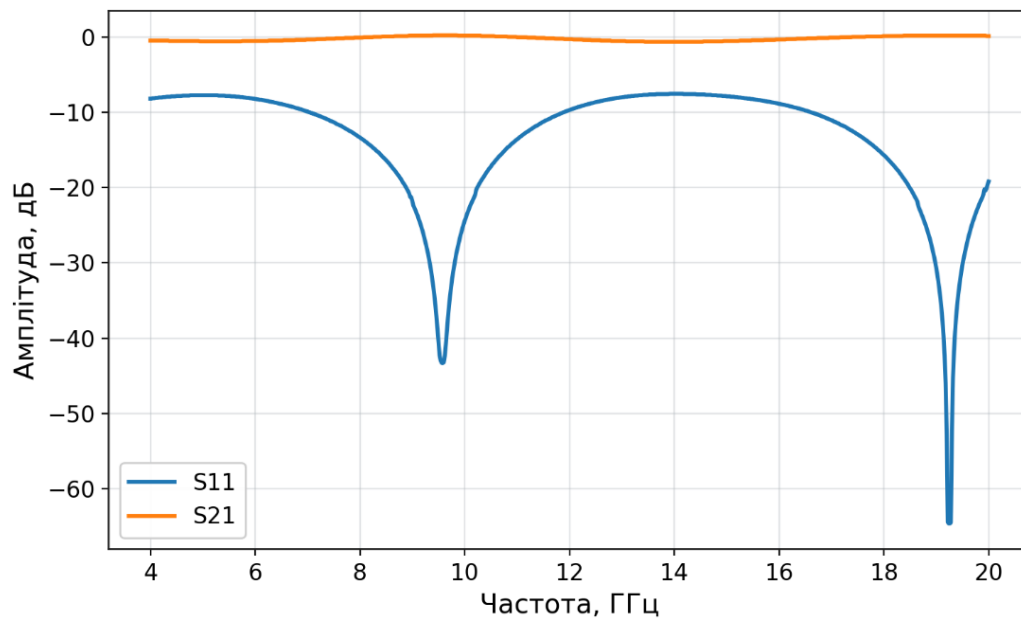


Рис. 5. Параметри S11 та S21 для контрольного зразка PE-300, що виготовлений з поліетилену високої густини товщиною 10 мм

Таблиця 3

Узагальнені характеристики зразка PE-300 у діапазоні 4–20 ГГц

Зразок	Товщина, мм	ϵ' середнє	Стандартне відхилення ϵ' у діапазоні	$\epsilon'_{\min}$	$\epsilon'_{\max}$
PE-300	10	2,3996	0,0137	2,3365	2,4178

Аналогічну послідовність обробки застосовано до зразків, виготовлених 3D-друком. Частотні залежності ϵ' для контрольного зразка PE-300 та вибраних НІР-зразків наведено на рис. 6, а характеристики всієї серії зразків у таблиці 4.

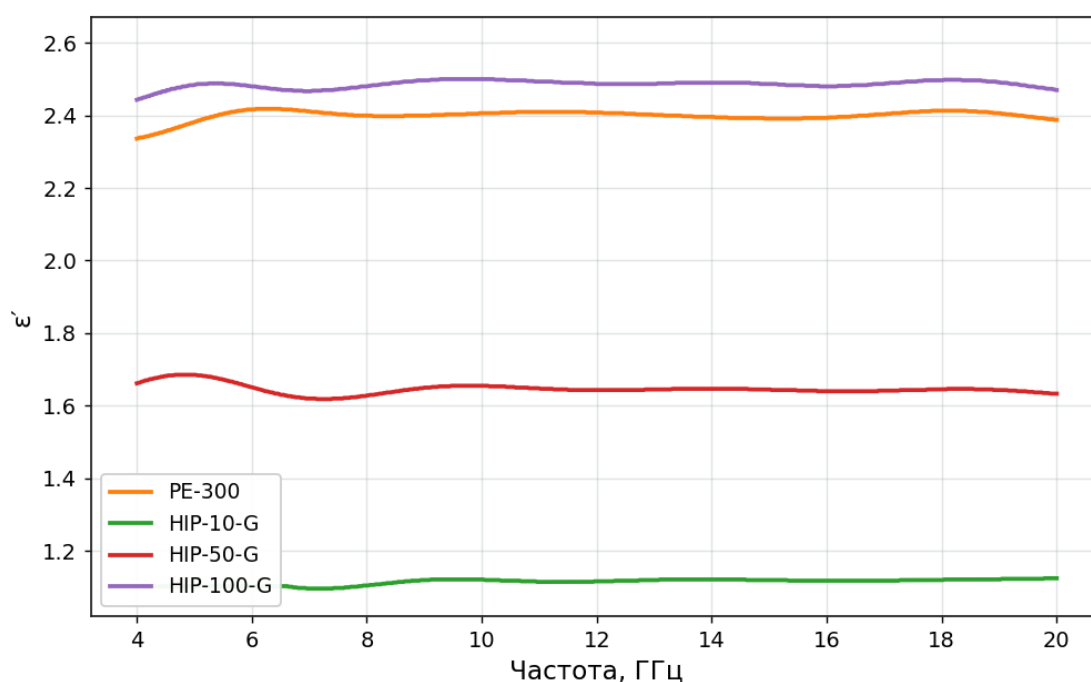


Рис. 6. Частотні залежності ϵ' для контрольного зразка PE-300 та вибраних HIP-зразків у діапазоні частот 4–20 ГГц

Таблиця 4

Характеристики зразків у частотному діапазоні 4–20 ГГц

Зразок	$\phi_{\text{ном}}, \%$	ϕ_{actual}	ϵ' середнє	Стандартне відхилення ϵ' у діапазоні	Коефіцієнт варіації CV, %
HIP-10-G	10	0,115	1,1224	0,019	1,70
HIP-20-G	20	0,217	1,2402	0,019	1,50
HIP-30-G	30	0,319	1,3714	0,017	1,23
HIP-40-G	40	0,417	1,5017	0,016	1,08
HIP-50-G	50	0,517	1,6456	0,014	0,84
HIP-60-G	60	0,654	1,8612	0,011	0,59
HIP-70-G	70	0,729	1,9880	0,010	0,51
HIP-80-G	80	0,819	2,1409	0,0096	0,45
HIP-90-G	90	0,940	2,3891	0,0118	0,49
HIP-100-G	100	0,983	2,4855	0,0100	0,40

Для всіх зразків стандартне відхилення ϵ' у діапазоні 4–20 ГГц не перевищує 0,019, що вказує на незначну варіацію у дослідженому діапазоні. Коефіцієнт варіації зменшується від 1,70% для зразка HIP-10-G до 0,40% для HIP-100-G, оскільки за низького ступеня заповнення однакові за модулем частотні коливання становлять більшу відносну частку середнього значення. Наведені SD та CV характеризують частотну варіацію ϵ' і не використовуються як оцінки повторюваності вимірювання або експериментальної невизначеності.

Для досліджених зразків спостерігається монотонне зростання ефективної проникності від $\epsilon' = 1,1224$ за номінального заповнення 10% до $\epsilon' = 2,4855$ за 100%. Відношення максимального та мінімального значень становить 2,21, тобто зміна лише параметрів

внутрішньої архітектури без зміни хімічного складу матеріалу забезпечує регулювання ефективної проникності приблизно у 2,2 раза.

Для кількісного опису залежності ϵ' від об'ємної частки полімерної фази експериментальні дані апроксимували чотирма моделями ефективного середовища [6], у яких другою фазою вважали повітря з $\epsilon_{\text{air}} = 1$, а шуканим параметром – діелектричну проникність щільного полімеру ϵ_p : лінійною моделлю змішування (4); моделлю Максвелла–Гарнетта (5), у якій матрицею прийнято повітря, а полімер розглянуто як фазу сферичних включень; моделлю Лойенги (6) та симетричною моделлю Бруггемана (7):

$$\epsilon_{\text{eff}} = 1 + \varphi(\epsilon_p - 1); \quad (4)$$

$$(\epsilon_{\text{eff}} - 1)/(\epsilon_{\text{eff}} + 2) = \varphi \cdot (\epsilon_p - 1)/(\epsilon_p + 2); \quad (5)$$

$$\epsilon_{\text{eff}}^{1/3} = \varphi \cdot \epsilon_p^{1/3} + (1 - \varphi); \quad (6)$$

$$\varphi \cdot (\epsilon_p - \epsilon_{\text{eff}})/(\epsilon_p + 2\epsilon_{\text{eff}}) + (1 - \varphi) \cdot (1 - \epsilon_{\text{eff}})/(1 + 2\epsilon_{\text{eff}}) = 0. \quad (7)$$

У моделях ефективного середовища об'ємну частку полімерної фази φ задавали за фактичною об'ємною часткою φ_{actual} (таблиця 2). Для порівняння ті самі апроксимації виконано і за номінальним ступенем заповнення, $\varphi = \varphi_{\text{nom}}/100$, – як інженерну кореляцію з параметром слайсера. Дійсну частину відносної діелектричної проникності полімерної фази ϵ'_p визначали як параметр апроксимації незваженим методом найменших квадратів шляхом мінімізації суми квадратів відхилень між експериментальними та розрахунковими значеннями ϵ'_{eff} . Точність апроксимації характеризували коефіцієнтом детермінації R^2 та середньоквадратичним відхиленням RMSE. Результати наведено у таблиці 5, а експериментальні залежності з модельними кривими на рис. 7.

Таблиця 5

Параметри апроксимації залежності $\epsilon'(\varphi)$ моделями ефективного середовища за фактичною об'ємною часткою та за номінальним ступенем заповнення

Модель	ϵ'_p за результатами апроксимації	R^2	RMSE	Δ до ϵ' (100%), %
Апроксимація за фактичною об'ємною часткою φ_{actual} (таблиця 2)				
Лінійне змішування	2,3988	0,97770	0,0674	–3,5
Максвелла–Гарнетта	2,5308	0,99971	0,0077	+1,8
Лойенги	2,4930	0,99910	0,0135	+0,3
Бруггемана	2,4869	0,99894	0,0147	+0,1
Апроксимація за номінальним ступенем заповнення φ_{nom}				
Лінійне змішування	2,4421	0,98588	0,0536	–1,7
Максвелла–Гарнетта	2,5807	0,99035	0,0443	+3,8
Лойенги	2,5421	0,99591	0,0289	+2,3
Бруггемана	2,5361	0,99618	0,0279	+2,0

Використання фактичної об'ємної частки полімеру істотно покращило точність моделей ефективного середовища. У базовій апроксимації, де ϵ'_p визначали окремо для кожної моделі, найменший RMSE забезпечила модель Максвелла–Гарнетта (0,0077), тоді як за номінальним ступенем заповнення – модель Бруггемана (0,0279). Додаткова перевірка при фіксованому $\epsilon'_p = 2,4855$, визначеному за щільним HIP-100-G, дала RMSE 0,0258 для моделі

Максвелла–Гарнетта, 0,0142 для Лойенги та 0,0147 для Бруггемана; після виключення НР-100-G – відповідно 0,0242, 0,0101 і 0,0114. Отже, перевага конкретної моделі не є стійкою до способу визначення ϵ'_r , тоді як висновок про доцільність використання фактичної об'ємної частки полімеру залишається незмінним.

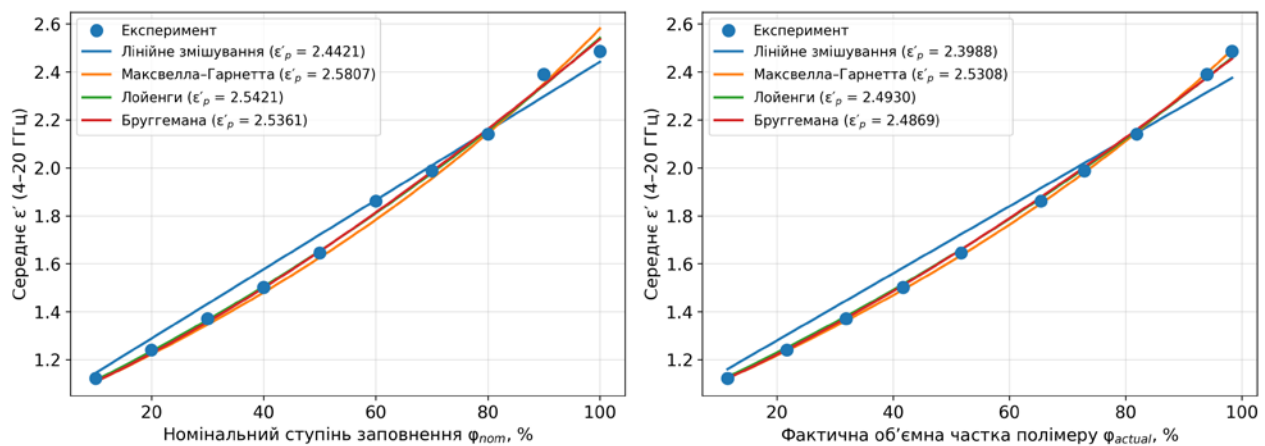


Рис. 7. Залежність середнього ϵ' у діапазоні частот 4–20 ГГц від номінального ступеня заповнення (ліворуч) та від фактичної об'ємної частки полімеру (праворуч) з апроксимацією експериментальних даних моделями ефективного середовища

Оцінені за фактичною об'ємною часткою значення ϵ'_r лежать у межах 2,487–2,531 залежно від моделі. Для моделей Бруггемана і Лойенги вони практично збігаються з вимірним значенням для щільного зразка НР-100-G ($\epsilon' = 2,4855$): відхилення становить +0,1% і +0,3% відповідно, тоді як для моделі Максвелла–Гарнетта воно дорівнює +1,8%. Імовірними причинами залишкової розбіжності є обмежена застосовність квазістатичних моделей ефективного середовища у верхній частині дослідженого діапазону, анізотропія надрукованої структури, а також систематичні складові вимірювальної невизначеності.

Висновки. Методом вільного простору досліджено дійсну частину ефективної діелектричної проникності 3D-друкованих структур з удароміцного полістиролу (HIPS) із номінальним гіроїдним заповненням від 10 до 100% у діапазоні частот 4–20 ГГц. Для контрольного зразка на основі поліетиленового листа PE-300 отримано середнє значення $\epsilon' = 2,3996$. Різниця між результатом програмного забезпечення Compass і NRW-розрахунками на основі тих самих S-параметрів становила приблизно 0,02%, що підтверджує чисельну узгодженість алгоритмів обробки. Зі збільшенням номінального ступеня заповнення від 10 до 100 % значення ϵ' монотонно зросло від 1,1224 до 2,4855. Використання фактичної об'ємної частки полімеру замість номінального ступеня заповнення істотно підвищило точність моделей ефективного середовища та змінило їх ранжування. За окремої оптимізації ϵ'_r для кожної моделі найменший RMSE забезпечила модель Максвелла–Гарнетта (0,0077), однак при фіксованому $\epsilon'_r = 2,4855$ ранжування змінилося на користь моделей Лойенги та Бруггемана. Отже, ранжування моделей залежить від процедури параметризації, а найменший RMSE слід трактувати як емпіричне узгодження з конкретним набором даних. Одержана залежність ϵ' від об'ємної частки полімеру може бути використана для попереднього вибору параметрів внутрішньої архітектури полімерних НВЧ-структур. Подальші дослідження будуть спрямовані на оцінювання анізотропії та частотної межі гомогенізації 3D-друкованих структур, виготовлених із різних полімерів.

Подяка. Дослідження виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України в межах проєкту № РС/64-2024, що фінансується через Інструмент зовнішньої допомоги

Європейського Союзу на виконання зобов'язань України у Рамковій програмі Європейського Союзу з досліджень та інновацій «Горизонт 2020».

References

1. Ma, Q., Dong, K., Li, F., Jia, Q., Tian, J., Yu, M., & Xiong, Y. (2025). Additive manufacturing of polymer composite millimeter-wave components: Recent progress, novel applications, and challenges. *Polymer Composites*, 46(1), 14–37. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.28985>.
2. Hossain, M. S., Hossain, M. M., & Nilufar, S. (2025). An overview of additive manufacturing of triply periodic minimal surface (TPMS) structures. *Polymers*, 17(24), 3307. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym17243307>.
3. Persad, J., & Rocke, S. (2024). Impact of 3D printing infill patterns on the effective permittivity of 3D printed substrates. *IEEE Journal of Microwaves*, 4(2), 277–292. DOI: <https://doi.org/10.1109/JMW.2024.3369599>.
4. Kattel, B., Hutchcraft, W. E., & Gordon, R. K. (2025). Evaluating the relationship between relative permittivity and infill density in 3D printed dielectric slabs. *IEEE Access*, (13), 16171–16181. DOI: <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2025.3528877>.
5. Wang, W., Lambert, P., & Chisum, J. (2023). High-frequency limits for 3D-printed gradient-index (GRIN) lens antennas. In *2023 IEEE International Symposium on Antennas and Propagation and USNC-URSI Radio Science Meeting (USNC-URSI)* (pp. 1695–1696). DOI: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2304.14863>.
6. Qin, F., Peng, M., Estevez, D., & Brosseau, C. (2022). Electromagnetic composites: From effective medium theories to metamaterials. *Journal of Applied Physics*, 132(10), 101101. DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0099072>.
7. Ali, S. Z., Ahsan, K., Khairi, D. U., Alhalabi, W., & Anwar, M. S. (2024). Advancements in FR4 dielectric analysis: Free space approach and measurement validation. *PLOS ONE*, 19(9), e0305614. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0305614>.
8. Chao, H.-W., Chen, H.-H., & Chang, T.-H. (2021). Measuring the complex permittivities of plastics in irregular shapes. *Polymers*, 13(16), 2658. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13162658>.
9. UltiMaker (2024). CuraEngine (Version 5.8.1) [Computer software]. GitHub. Source file src/infill/GyroidInfill.cpp. URL: <https://github.com/Ultimaker/CuraEngine/blob/5.8.1/src/infill/GyroidInfill.cpp>.
10. Hehenberger, S. P., Caizzzone, S., Thurner, S., & Yarovoy, A. G. (2023). Broadband effective

Література

1. Ma Q., Dong K., Li F., Jia Q., Tian J., Yu M., Xiong Y. Additive manufacturing of polymer composite millimeter-wave components: Recent progress, novel applications, and challenges. *Polymer Composites*. 2025. Vol. 46, Iss. 1. P. 14–37. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.28985>.
2. Hossain M. S., Hossain M. M., Nilufar S. An overview of additive manufacturing of triply periodic minimal surface (TPMS) structures. *Polymers*. 2025. Vol. 17, No. 24. Art. 3307. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym17243307>.
3. Persad J., Rocke S. Impact of 3D printing infill patterns on the effective permittivity of 3D printed substrates. *IEEE Journal of Microwaves*. 2024. Vol. 4, Iss. 2. P. 277–292. DOI: <https://doi.org/10.1109/JMW.2024.3369599>.
4. Kattel B., Hutchcraft W. E., Gordon R. K. Evaluating the relationship between relative permittivity and infill density in 3D printed dielectric slabs. *IEEE Access*. 2025. No. 13. P. 16171–16181. DOI: <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2025.3528877>.
5. Wang W., Lambert P., Chisum J. High-frequency limits for 3D-printed gradient-index (GRIN) lens antennas. In *2023 IEEE International Symposium on Antennas and Propagation and USNC-URSI Radio Science Meeting (USNC-URSI)*. IEEE, 2023. P. 1695–1696. DOI: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2304.14863>.
6. Qin F., Peng M., Estevez D., Brosseau C. Electromagnetic composites: From effective medium theories to metamaterials. *Journal of Applied Physics*. 2022. Vol. 132, No. 10. Art. 101101. DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0099072>.
7. Ali S. Z., Ahsan K., Khairi D. U., Alhalabi W., Anwar M. S. Advancements in FR4 dielectric analysis: Free space approach and measurement validation. *PLOS ONE*. 2024. Vol. 19, No. 9. Art. e0305614. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0305614>.
8. Chao H.-W., Chen H.-H., Chang T.-H. Measuring the complex permittivities of plastics in irregular shapes. *Polymers*. 2021. Vol. 13, No. 16. Art. 2658. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13162658>.
9. CuraEngine (Version 5.8.1) [Computer software]. GitHub. Source file src/infill/GyroidInfill.cpp. UltiMaker, 2024. URL: <https://github.com/Ultimaker/CuraEngine/blob/5.8.1/src/infill/GyroidInfill.cpp>.
10. Hehenberger S. P., Caizzzone S., Thurner S., Yarovoy A. G. Broadband effective permittivity

permittivity simulation and measurement techniques for 3-D-printed dielectric crystals. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 71(10), 4161–4172. DOI: <https://doi.org/10.1109/TMTT.2023.3259479>.

simulation and measurement techniques for 3-D-printed dielectric crystals. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. 2023. Vol. 71, No. 10. P. 4161–4172. DOI: <https://doi.org/10.1109/TMTT.2023.3259479>.

KHOMENKO VOLODYMYR

Doctor of Engineering Sciences, Professor,
Department of Chemical Technologies
and Resource Saving,
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0003-0013-8010>
Scopus Author ID: 7004402598
ResearcherID: X-2214-2018
E-mail: v.khomenko@i.ua

SAVCHENKO BOHDAN

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Department of Chemical Technologies and Resource
Saving, Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-8636-5734>
Scopus Author ID: 56685269800
E-mail: 1079@ukr.net

SOVA NADIYA

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Department of Chemical Technologies and Resource
Saving, Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0003-3550-6135>
Scopus Author ID: 56685569600
E-mail: djanc@ukr.net

SLIEPTSOV OLEKSANDR

PhD, Senior Lecturer, Department of Chemical
Technologies and Resource Saving, Kyiv National
University of Technologies and Design, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-0608-1855>
Scopus Author ID: 57189215952
E-mail: slyepcov.oo@knuutd.edu.ua

BUTENKO OKSANA

PhD, Senior Lecturer, Department of Chemical
Technologies and Resource Saving, Kyiv National
University of Technologies and Design, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-4513-3355>
Scopus Author ID: 57207988484
ResearcherID: AAH-4024-2019
E-mail: butenko.oo@knuutd.com.ua

**Volodymyr KHOMENKO, Bogdan SAVCHENKO,
Nadiya SOVA, Oleksandr SLIEPTSOV, Oksana BUTENKO**
Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

**EFFECTIVE RELATIVE PERMITTIVITY OF 3D-PRINTED HIGH-IMPACT
POLYSTYRENE STRUCTURES IN THE MICROWAVE FREQUENCY RANGE**

Purpose. To establish the relationship between the effective relative permittivity of 3D-printed high-impact polystyrene (HIPS) structures with gyroid infill and the actual volume fraction of the polymer phase over the 4–20 GHz frequency range, and to assess the suitability of classical effective-medium models for the analytical description of this relationship.

Methodology. Measurements were performed using the free-space method on a Compass Technology Group benchtop system over the 4–20 GHz frequency range. The study examined 10 mm thick 3D-printed HIPS specimens with nominal gyroid infill levels ranging from 10 to 100%, together with a 10 mm thick PE-300 high-density polyethylene control specimen. The effective relative permittivity was retrieved from the measured *S*-parameters using Compass Technology Group software. To verify the numerical consistency of the retrieval procedures, the same *S*-parameters were additionally processed using the Nicolson–Ross–Weir method. The resulting relationships were fitted using the linear mixing, Maxwell–Garnett, Looyenga, and symmetric Bruggeman models as functions of the actual polymer volume fraction, determined from the specimen mass and external volume. The dependence on the nominal infill level was treated as an engineering correlation with the slicer setting. The internal architecture of the specimens was interpreted using an idealised normalised sheet-gyroid model based on a triply periodic minimal surface.

Findings. For the 10 mm thick PE-300 polyethylene control specimen, a mean value of $\epsilon' = 2.3996$ was obtained over the 4–20 GHz frequency range. The difference between the result obtained using Compass Technology Group software and the NRW retrieval from the same S-parameters was approximately 0.02%, indicating numerical consistency between the applied processing procedures. For the gyroid specimens, ϵ' increased monotonically from 1.1224 to 2.4855 as the nominal infill level increased from 10 to 100%. Fitting against the actual polymer volume fraction was substantially more accurate than fitting against the nominal infill level. When $\epsilon'p$ was optimised separately for each model, the Maxwell–Garnett model gave the lowest RMSE (0.0077); when $\epsilon'p$ was fixed at 2.4855, the ranking shifted in favour of the Looyenga and Bruggeman models.

Originality. An experimental relationship between the effective real part of the relative permittivity and the actual polymer volume fraction was established for 3D-printed high-impact polystyrene structures with gyroid infill over the broad frequency range of 4–20 GHz. The ranking of the effective-medium models was shown to depend both on how the polymer-phase fraction is defined and on how $\epsilon'p$ is specified: free optimisation favours Maxwell–Garnett, whereas independent fixing of $\epsilon'p$ favours the Looyenga and Bruggeman models.

Practical value. The obtained relationship may be used for the preliminary selection of internal-architecture parameters in the design of lightweight polymer microwave components with tunable effective permittivity. In particular, the established relationships may support the development of metamaterials for radio-frequency absorption, gradient-index lenses, impedance-matching layers, and electromagnetically transparent structures.

Keywords. gyroid infill; 3D printing; high-impact polystyrene; effective relative permittivity; free-space method; S-parameters; effective-medium models.

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2026.4.3>

Received: 11.07.2026
Revised: 21.08.2026
Accepted: 30.09.2026
Published: 05.10.2026

Ірина ЛЯШОК, Андрій СІКОРА

Київський національний університет технологій та дизайну,
Україна

УДК 541.64:
539.2:537.5

ЕЛЕКТРОФОРМОВАНІ УЛЬТРАТОНКІ ВОЛОКНИСТІ МАТЕРІАЛИ З РОСЛИННИМИ ЕКСТРАКТАМИ: ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ТА ПЕРСПЕКТИВИ МЕДИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ

Мета. Визначення основних технологічних підходів до одержання методом електроформування ультратонких волокнистих матеріалів із біологічно активними компонентами рослинного походження та оцінка перспектив їх застосування як функціональних матеріалів медичного призначення.

Методика. Проведено аналіз сучасних наукових публікацій щодо одержання електроформованих УВМ із компонентами рослинного походження. Розглянуто способи підготовки та екстракції рослинної сировини, типи полімерних матриць, технологічні параметри й способи електроформування, а також методи оцінки біологічних властивостей одержаних матеріалів.

Результати. Встановлено, що для одержання рослинних екстрактів найчастіше використовують воду, етанол і метанол, при цьому вибір екстрагента визначає склад вилучених біологічно активних речовин; серед проаналізованих полімерних матриць найчастіше застосовують ПВС; введення рослинних компонентів дає змогу одержувати УВМ з антибактеріальною, протигрибковою та антиоксидантною активністю. Розглянуто можливість використання капілярного, безголкового та коаксіального способів електроформування.

Наукова новизна. Запропоновано комплексний підхід до систематизації технологічних рішень щодо одержання електроформованих УВМ із компонентами рослинного походження.

Практична значимість. Представлені результати можуть бути використані при плануванні експериментальних досліджень, зокрема при виборі рослинної сировини, способу її екстракції, полімерної матриці та технологічного підходу до одержання електроформованих матеріалів медичного призначення. Визначені технологічні особливості можуть бути враховані при розробленні функціональних волокнистих матеріалів із компонентами лікарських рослин, зокрема перспективних ранових покриттів.

Ключові слова. електроформування; рослинні екстракти; біологічна активність; ранові покриття; полімерні матриці; екстракція.

Вступ. Щоденна побутова та професійна діяльність людини часто супроводжується дрібними ушкодженнями шкірного покриву, такими як садна, поверхневі порізи, пошкодження епітелію, забої тощо. Опосередковано значну потребу у засобах для лікування ран підтверджують і дані щодо розвитку світового ринку засобів для догляду за ранами та ранових покриттів [1, 2]. Зокрема, обсяг світового ринку ранових покриттів у 2023 році оцінювався у 14,2 млрд дол. США та, за прогнозами, до 2030 року може зрости до 18,9 млрд дол. США із середньорічним темпом зростання 4,1% [2].

Найчастіше як ранові покриття застосовують адгезивні пов'язки (пластирі), що, попри свою доступність, мають низку технологічних недоліків. Одним із них є низька газопроникність, що може призводити до мацерації тканин під пов'язкою або, навпаки, надто швидкого висихання ушкодження [3]. У цьому контексті підвищений інтерес викликають ультратонкі волокнисті матеріали (УВМ), одержані методом електроформування (ЕФ), що меншою мірою піддані впливу подібного недоліку. Завдяки високій пористості та питомій площі поверхні такі пов'язки можуть забезпечити для рани значно ефективніший газообмін та водночас запобігти перезволоженню тканин [4, 5].

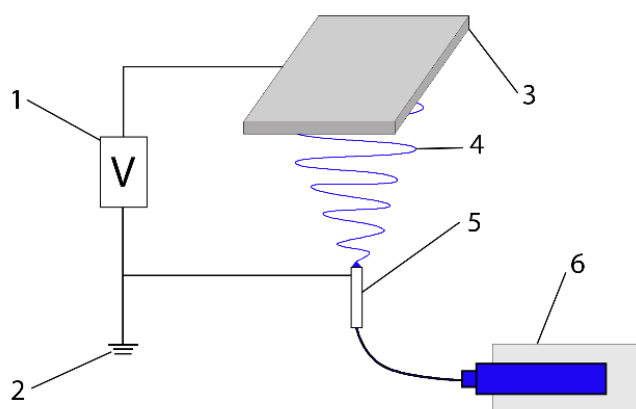
Аналіз сучасних досліджень свідчить про зростаючий інтерес авторів до інтеграції біологічно активних компонентів у склад формувальних розчинів. Зокрема значна частина

робіт стосується вивчення можливості внесення екстрактів лікарських рослин та властивостей одержаних матеріалів. Лікарські рослини є важливим джерелом біологічно активних речовин, зокрема алкалоїдів, флавоноїдів, терпеноїдів, поліфенолів та інших сполук, що мають доведену біологічну активність. Властивості одержаних УВМ із рослинними компонентами залежать від виду рослинної сировини, використаної полімерної матриці, технологічних параметрів та способу екстракції, вибір якого у значній частині робіт не має достатнього обґрунтування.

Постановка завдання. Метою роботи є визначення основних технологічних підходів до одержання методом електроформування ультратонких волокнистих матеріалів із біологічно активними компонентами рослинного походження. Основну увагу приділено способам підготовки та екстракції рослинної сировини, вибору полімерних матриць, технологічним параметрам і способам електроформування, а також оцінці біологічних властивостей одержаних матеріалів, з огляду на перспективи їх застосування як функціональних ранових покриттів.

Результати дослідження. Метод електроформування (ЕФ), що ґрунтується на принципах електростатичних сил, є відомим способом одержання нетканих ультратонких волокнистих матеріалів (УВМ) з високою питомою поверхнею. Діаметр волокон у таких матеріалах може сягати нанорозмірного рівня, а гнучкість параметрів процесу дає змогу одержувати УВМ із заданими властивостями [6].

Процес ЕФ здійснюється у високовольтному електричному полі. Один із полюсів високовольтного джерела живлення підключають до капіляра, через який подається полімерний розчин або розплав. Такий капіляр називають формувальним електродом (ФЕ). Інший полюс підключають до сітки, пластини або вала, розташованих на певній відстані від капіляра; ці елементи виконують функцію осаджувального електрода (ОЕ). У процесі формування полімерний розчин або розплав набуває електричного заряду. Під дією електростатичних сил на кінці капіляра формується характерний конус Тейлора, з вершини якого за досягнення критичного значення напруженості електричного поля викидається тонкий заряджений струмінь полімеру [7]. У подальшому струмінь зазнає інтенсивного витягування та нестабільностей, що супроводжуються випаровуванням розчинника і формуванням ультратонких волокон. Одержані волокна осаджуються на поверхні ОЕ та утворюють неткану волокнисту матрицю. Схематичне зображення лабораторної установки для електроформування наведено на рис. 1.



Джерело: [8].

Рис. 1. Схематичне зображення лабораторної установки для електроформування:
1) – джерело постійного струму; 2) – перетворювач напруги; 3) – осаджувальний електрод; 4) – дрейфуючі волокна; 5) – капіляр; 6) – інфузомат

Формування конуса Тейлора та подальша стабільність полімерного струменя значною мірою залежать від властивостей розчину (в'язкість, електропровідність, поверхневий натяг), технологічних параметрів процесу (напруга електричного поля, відстань між електродами, швидкість подачі, діаметр капіляра, тип ОЕ), а також від параметрів середовища (температура, вологість). Так, зазвичай збільшення швидкості подачі матеріалу або діаметра капіляра призводить до збільшення діаметра одержуваних волокон, тоді як збільшення напруги електричного поля чи відстані між електродами – до зменшення. Підбір вищезгаданих параметрів визначає морфологію, середній діаметр та однорідність одержуваних волокон [6].

Важливою особливістю методу, що привертає увагу дослідників, є можливість інтегрування у полімерні розчини екстрактів лікарських рослин, препаратів, наночастинок та інших біоактивних добавок. Волокнисті мати, одержані з таких розчинів, мають перспективи застосування як функціональні ранові пов'язки, здатні поєднувати захисну функцію з біологічною активністю введених компонентів.

Лікарські рослини широко застосовуються як у традиційній медицині, так і у сучасній фармацевтичній промисловості. Водночас промислове застосування рослинної сировини ускладнене, зокрема варіабельністю складу, що залежить від сорту, умов вирощування, кліматичного впливу та інших чинників, що ускладнюють відтворюваність складу та виготовлення стандартизованих лікарських форм. Додатково суттєвим обмеженням є нестабільність біологічно активних сполук у процесі технологічної обробки та зберігання, що може призводити до зниження їх активності. У цьому контексті застосування методу ЕФ розглядається також як спосіб подолання зазначених обмежень шляхом іммобілізації рослинних екстрактів у полімерних електроформованих волокнах, що потенційно може забезпечувати їх інкапсуляцію, захист від впливу зовнішніх чинників та контрольоване вивільнення [9, 10].

У проаналізованих роботах найпоширенішим підходом є одержання рослинних екстрактів із подальшим їх внесенням до полімерного розчину перед процесом ЕФ. Узагальнену схему одержання УВМ, що містять екстракти лікарських рослин, наведено на рис. 2.

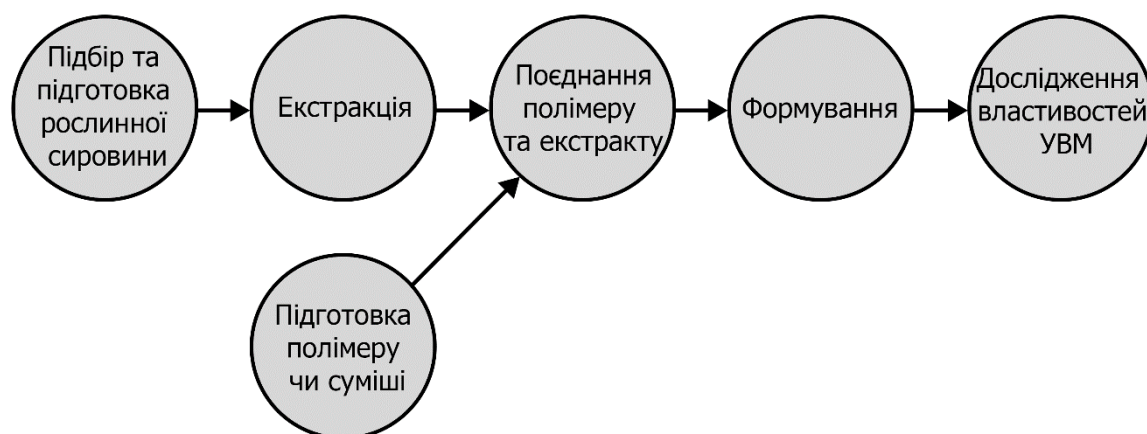


Рис. 2. Загальна схема одержання УВМ методом ЕФ, з використанням рослинної сировини

Підбір лікарських рослин здійснюють з урахуванням вмісту біологічно активних речовин, що здатні впливати на біологічні процеси організму. Їх підготовка в розглянутих роботах зазвичай передбачає промивку, сушку та подрібнення частин рослин до необхідної фракції для подальшої екстракції. Найчастіше для одержання екстрактів використовували дистильовану воду [11, 12], етанол [13–17] та метанол [9, 10, 18–20]. Водночас у більшості проаналізованих робіт вибір екстрагента не супроводжується належною аргументацією або порівнянням його ефективності з альтернативними методами екстракції.

Винятком із підходу, що передбачає попереднє одержання рослинного екстракту, є дослідження алое-нановолокнистих мембран для лікування діабетичних ран, що були виготовлені з використанням ручного апарату для ЕФ [21]. У дослідженні фактично відсутня стадія екстракції, натомість розчин полівінілового спирту (ПВС) готувався безпосередньо на основі очищеного, відфільтрованого та центрифугованого гелю алое, а одержані зразки значно сприяли гоєнню ран завдяки антиоксидантній та протизапальній активності.

Вибір екстрагента істотно впливає на склад одержаного екстракту, оскільки полярність розчинника визначає спектр вилучених біологічно активних речовин. Показовим є дослідження екстракції *Severinia buxifolia* з використанням різних екстрагентів, результати якого продемонстрували, що використання метанолу забезпечує найвищий вихід екстракції – 33,2%, а дистильована вода та етанол – 27,0% та 12,2% відповідно [22]. У межах згаданого дослідження, використання метанолу як екстрагента забезпечує максимальну екстракцію основних груп біологічно активних речовин, тоді як вода – низький рівень екстракції флавоноїдів, алкалоїдів та терпеноїдів, а етанол – низький рівень екстракції фенольних сполук.

Попри досить поширене використання в роботах метанолу як екстрагента, більшість досліджень не обговорює можливий вплив вибору цього розчинника на перспективи подальшого медичного застосування одержаних матеріалів. Водночас відповідно до настанови ІСН Q3C(R9) метанол належить до розчинників 2 класу, що потребує контролю його залишкового вмісту у продукції медичного призначення [23]. З огляду на це при розробленні матеріалів для медичного застосування вибір екстрагента доцільно здійснювати не лише з урахуванням ефективності екстракції, а й вимог біобезпеки та відповідно до чинних регуляторних вимог.

Вибір полімерної матриці є одним із ключових чинників, що визначають ефективність процесу електроформування та властивості одержаних УВМ. Підсумовуючи аналіз актуальних досліджень, слід виділити ПВС як найчастіше використовуваний полімер [11, 14, 16, 17, 19, 23–25]. Значну увагу автори також приділяють таким полімерам, як полівінілпіролідон (ПВП) [10, 12, 18], полікапролактон (ПКЛ) [9], полімолочна кислота (ПМК) [26, 27]. Окрім індивідуальних полімерів, у проаналізованих роботах застосовували також композиції, зокрема ПВП з ацетатом целюлози (АЦ) [13], ПВС із хітозаном (ХТ) [28], поліетиленоксид (ПЕО) із ХТ [29, 30] та інші комбінації.

Вибір полімеру залежить від його здатності до волокноутворення, сумісності з рослинними компонентами та вимог до властивостей кінцевого матеріалу. Використані полімери можна умовно поділити на водорозчинні синтетичні, біорозкладні гідрофобні синтетичні та природні або напівсинтетичні. До першої групи належать ПВС, ПВП і ПЕО, які добре сумісні з водними рослинними екстрактами та забезпечують стабільне електроформування, але мають обмежену водостійкість. ПМК і ПКЛ є біорозкладними гідрофобними полімерами, що забезпечують механічну міцність і тривалу стабільність матеріалів. ХТ та АЦ поєднують природне походження або спорідненість із природними полімерами з біосумісністю та функціональними властивостями, хоча ХТ часто потребує введення допоміжного волокноутворювального полімеру.

Типово процес електроформування здійснюється з використанням установки капілярного типу, схематичне зображення якої наведено вище на рис. 1. У проаналізованих роботах напруга джерела електричного поля зазвичай становила 12–30 кВ, відстань між електродами – 10–20 см, а як капіляр використовували голки з внутрішнім діаметром близько 0,3 мм.

У цьому контексті слід звернути увагу на дослідження з інтеграції прополісу в розчині ПВС, де застосовано метод безголкового формування [25]. Установки капілярного типу мають низку технологічних обмежень, основним з яких є обмежена продуктивність капіляра.

Одним із способів підвищення продуктивності є збільшення кількості капілярів, що ускладнює конструкцію установки та значною мірою підвищує складність процесу ЕФ.

Альтернативним рішенням є застосування безголкового формування. У безголковому методі як ФЕ застосовують частково занурений у ванну з формувальним розчином циліндр, що обертається. Схематичне зображення безголкової установки наведено на рис. 3.

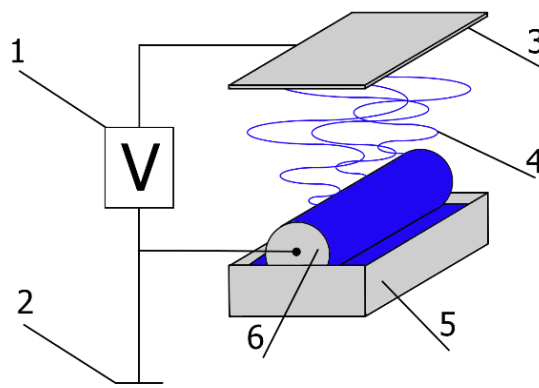


Рис. 3. Схематичне зображення безголкової установки для електроформування, побудоване за описом у [25]: 1) – джерело постійного струму; 2) – перетворювач напруги; 3) – осаджувальний електрод; 4) – дрейфуючі волокна; 5) – ванна із полімерним розчином; 6) – формувальний електрод (циліндр)

За такого способу утворення конуса Тейлора відбувається не в одній точці, а хаотично по всьому циліндру, що значною мірою збільшує вихід УВМ. У ході згаданого дослідження було одержано високоякісні волокнисті мати, що забезпечували утримання понад 73% введеного прополісу та містили до $33,13 \pm 0,41$ мг/м³ флавоноїдів.

Також варто окремо відзначити роботу з одержання нановолокнистого пластиря із асиметричною змочуваністю [31]. У роботі було здійснено коаксіальне формування за принципом голка в голці, що дало змогу одержати гідрофільну коаксіальну мембрану, ядро якої складалося з гіалуронової кислоти та ПЕО, що було оповите оболонкою з ПКЛ та ПЕО. Її доповнення гідрофобною мембраною із ПКЛ забезпечувало ефективну доставку води та чудове зволоження ран під час випробувань на шкірі мишей, ураженій псоріазом. За допомогою коаксіального формування у гідрофільний шар було введено триптантрин та індірубін, що продемонстрували контрольований профіль вивільнення та значну протипсоріатичну дію.

Для характеристики одержаних матеріалів автори найчастіше використовували такі відомі методи, як сканувальна електронна мікроскопія (SEM) та FTIR-спектроскопія. Метод SEM застосовували для оцінки морфології волокон, зокрема їх діаметра, однорідності та наявності дефектів, тоді як FTIR-спектроскопію – для ідентифікації характерних функціональних груп та оцінки взаємодій між компонентами матеріалу. В окремих роботах для дослідження морфології застосовували також оптичну мікроскопію, однак обмежена роздільна здатність цього методу не дозволяє достовірно характеризувати волокна нанометрового діапазону.

Як зазначалось вище, першопричиною внесення рослинних екстрактів до складу формувальних розчинів є вміст у них біологічно активних речовин, здатних впливати на біологічні процеси організму. З огляду на перспективи застосування таких матеріалів у медицині та стоматології дослідники насамперед оцінюють їх антибактеріальні [14, 17, 19, 30], протигрибкові [11], антиоксидантні [16, 20] та інші біологічні властивості.

Для оцінки антибактеріальних властивостей одержаних зразків дослідники зазвичай застосовують метод дифузії в агар. На поживне середовище, інокульоване культурами грампозитивних чи грамнегативних бактерій, вносять досліджуваний зразок, після чого за результатами інкубації визначають зону затримки росту (ЗЗР) бактерій.

Так, наприклад, листя бетелю (*Piper betle*), що широко застосовується у традиційній медицині Південної та Південно-Східної Азії, екстрагували та ввели до складу формувального розчину на основі ПВС [14]. Одержані волокнисті мати демонстрували антибактеріальну властивість проти бактерій *S. aureus* та *E. coli*, а їх ЗЗР сягала 20 мм.

Схожі результати ЗЗР були отримані у ході випробовування антибактеріальних властивостей зразків УВМ, одержаних із суміші ХТ та ПЕО (90:10), що містили 1–10% мас. лавсону – нафтохінону рослинного походження, що міститься в листях хни (*Lawsonia inermis*) [30]. Одержані зразки продемонстрували ЗЗР близько 30 мм проти *S. aureus* та близько 25 мм проти *E. coli*.

Для порівняння, під час дослідження комерційних антимікробних ранових покриттів Urgotul SSD, Bactigras, Acticoat, Askina Calgitrol Ag та Aquacel Ag значення ЗЗР проти *S. aureus* знаходились у межах 1,13–24,33 мм, а проти *E. coli* – 0,78–15,98 мм [32]. Таким чином, наведені результати свідчать, що УВМ із рослинними біологічно активними компонентами здатні забезпечувати антибактеріальну активність, співставну за величиною ЗЗР із комерційними антимікробними рановими покриттями. Водночас таке порівняння має орієнтовний характер, оскільки значення ЗЗР залежать від умов проведення випробувань та здатності активних компонентів дифундувати з матеріалу в поживне середовище.

Зазвичай для оцінки стійкості синтетичних полімерних матеріалів до дії цвілевих та міцеліальних грибків застосовують метод ASTM G21. Метод демонструє, чи може досліджуваний матеріал стати поживним середовищем для мікроорганізмів у вологому середовищі. Проте під час дослідження властивостей зразків УВМ, одержаних з розчинів ПВС, що містили екстракт аргемони мексиканської (*Argemone mexicana*) – рослини родини макових, метод ASTM G21 було модифіковано, що дало можливість оцінити пригнічення росту грибних колоній в агарі під дією досліджуваних зразків [11]. Автори відзначають, що здатність одержаних УВМ пригнічувати ріст грибів зростала зі збільшенням вмісту водного екстракту аргемони мексиканської, а зразки, що містили 15 мас. % екстракту, пригнічували ріст *Penicillium pinophilum* повністю.

Оцінку антиоксидантних властивостей здійснюють з використанням DPPH-тесту. Реакція DPPH·(2,2-дифеніл-1-пікрилгідрозил) з антиоксидантами супроводжується зміною кольору розчину з фіолетового до блідо-жовтого. Зміну оптичної густини розчину визначають методом УФ-спектрофотометрії, а антиоксидантну активність виражають як відсоток інгібування DPPH-радикалів.

Варто відзначити роботу, пов'язану з інкапсуляцією екстракту хромолени запашної (*Chromolaena odorata*) у волокна на основі 10 % мас. розчину ПВС [16]. Хромолена запашна, що здавна застосовується в народній медицині для гоєння ран, була висушена, подрібнена та екстрагована етанолом. Готовий екстракт було введено до складу формувального розчину, а одержані зразки були піддані DPPH-тесту. Антиоксидантну активність визначали через 2, 4, 6, 8 та 24 години; вона становила $7,2 \pm 4,4$, $18,1 \pm 1,8$, $30,2 \pm 1,8$, $38,6 \pm 0,9$ та $81,2 \pm 1,7\%$ відповідно.

Цікавими також є результати дослідження антиоксидантної активності зразків на основі казеїнату натрію/ПВС (100/24, мас./мас.), що містили екстракти материнки звичайної (*Origanum vulgare* L.) та розмарину (*Rosmarinus officinalis*) [20]. До складу формувальних розчинів окремо вводили 1 або 3 мас. % метанольних екстрактів материнки та розмарину, а також водного екстракту розмарину. Волокна без рослинних екстрактів демонстрували незначну антиоксидантну активність на рівні близько 1,6%, що автори пов'язували із антиоксидантними властивостями самого казеїнату натрію, тоді як введення екстрактів сприяло її суттєвому підвищенню. Найвищі значення були встановлені для зразків із 3 мас. % метанольного екстракту розмарину та материнки – близько 68 та 56% відповідно. Автори пов'язують відмінності антиоксидантної активності зразків зі складом екстрактів та

полярністю використаного екстрагента, що підкреслює важливість обґрунтованого вибору екстрагента.

Висновок. Проведений аналіз сучасних досліджень показав, що одержання методом електроформування УВМ із біологічно активними компонентами рослинного походження передбачає комплексний підхід до підготовки рослинної сировини, вибору полімерної матриці, способу електроформування та його технологічних параметрів. Екстракти, одержані з використанням різних екстрагентів, можуть бути введені до складу формувального розчину, а вибір екстрагента визначає основні групи біологічно активних речовин, що вилучаються з рослинної сировини. Введення рослинних екстрактів дозволяє одержувати УВМ з вираженою антибактеріальною, протигрибковою та антиоксидантною активністю. Вибір полімерної матриці залежить від її здатності до волокноутворення та вимог до властивостей кінцевого матеріалу. Серед розглянутих полімерів найбільш поширеним є ПВС, який є водорозчинним та має добру здатність до волокноутворення. Використання інших синтетичних, природних і напівсинтетичних полімерів та їх сумішей, зокрема з ПВС, розширює можливості регулювання властивостей УВМ, зокрема їх біосумісності, гідрофільності, гідрофобності, характеру змочування та вивільнення інкапсульованих речовин. Застосування капілярного, безголкового та коаксіального способів електроформування розширює технологічні можливості одержання УВМ, а підбір параметрів процесу дає змогу регулювати морфологію, діаметр та однорідність сформованих волокон.

Таким чином, електроформовані УВМ із компонентами рослинного походження поєднують характерну волокнисту структуру, високу питому площу поверхні та пористість із функціональними властивостями рослинних компонентів, що робить їх перспективними матеріалами для створення функціональних ранових покриттів. Узагальнені в роботі технологічні підходи можуть бути використані як основа для планування подальших експериментальних досліджень, зокрема при виборі рослинної сировини та способу її екстракції, полімерної матриці, способу й умов електроформування відповідно до необхідних властивостей та передбачуваного призначення кінцевого матеріалу.

References

Література

1. Grand View Research (2023). Wound Care Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Advanced, Surgical), By Application (Acute, Chronic), By End-use, By Mode of Purchase, By Distribution Channel, By Region, And Segment Forecasts, 2023–2030. Grand View Research. 200 p.
2. Grand View Research (2024). Wound Dressing Market (2024–2030): Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Traditional Dressing, Advanced Dressing), By Application (Chronic Wounds, Acute Wounds), By End-use, By Region, And Segment Forecasts. Grand View Research, Inc. 140 p.
3. Liu, X., Xu, H., Zhang, M., & Yu, D.-G. (2021). Electrospun Medicated Nanofibers for Wound Healing: Review. *Membranes*, 11(10), Article 770. DOI: <https://doi.org/10.3390/membranes11100770>.
4. Zhou, R., Ma, Y., Yang, M., Cheng, Y., Ma, X., Li, B., Zhang, Y., Cui, X., Liu, M., Long, Y., & Li, C. (2025). Wound dressings using electrospun nanofibers: mechanisms, applications, and future directions. *European Polymer Journal*, 231, Article 113900. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2025.113900>.
1. Wound Care Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Advanced, Surgical), By Application (Acute, Chronic), By End-use, By Mode of Purchase, By Distribution Channel, By Region, And Segment Forecasts, 2023–2030. Grand View Research, 2023. 200 p.
2. Wound Dressing Market (2024–2030): Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Traditional Dressing, Advanced Dressing), By Application (Chronic Wounds, Acute Wounds), By End-use, By Region, And Segment Forecasts. Grand View Research, Inc. 2024. 140 p.
3. Liu X., Xu H., Zhang M., Yu D.-G. Electrospun Medicated Nanofibers for Wound Healing: Review. *Membranes*. 2021. Vol. 11, No. 10. Article 770. DOI: <https://doi.org/10.3390/membranes11100770>.
4. Zhou R., Ma Y., Yang M., Cheng Y., Ma X., Li B., Zhang Y., Cui X., Liu M., Long Y., Li C. Wound dressings using electrospun nanofibers: mechanisms, applications, and future directions. *European Polymer Journal*. 2025. Vol. 231. Article 113900. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2025.113900>.

5. Yang, J., & Xu, L. (2023). Electrospun Nanofiber Membranes with Various Structures for Wound Dressing. *Materials*, 16(17), Article 6021. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma16176021>.
6. Xue, J., Wu, T., Dai, Y., & Xia, Y. (2019). Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications. *Chemical Reviews*, 119(8), 5298–5415. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593>.
7. Taylor, G. I. (1969). Electrically Driven Jets. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 313(1515), 453–475. DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1969.0205>.
8. Liashok, I., & Sikora, A. (2025). Doslidzhennia vlastyvostei materialiv vyhotovlenykh metodom elektroformuvannia z rozchyniv PVS na osnovi roslynnykh ekstraktiv [Research on the properties of materials prepared by electrospinning from PVA solutions based on plant extracts]. *Herald of Khmelnytskyi National University. Technical Sciences*, 359(6.1), 426–431. DOI: <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2025-359-60> [in Ukrainian].
9. Ramamoorthy, R., Andra, S., Balu, S. K., Damiri, F., Krishnan, N. G., Andiappan, M., Muthalagu, M., & Berrada, M. (2023). Flavonoids, phenolics, and tannins loaded polycaprolactone nanofibers (NF) for wound dressing applications. *Results in Materials*, (18), Article 100407. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2023.100407>.
10. Jaskólski, M., Paczkowska-Walendowska, M., Miklaszewski, A., & Cielecka-Piontek, J. (2025). Ashwagandha: Optimizing the Extraction and Electrospun Nanofiber Production. *Pharmaceutics*, 17(1), Article 61. DOI: <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics17010061>.
11. Madhaiyan, M., Selvam, S. N., Manivannan, P., Sattu, K., Nallasamy, D., & Periyasamy, P. (2025). Fabrication of poly (vinyl alcohol)/Argenome mexicana extract composite nanofibers by electrospinning for antifungal and antimicrobial exploits. *Chemical Physics Impact*, (10), Article 100860. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2025.100860>.
12. Guo, S., Jiang, W., Shen, L., Zhang, G., Gao, Y., Yang, Y., & Yu, D. G. (2022). Electrospun Hybrid Films for Fast and Convenient Delivery of Active Herb Extracts. *Membranes*, 12(4), Article 398. DOI: <https://doi.org/10.3390/membranes12040398>.
13. Idjan, M. K. N. A., Fatmawati, Almafie, M. R., Dani, R., Subandrate, Fudholi, A., & Sriyanti, I. (2025). Physicochemical properties and antioxidant activity of PVP/CA membranes nanofiber loaded *Arcangelisia flava* L. Merr. stem extract using electrospinning technique. *Next Materials*, (8),
5. Yang J., Xu L. Electrospun Nanofiber Membranes with Various Structures for Wound Dressing. *Materials*. 2023. Vol. 16, No. 17. Article 6021. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma16176021>.
6. Xue J., Wu T., Dai Y., Xia Y. Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications. *Chemical Reviews*. 2019. Vol. 119, No. 8. P. 5298–5415. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593>.
7. Taylor G. I. Electrically Driven Jets. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 1969. Vol. 313, No. 1515. P. 453–475. DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1969.0205>.
8. Ляшок І., Сікора А. Дослідження властивостей матеріалів виготовлених методом електроформування з розчинів ПВС на основі рослинних екстрактів. *Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки*. 2025. Т. 359, № 6.1. С. 426–431. DOI: <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2025-359-60>.
9. Ramamoorthy R., Andra S., Balu S. K., Damiri F., Krishnan N. G., Andiappan M., Muthalagu M., Berrada M. Flavonoids, phenolics, and tannins loaded polycaprolactone nanofibers (NF) for wound dressing applications. *Results in Materials*. 2023. Vol. 18. Article 100407. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2023.100407>.
10. Jaskólski M., Paczkowska-Walendowska M., Miklaszewski A., Cielecka-Piontek J. Ashwagandha: Optimizing the Extraction and Electrospun Nanofiber Production. *Pharmaceutics*. 2025. Vol. 17, No. 1. Article 61. DOI: <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics17010061>.
11. Madhaiyan M., Selvam S. N., Manivannan P., Sattu K., Nallasamy D., Periyasamy P. Fabrication of poly (vinyl alcohol)/Argenome mexicana extract composite nanofibers by electrospinning for antifungal and antimicrobial exploits. *Chemical Physics Impact*. 2025. Vol. 10. Article 100860. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2025.100860>.
12. Guo S., Jiang W., Shen L., Zhang G., Gao Y., Yang Y., Yu D. G. Electrospun Hybrid Films for Fast and Convenient Delivery of Active Herb Extracts. *Membranes*. 2022. Vol. 12, No. 4. Article 398. DOI: <https://doi.org/10.3390/membranes12040398>.
13. Idjan M. K. N. A., Fatmawati, Almafie M. R., Dani R., Subandrate, Fudholi A., Sriyanti, I. Physicochemical properties and antioxidant activity of PVP/CA membranes nanofiber loaded *Arcangelisia flava* L. Merr. stem extract using electrospinning technique. *Next Materials*. 2025. Vol.

- | | |
|--|---|
| Article 100839. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nxmte.2025.100839 . | 8. Article 100839. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nxmte.2025.100839 . |
| 14. Akram, M. W., Hoque, M. M. U., Miah, M. S., Shahid, M. A., Hossain, M. F., & Mahmud, S. H. (2023). Fabrication and characterization of antimicrobial wound dressing nanofibrous materials by PVA-betel leaf extract. <i>Heliyon</i> , 9(7), Article e17961. DOI: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17961 . | 14. Akram M. W., Hoque M. M. U., Miah M. S., Shahid M. A., Hossain M. F., Mahmud S. H. Fabrication and characterization of antimicrobial wound dressing nanofibrous materials by PVA-betel leaf extract. <i>Heliyon</i> . 2023. Vol. 9, No. 7. Article e17961. DOI: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17961 . |
| 15. Maleki, H., Doostan, M., Khoshnevisan, K., Baharifar, H., Maleki, S. A., & Fatahi, M. A. (2024). Zingiber officinale and thymus vulgaris extracts co-loaded polyvinyl alcohol and chitosan electrospun nanofibers for tackling infection and wound healing promotion. <i>Heliyon</i> , 10(1), Article e23719. DOI: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e23719 . | 15. Maleki H., Doostan M., Khoshnevisan K., Baharifar H., Maleki S. A., Fatahi M. A. Zingiber officinale and thymus vulgaris extracts co-loaded polyvinyl alcohol and chitosan electrospun nanofibers for tackling infection and wound healing promotion. <i>Heliyon</i> . 2024. Vol. 10, No. 1. Article e23719. DOI: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e23719 . |
| 16. Wutticharoenmongkol, P., Narin, N., & Rungnoree, K. (2025). Electrospun Poly (Vinyl Alcohol) Nanofibers Containing Siam Weed Crude Extract as Potential Wound Dressings. <i>Rattanakosin Journal of Science and Technology</i> , 7(1), 102–114. | 16. Wutticharoenmongkol P., Narin N., Rungnoree K. Electrospun Poly (Vinyl Alcohol) Nanofibers Containing Siam Weed Crude Extract as Potential Wound Dressings. <i>Rattanakosin Journal of Science and Technology</i> . 2025. Vol. 7, No. 1. P. 102–114. |
| 17. Tharakeswari, S., Shobana, R. K., Reena Sharon, R., Shrivatsan, V., & Ashik Ahamed, H. (2025). Development and characterization of Abutilon indicum (Indian mallow) leaf extract loaded electrospun nanofibers. <i>Journal of Bioactive and Compatible Polymers</i> , 40(1), 84–93. DOI: https://doi.org/10.1177/08839115241287218 . | 17. Tharakeswari S., Shobana R. K., Reena Sharon R., Shrivatsan V., Ashik Ahamed H. Development and characterization of Abutilon indicum (Indian mallow) leaf extract loaded electrospun nanofibers. <i>Journal of Bioactive and Compatible Polymers</i> . 2025. Vol. 40, No. 1. P. 84–93. DOI: https://doi.org/10.1177/08839115241287218 . |
| 18. Paczkowska-Walendowska, M., Miklaszewski, A., Michniak-Kohn, B., & Cielecka-Piontek, J. (2023). The Antioxidant Potential of Resveratrol from Red Vine Leaves Delivered in an Electrospun Nanofiber System. <i>Antioxidants</i> , 12(9), Article 1777. DOI: https://doi.org/10.3390/antiox12091777 . | 18. Paczkowska-Walendowska M., Miklaszewski A., Michniak-Kohn B., Cielecka-Piontek J. The Antioxidant Potential of Resveratrol from Red Vine Leaves Delivered in an Electrospun Nanofiber System. <i>Antioxidants</i> . 2023. Vol. 12, No. 9. Article 1777. DOI: https://doi.org/10.3390/antiox12091777 . |
| 19. Shahid, M. A., Khan, M. S., & Hasan, M. M. (2022). Licorice extract-infused electrospun nanofiber scaffold for wound healing. <i>OpenNano</i> , 8, Article 100075. DOI: 10.1016/j.onano.2022.100075 | 19. Shahid M. A., Khan M. S., Hasan M. M. Licorice extract-infused electrospun nanofiber scaffold for wound healing. <i>OpenNano</i> . 2022. Vol. 8. Article 100075. DOI: https://doi.org/10.1016/j.onano.2022.100075 . |
| 20. Dumitriu, R. P., Brebu, M., Rusu, D., Slimestad, R., Rosnes, J. T., Sharmin, N., Sim, S. F., & Stoleru, E. (2025). Synergistic action of chaotropic agents on the partial casein unfolding and solution stabilization for improved electrospinnability and herb extract loading. <i>International Journal of Biological Macromolecules</i> , 321(Part 1), Article 146208. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.146208 . | 20. Dumitriu R. P., Brebu M., Rusu D., Slimestad R., Rosnes J. T., Sharmin N., Sim S. F., Stoleru E. Synergistic action of chaotropic agents on the partial casein unfolding and solution stabilization for improved electrospinnability and herb extract loading. <i>International Journal of Biological Macromolecules</i> . 2025. Vol. 321, Part 1. Article 146208. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.146208 . |
| 21. Liu, C., Wang, Y., Wang, P., Gong, Y., Yi, B., Ruan, J., & Wang, X. (2023). In situ electrospun aloe-nanofiber membrane for chronic wound healing. <i>Smart Materials in Medicine</i> , 4, 514–521. DOI: https://doi.org/10.1016/j.smaim.2023.03.003 . | 21. Liu C., Wang Y., Wang P., Gong Y., Yi B., Ruan J., Wang X. In situ electrospun aloe-nanofiber membrane for chronic wound healing. <i>Smart Materials in Medicine</i> . 2023. Vol. 4. P. 514–521. DOI: https://doi.org/10.1016/j.smaim.2023.03.003 . |
| 22. Truong, D. H., Nguyen, D. H., Ta, N. T. A., Bui, A. V., Do, T. H., & Nguyen, H. C. (2019). Evaluation | 22. Truong D. H., Nguyen D. H., Ta N. T. A., Bui A. V., Do T. H., Nguyen H. C. Evaluation of the Use of |

- of the Use of Different Solvents for Phytochemical Constituents, Antioxidants, and In Vitro Anti-Inflammatory Activities of *Severinia buxifolia*. *Journal of Food Quality*, 2019(1), Article 8178294. DOI: <https://doi.org/10.1155/2019/8178294>.
23. International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use (ICH). (2024). ICH Q3C (R9) Guideline on impurities: guideline for residual solvents.
24. Mwiiri, F. K., & Daniels, R. (2020). Influence of PVA Molecular Weight and Concentration on Electrospinnability of Birch Bark Extract-Loaded Nanofibrous Scaffolds Intended for Enhanced Wound Healing. *Molecules*, 25(20), Article 4799. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules25204799>.
25. Zelca, Z., Kukle, S., Janceva, S., & Vilcena, L. (2022). Propolis Integration Methods into Solutions for Highly Loaded Propolis Fibers by Needleless Electrospinning. *Molecules*, 27(7), Article 2311. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27072311>.
26. Li, Y., Xu, H., Zhao, W., Zhang, L., & Wu, S. (2025). Electrospun robust, biodegradable, bioactive, and nanostructured sutures to accelerate the chronic wound healing. *Biofabrication*, 17(2), Article 025006. DOI: <https://doi.org/10.1088/1758-5090/adacaf>.
27. Li, Y., Zhao, W., Chen, S., Zhai, H., & Wu, S. (2024). Bioactive electrospun nanoyarn-constructed textile dressing patches delivering Chinese herbal compound for accelerated diabetic wound healing. *Materials & Design*, 237, Article 112623. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.112623>.
28. Ayash, H., Esen, G., Sabuncu, E., Deniz, I., Akkuş, P., Yaşayan, G., Sipahi, H., Aydın, A., Davaran, S., & Hamitoğlu, M. (2025). Safety, Antimicrobial, Anti-Inflammatory and Wound Healing Activity of Mesoporous Silica Nanoparticles Incorporated in Electrospun Herbal-Loaded Chitosan-Based Nanofibers. SSRN. 39 p. DOI: <https://doi.org/10.2139/ssrn.5185759>.
29. Ebrahimi, S. R., Nikbakht, M., Abadi, M. S. S., Gholipour, A., Bagheri, M., & Validi, M. (2025). Investigation of biocompatibility and antibacterial properties of electrospun chitosan/ polyethylene oxide -based scaffolds containing propolis extract against *Enterococcus faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* and *Staphylococcus epidermidis*. *Heliyon*, 11(3), Article e42228. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2025.e42228>.
30. Abadehie, F. S., Dehkordi, A. H., Zafari, M., Bagheri, M., Yousefiasl, S., Pourmotabed, S., Mahmoodnia, L., Validi, M., Ashrafizadeh, M., Zare, E. N., Rabiee, N., Makvandi, P., & Sharifi, E. (2021). Different Solvents for Phytochemical Constituents, Antioxidants, and In Vitro Anti-Inflammatory Activities of *Severinia buxifolia*. *Journal of Food Quality*. 2019. Vol. 2019, No. 1. Article 8178294. DOI: <https://doi.org/10.1155/2019/8178294>.
23. International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use (ICH). ICH Q3C (R9) Guideline on impurities: guideline for residual solvents. 2024.
24. Mwiiri F. K., Daniels R. Influence of PVA Molecular Weight and Concentration on Electrospinnability of Birch Bark Extract-Loaded Nanofibrous Scaffolds Intended for Enhanced Wound Healing. *Molecules*. 2020. Vol. 25, No. 20. Article 4799. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules25204799>.
25. Zelca Z., Kukle S., Janceva S., Vilcena L. Propolis Integration Methods into Solutions for Highly Loaded Propolis Fibers by Needleless Electrospinning. *Molecules*. 2022. Vol. 27, No. 7. Article 2311. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27072311>.
26. Li Y., Xu H., Zhao W., Zhang L., Wu S. Electrospun robust, biodegradable, bioactive, and nanostructured sutures to accelerate the chronic wound healing. *Biofabrication*. 2025. Vol. 17, No. 2. Article 025006. DOI: <https://doi.org/10.1088/1758-5090/adacaf>.
27. Li Y., Zhao W., Chen S., Zhai H., Wu S. Bioactive electrospun nanoyarn-constructed textile dressing patches delivering Chinese herbal compound for accelerated diabetic wound healing. *Materials & Design*. 2024. Vol. 237. Article 112623. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.112623>.
28. Ayash H., Esen G., Sabuncu E., Deniz I., Akkuş P., Yaşayan G., Sipahi H., Aydın A., Davaran S., Hamitoğlu M. Safety, Antimicrobial, Anti-Inflammatory and Wound Healing Activity of Mesoporous Silica Nanoparticles Incorporated in Electrospun Herbal-Loaded Chitosan-Based Nanofibers. SSRN, 2025. 39 p. DOI: <https://doi.org/10.2139/ssrn.5185759>.
29. Ebrahimi S. R., Nikbakht M., Abadi M. S. S., Gholipour A., Bagheri M., Validi M. Investigation of biocompatibility and antibacterial properties of electrospun chitosan/ polyethylene oxide -based scaffolds containing propolis extract against *Enterococcus faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* and *Staphylococcus epidermidis*. *Heliyon*. 2025. Vol. 11, No. 3. Article e42228. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2025.e42228>.
30. Abadehie F. S., Dehkordi A. H., Zafari M., Bagheri M., Yousefiasl S., Pourmotabed S., Mahmoodnia L., Validi M., Ashrafizadeh M., Zare E. N., Rabiee N., Makvandi P., Sharifi E. Lawsone-

Lawson-encapsulated chitosan/polyethylene oxide nanofibrous mat as a potential antibacterial biobased wound dressing. *Engineered Regeneration*, 2, 219–226. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.engreg.2022.01.001>.

31. Xu, R., Wang, P., Cao, C., Cai, M., Dai, X., Peng, Y., Yue, Y., Sun, Y., Gao, H., Song, P., & Li, N. (2025). Janus double-sided nanofibrous patch with asymmetric wettability and controlled topical delivery of tryptanthrin and indirubin as an effective therapy for psoriasis. *Materials Today Bio*, 32, Article 101822. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2025.101822>.

32. Aramwit, P., Muangman, P., Namviriyachote, N., & Srichana, T. (2010). In Vitro Evaluation of the Antimicrobial Effectiveness and Moisture Binding Properties of Wound Dressings. *International Journal of Molecular Sciences*, 11(8), 2864–2874. DOI:

<https://doi.org/10.3390/ijms11082864>.

encapsulated chitosan/polyethylene oxide nanofibrous mat as a potential antibacterial biobased wound dressing. *Engineered Regeneration*. 2021. Vol. 2. P. 219–226. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.engreg.2022.01.001>.

31. Xu R., Wang P., Cao C., Cai M., Dai X., Peng Y., Yue Y., Sun Y., Gao H., Song P., Li N. Janus double-sided nanofibrous patch with asymmetric wettability and controlled topical delivery of tryptanthrin and indirubin as an effective therapy for psoriasis. *Materials Today Bio*. 2025. Vol. 32. Article 101822. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2025.101822>.

32. Aramwit P., Muangman P., Namviriyachote N., Srichana T. In Vitro Evaluation of the Antimicrobial Effectiveness and Moisture Binding Properties of Wound Dressings. *International Journal of Molecular Sciences*. 2010. Vol. 11, No. 8. P. 2864–2874. DOI:

<https://doi.org/10.3390/ijms11082864>.

LIASHOK IRINA

PhD, Associate Professor,

Department of Chemical Technologies and Resource Saving of the Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

<https://orcid.org/0000-0001-9171-1075>

Scopus Author ID: 6508201621

E-mail: lyashok.io@knutd.edu.ua

SIKORA ANDRII

Postgraduate Student,

Department of Chemical Technologies and Resource Saving of the Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

<https://orcid.org/0009-0004-0517-121X>

E-mail: andsikroa@meta.ua

Irina LIASHOK, Andrii SIKORA

Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

ELECTROSPUN ULTRATHIN FIBROUS MATERIALS WITH PLANT EXTRACTS: TECHNOLOGICAL FEATURES AND PROSPECTS FOR MEDICAL APPLICATIONS

Purpose. Identification of the main technological approaches to the production of ultrathin fibrous materials containing biologically active components of plant origin by electrospinning, and assessment of the prospects for their use as functional materials for medical applications.

Methodology. An analysis of recent scientific publications on the production of electrospun UFM s containing plant-derived components was conducted. Methods for the preparation and extraction of plant raw materials, types of polymer matrices, process parameters and electrospinning methods, as well as methods for evaluating the biological properties of the resulting materials, were considered.

Findings. It has been established that water, ethanol, and methanol are most commonly used to obtain plant extracts, and the choice of extractant determines the composition of the extracted biologically active substances; among the polymer matrices analyzed, PVA is the most commonly used; the incorporation of plant components makes it possible to obtain UFM s with antibacterial, antifungal, and antioxidant activity. The possibility of using capillary, needleless, and coaxial electrospinning methods is discussed.

Originality. A comprehensive approach to systematizing technological solutions for the production of electrospun ultrathin fibrous materials containing plant-derived components is proposed.

Practical value. The results presented here can be used in planning experimental studies, particularly when selecting plant raw materials, extraction methods, polymer matrices, and technological approaches for producing electrospun materials for medical use. The identified technological features can be taken into account when developing functional fibrous materials containing medicinal plant components, particularly promising wound dressings.

Keywords: electrospinning; plant extracts; biological activity; wound dressings; polymer matrices; extraction.

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2026.4.4>

Received: 21.07.2026

Revised: 24.08.2026

Accepted: 30.09.2026

Published: 05.10.2026

УДК 678.5/.8:620.193

Сергій ТИТАРЕНКО, Владислав СТРАШНИЙ

Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ПІДХОДІВ ДО ПІДВИЩЕННЯ АТМОСФЕРОСТІЙКОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ДЕКОРАТИВНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Мета. Визначення найбільш ефективних підходів до підвищення атмосферостійкості, збереження експлуатаційних властивостей і довговічності композитних матеріалів декоративного призначення.

Методика. Дослідження базується на комплексному аналізі науково-технічної літератури щодо атмосферного старіння полімерних композитів унаслідок їх фотоокиснювальної, термоокиснювальної, гідролітичної та біологічної деградації, а також сучасних способів стабілізації та захисту. Використано методи порівняльного аналізу для оцінювання ефективності світлостабілізаторів, антиоксидантів, полімерних покриттів і нанорозмірних модифікаторів.

Результати. Проаналізовано основні фактори деградації полімерних композитів під впливом різних чинників зовнішнього середовища. Встановлено, що найбільшого поширення для підвищення довговічності полімерних композитів набули світлостабілізатори, антиоксиданти, захисні полімерні покриття та нанорозмірні модифікатори. Визначено, що найкращі результати забезпечують комплексні системи захисту, що дозволяють одночасно протидіяти фотоокиснювальній, термоокиснювальній та вологоіндукованій деградації композитів.

Наукова новизна. Узагальнено та систематизовано сучасні підходи до захисту полімерних композитів від дії зовнішніх факторів з урахуванням механізмів деградації матеріалів. Показано взаємозв'язок між характером деструктивних процесів і ефективністю різних методів стабілізації. Обґрунтовано доцільність застосування комплексних багатокомпонентних систем захисту для підвищення атмосферостійкості полімерних композитів декоративного призначення.

Практична значимість. Отримані результати можуть бути використані під час розроблення атмосферостійких полімерних композитів декоративного призначення, призначених для експлуатації у зовнішньому середовищі.

Ключові слова: полімерні композити; атмосферне старіння; фотодеструкція; термоокиснювальна деградація; світлостабілізатори; антиоксиданти; полімерні покриття; наномодифікатори; атмосферостійкість; довговічність.

Вступ. Полімерні композиційні матеріали належать до найбільш перспективних класів сучасних конструкційних і функціональних матеріалів, що поєднують високу питому міцність, корозійну стійкість, невелику густину та широкі можливості керування експлуатаційними властивостями. Завдяки комплексу зазначених характеристик полімерні композити широко застосовуються у будівництві, транспорті, енергетиці, архітектурі, виробництві фасадних систем, оздоблювальних панелей, малих архітектурних форм та інших виробів декоративного й конструкційного призначення [1, 2].

Особливе місце серед них займають полімерні композити декоративного призначення, які поряд із забезпеченням необхідних фізико-механічних характеристик повинні тривалий час зберігати зовнішній вигляд, колір, блиск, цілісність поверхні та стабільність геометричних розмірів. На відміну від матеріалів, що експлуатуються всередині приміщень, декоративні композити піддаються безперервному впливу комплексу атмосферних факторів, серед яких найбільше значення мають ультрафіолетове випромінювання, кисень повітря, атмосферна волога, температурні коливання, механічне зношування та біологічні чинники [1, 3, 4].

Дослідження процесів атмосферного старіння полімерних матеріалів свідчать, що деградація композитів має комплексний характер і є результатом синергетичної дії зовнішніх факторів. Під дією сонячного випромінювання та кисню відбувається фотоокиснювальна деструкція полімерної матриці, яка супроводжується утворенням вільних радикалів, розривом

макромолекулярних ланцюгів, зміною молекулярної маси, появою поверхневих тріщин та погіршенням механічних властивостей матеріалу [1, 5, 6]. Для багатьох полімерних систем додатковим фактором старіння є термоокиснювальна деградація, яка прискорюється під впливом підвищених температур та призводить до зниження довговічності виробів [6, 7].

Особливої актуальності проблема деградації набуває для композитів, що використовуються у зовнішньому середовищі. За результатами досліджень атмосферного старіння встановлено, що тривалий вплив ультрафіолетового випромінювання та вологи спричиняє суттєве зниження показників міцності й жорсткості композитних матеріалів, а також погіршення їх декоративних властивостей [1, 8]. Для композитів, які містять природні волокнисті або лігноцелюлозні наповнювачі, додатково виникають процеси водопоглинання, порушення міжфазної адгезії та біологічного ураження, що ще більше прискорює деструктивні процеси [1, 2].

Підвищення довговічності полімерних композитів нерозривно пов'язане із застосуванням сучасних методів стабілізації та захисту матеріалів. Найбільш поширеними підходами є використання антиоксидантів, ультрафіолетових абсорберів, світлостабілізаторів типу HALS (Hindered Amine Light Stabilizers), нанорозмірних модифікаторів, а також захисних полімерних покриттів [5, 6, 9, 10]. В останні роки значну увагу дослідників привертають нанокомпозиційні системи на основі оксидів титану та цинку, а також багатофункціональні полімерні покриття, здатні одночасно забезпечувати захист від ультрафіолетового випромінювання, вологи та термоокиснювального старіння [11–16].

Незважаючи на значну кількість наукових досліджень, присвячених деградації полімерних матеріалів, універсального способу захисту полімерних композитів досі не існує. Ефективність кожного методу залежить від хімічної природи полімерної матриці, типу наповнювача, умов експлуатації та вимог до кінцевого виробу [3, 17]. Тому важливо провести системний аналіз основних факторів деградації полімерних композитів та сучасних технологічних рішень щодо їх захисту від зовнішніх впливів.

У роботі застосовано узагальнення та порівняльний аналіз наукових публікацій щодо механізмів атмосферного старіння і сучасних способів стабілізації полімерних композитів.

Постановка завдання. Метою роботи є визначення найбільш ефективних підходів до підвищення атмосферостійкості, збереження експлуатаційних властивостей і довговічності композитних матеріалів декоративного призначення.

Для досягнення поставленої мети передбачено виконання таких завдань:

- проаналізувати основні фактори зовнішнього середовища, що викликають деградацію полімерних композитів;
- дослідити механізми фотоокиснювального, термоокиснювального, гідролітичного та біологічного старіння полімерних композиційних матеріалів;
- провести порівняльний аналіз сучасних методів захисту полімерних композитів, включаючи застосування світлостабілізаторів, антиоксидантів, нанорозмірних модифікаторів та захисних покриттів;
- оцінити ефективність різних підходів до підвищення стійкості композитів до атмосферних впливів;
- визначити найбільш перспективні напрями розвитку технологій захисту полімерних композитів декоративного призначення.

Результати дослідження. Полімерні композити, що експлуатуються у зовнішньому середовищі, піддаються комплексній дії атмосферних факторів, серед яких найбільше значення мають ультрафіолетове випромінювання, температура, волога та біологічні агенти (рис. 1). У реальних умовах їх дія має синергетичний характер, на відміну від ізольованого впливу окремих чинників, що спричиняє прискорене старіння матеріалів та поступову втрату експлуатаційних властивостей [1–3, 8, 18, 19].

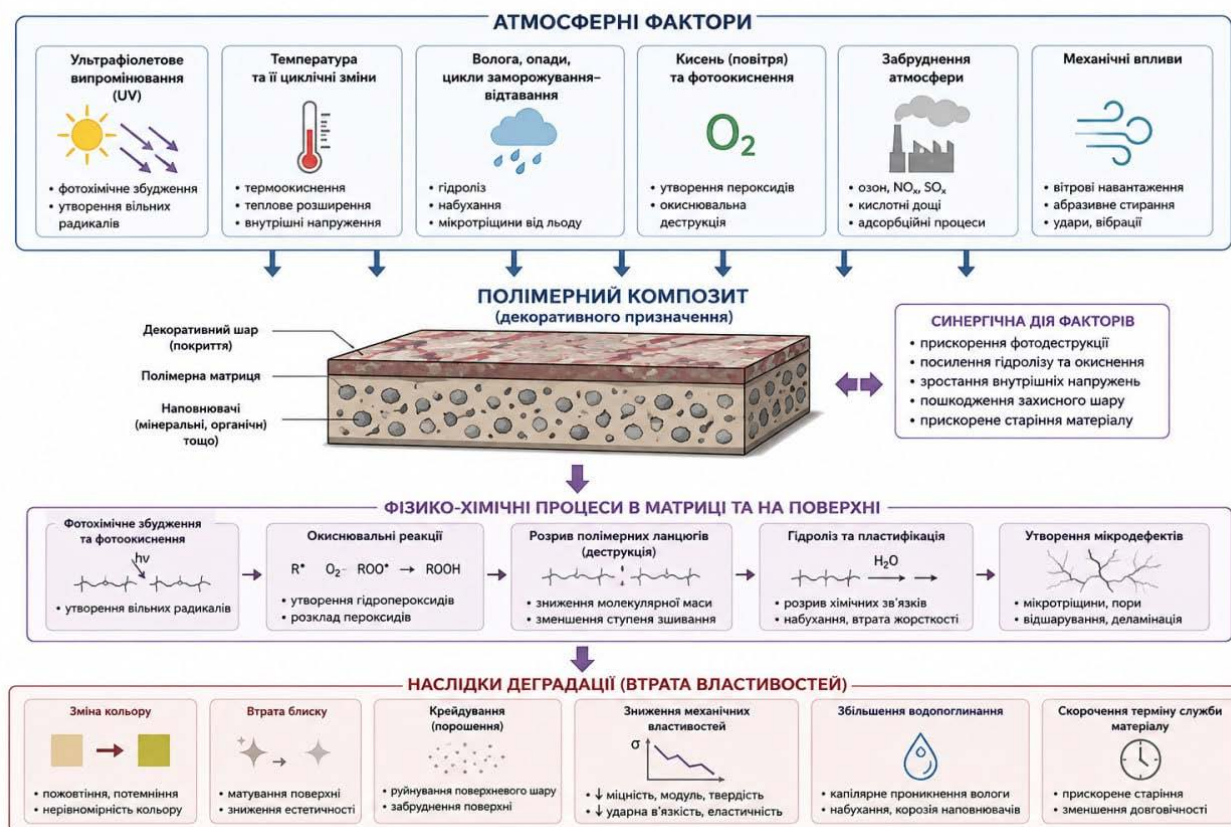


Рис. 1. Атмосферні фактори впливу на полімерні композити

Ультрафіолетове випромінювання є основним фактором фотоокиснювальної деградації полімерної матриці. Поглинання енергії УФ-випромінювання призводить до утворення вільних радикалів, розриву макромолекулярних ланцюгів та формування кисневмісних продуктів окиснення, що супроводжується зміною кольору, зниженням міцності та утворенням поверхневих дефектів [1, 3, 5, 6, 9].

Дія підвищених температур стимулює термоокиснювальні процеси та пришвидшує перебіг хімічних реакцій у полімерній матриці. Особливо чутливими до такого впливу є поліолефіни, для яких характерне поступове зниження молекулярної маси та погіршення механічних характеристик під час тривалої експлуатації [6, 7].

Атмосферна волога додатково посилює деградаційні процеси шляхом проникнення у структуру композиту, зниження міжфазної адгезії та формування мікродефектів. Особливо інтенсивно ці явища проявляються у композитах з природними наповнювачами, що характеризуються підвищеною гігроскопічністю [1, 8, 20–25].

Для деревно-полімерних та інших природнонаповнених композитів додаткове значення мають біологічні чинники, зокрема діяльність грибків та мікроорганізмів, розвиток яких значною мірою залежить від наявності вологи. У результаті відбувається прискорене погіршення фізико-механічних та декоративних характеристик матеріалу [1, 4].

Таким чином, довговічність полімерних композитів визначається сукупною дією кількох механізмів деградації, що зумовлює необхідність використання комплексних підходів до їх стабілізації та захисту.

Використання світлостабілізаторів для захисту композитів від фотоокиснювальної деградації. Одним із найпоширеніших способів підвищення атмосферостійкості полімерних композитів є використання світлостабілізуючих добавок. Їх застосування спрямоване на зменшення негативного впливу ультрафіолетового випромінювання, яке є основним фактором атмосферного старіння полімерних матеріалів [1, 3, 5].

Серед світлостабілізаторів найбільшого поширення набули ультрафіолетові абсорбери та стабілізатори типу HALS (Hindered Amine Light Stabilizers). Ультрафіолетові абсорбери поглинають високоенергетичне випромінювання та перетворюють його на теплову енергію, знижуючи ймовірність руйнування полімерних ланцюгів. Експериментальні дослідження поліпропіленових композицій підтверджують ефективність HALS і нанорозмірного ZnO як компонентів систем УФ-захисту. Поєднання радикал-поглинальної дії HALS з екрануванням ультрафіолетового випромінювання частинками ZnO дає змогу підвищити стійкість полімеру до тривалого опромінення [26].

На відміну від УФ-абсорберів, HALS не екранують випромінювання безпосередньо, а пригнічують радикальні процеси, що виникають під час фотодеструкції полімеру. Завдяки здатності багаторазово брати участь у реакціях нейтралізації радикалів вони забезпечують довготривалий стабілізуючий ефект навіть у невеликих концентраціях [9, 10].

Аналіз літературних даних показує, що найбільш ефективний захист полімерних композитів досягається при поєднанні УФ-абсорберів та HALS-стабілізаторів. За такого підходу абсорбери зменшують кількість енергії, що надходить до полімерної матриці, а HALS-стабілізатори уповільнюють розвиток фотоокиснювальних процесів. Подібні комбіновані системи сьогодні є стандартним рішенням для полімерних матеріалів зовнішнього застосування [5, 9, 10].

Особливого значення світлостабілізатори набувають для поліолефінових композитів і деревно-полімерних композиційних матеріалів, для яких ультрафіолетове випромінювання є одним із головних чинників зниження довговічності. Результати природного та прискореного атмосферного старіння поліолефінових і деревно-полімерних композитів підтверджують необхідність застосування ефективних стабілізуювальних систем для збереження їх фізико-механічних і декоративних властивостей [20–24].

Використання антиоксидантів для запобігання термоокиснювальній деградації. Важливою складовою систем захисту полімерних композитів є антиоксиданти, які забезпечують стабільність матеріалу під дією підвищених температур та кисню повітря. Основним механізмом їх дії є пригнічення радикальних реакцій окиснення, що призводять до руйнування полімерних макромолекул [6, 7, 10]. Перспективним напрямом є розроблення антиоксидантів на основі відновлюваної рослинної сировини. Випробування похідних гідроксикоричних кислот у поліпропілені показали, що відповідна модифікація біогенних сполук може забезпечувати достатню термостійкість, сумісність із поліолефіною матрицею та виражену стабілізуювальну дію під час перероблення і теплового старіння [27]. Найкращі результати забезпечують комбіновані системи стабілізації, що містять обидва типи антиоксидантів. Такий підхід дозволяє одночасно контролювати різні стадії процесу окиснення та суттєво підвищувати довговічність полімерної матриці [6, 10].

Для композитів на основі поліетилену та поліпропілену застосування антиоксидантів є практично обов'язковим елементом рецептури. Особливо це стосується виробів для зовнішнього застосування, які зазнають комплексного впливу тепла, кисню та сонячного випромінювання [6, 7].

Разом із тим використання лише антиоксидантів не забезпечує достатнього рівня атмосферостійкості. У сучасних композиційних матеріалах вони зазвичай застосовуються в поєднанні зі світлостабілізаторами, захисними покриттями та функціональними нанонаповнювачами [6, 9, 10].

Захисні полімерні покриття як засіб підвищення атмосферостійкості композитів. Одним із найбільш універсальних підходів до захисту полімерних композитів є використання спеціальних покриттів, які створюють бар'єр між матеріалом і навколишнім середовищем. На відміну від стабілізуючих добавок, що вводяться до складу композиту, покриття забезпечують захист безпосередньо на поверхні виробу та дозволяють зменшити вплив ультрафіолетового випромінювання, вологи та атмосферних забруднень [14–16, 28, 29].

Серед сучасних полімерних покриттів найбільш широко використовуються акрилові, поліуретанові та акрил-уретанові системи. Акрилові покриття характеризуються високою світлостійкістю та добрим збереженням кольору в умовах зовнішньої експлуатації. Водночас поліуретанові покриття забезпечують вищу механічну міцність, еластичність та стійкість до абразивного зношування [14, 15, 30–32].

Значний інтерес становлять воднодисперсійні поліуретанові системи, які можуть бути модифіковані функціональними добавками для регулювання захисних властивостей покриття [14, 16, 33, 34].

Перспективним напрямом розвитку є створення акрил-уретанових гібридних систем. Поєднання акрилових та поліуретанових компонентів дозволяє отримувати покриття зі збалансованими експлуатаційними характеристиками та високою атмосферостійкістю [15, 35].

Порівняльний аналіз літературних джерел свідчить, що серед сучасних покриттів саме поліуретанові та акрил-уретанові системи забезпечують найбільш ефективний комплексний захист полімерних композитів декоративного призначення від дії атмосферних факторів [15, 30, 31, 35, 36].

Нанорозмірні модифікатори у системах захисту полімерних композитів. Останніми роками важливим напрямом підвищення атмосферостійкості полімерних композитів стало використання функціональних нанорозмірних наповнювачів. Їх застосування дозволяє одночасно впливати на механічні, бар'єрні та експлуатаційні характеристики матеріалу [11–13].

Серед неорганічних наномодифікаторів значний інтерес становлять TiO_2 та ZnO , здатні поглинати або розсіювати ультрафіолетове випромінювання. Ефективність нанорозмірного ZnO як компонента системи УФ-захисту поліпропілену підтверджено експериментально [26]. Водночас фотокаталітична активність TiO_2 за певних умов може прискорювати окиснювальну деградацію полімерної матриці, тому важливими є контроль його кристалічної форми, дисперсності та стану поверхні [11–13].

Водночас перспективними є наночастинки діоксиду кремнію та шаруваті силікати. Їх введення у полімерну матрицю дозволяє зменшити проникнення вологи та кисню, що позитивно впливає на довговічність матеріалу та знижує швидкість перебігу деградаційних процесів [37–39].

Дослідження останніх років підтверджують перспективність гібридних стабілізуючих систем і необхідність комплексного оцінювання змін кольору, поверхні та властивостей композитів після УФ-старіння [39, 40].

Таким чином, використання нанорозмірних модифікаторів є одним із найбільш перспективних напрямів створення атмосферостійких полімерних композитів нового покоління.

Порівняльна оцінка ефективності сучасних способів захисту полімерних композитів. Проведений аналіз літературних джерел свідчить, що жоден із сучасних способів захисту полімерних композитів не забезпечує універсальної протидії всім механізмам деградації. Ефективність конкретного підходу визначається природою полімерної матриці, типом наповнювача, умовами експлуатації виробу та тривалістю його використання. Саме тому сучасна тенденція розвитку атмосферостійких полімерних композитів полягає не у використанні окремих стабілізуючих компонентів, а у створенні багатокомпонентних систем захисту, здатних забезпечувати комплексний вплив на різні механізми старіння матеріалу [5, 6, 9, 10].

З метою узагальнення результатів аналізу було виконано порівняльну оцінку найбільш поширених способів захисту полімерних композитів (табл. 1).

Таблиця 1

**Порівняльна оцінка сучасних способів захисту полімерних композитів
від зовнішніх впливів**

Спосіб захисту	Захист від УФ-випромінювання	Захист від термо-окиснення	Захист від вологи	Довго-вічність ефекту	Основні переваги	Основні недоліки
УФ-абсорбери	Високий	Низький	Низький	Середня	Простота застосування, висока ефективність на початковому етапі	Можлива міграція та виснаження
HALS-стабілізатори	Дуже високий	Середній	Низький	Висока	Тривала дія, висока ефективність за низьких дозувань	Обмежений вплив на інші фактори старіння
Антиоксиданти	Низький	Високий	Низький	Висока	Захист під час переробки та експлуатації	Не захищають від УФ-випромінювання
Акрилові покриття	Середній	Середній	Високий	Середня	Світлостійкість, економічність	Обмежена зносостійкість
Поліуретанові покриття	Високий	Високий	Високий	Висока	Комплексний захист, еластичність	Вища вартість
TiO ₂ , ZnO	Високий	Середній	Середній	Висока	УФ-екранування, додаткові функціональні властивості	Ризик агломерації частинок
SiO ₂ , наноглини	Низький	Середній	Високий	Висока	Бар'єрний ефект, зміцнення структури	Потребують якісного диспергування
Комплексні системи	Дуже високий	Дуже високий	Високий	Дуже висока	Найбільш ефективний комплексний захист	Найскладніша рецептура

Світлостабілізатори та ультрафіолетові абсорбери найбільш ефективні для сповільнення фотоокиснювальної деградації полімерів. Їх застосування дозволяє значно зменшити швидкість утворення вільних радикалів та зберегти фізико-механічні характеристики матеріалів під дією сонячного випромінювання. Разом із тим такі добавки практично не впливають на процеси водопоглинання або термоокиснювального старіння, тому потребують комбінування з іншими засобами стабілізації [5, 6, 9].

Антиоксиданти забезпечують ефективний захист полімерної матриці від термоокиснювальної деградації та широко використовуються як під час переробки полімерів, так і на стадії експлуатації готових виробів. Найкращі результати демонструють комбіновані системи первинних і вторинних антиоксидантів, що забезпечують захист матеріалу на різних стадіях окиснювальних процесів [6, 7, 10].

Полімерні покриття формують фізичний бар'єр між композитом та навколишнім середовищем, забезпечуючи додатковий захист від ультрафіолетового випромінювання, вологи й механічного зношування. Особливо перспективними для декоративних полімерних композитів вважаються поліуретанові та акрил-уретанові покриття, які поєднують високу атмосферостійкість, добру адгезію та тривалий термін служби [14–16, 29].

Нанорозмірні модифікатори дозволяють покращувати не лише захисні, але й механічні характеристики композитних матеріалів. Наночастинки TiO₂ та ZnO забезпечують додатковий

захист від ультрафіолетового випромінювання, тоді як SiO_2 та наноглини сприяють підвищенню бар'єрних властивостей полімерної матриці та зменшенню проникнення вологи й кисню [11–13, 26, 37–39].

Аналіз наведених даних свідчить, що найбільш ефективним підходом до забезпечення довговічності полімерних композитів є поєднання декількох механізмів стабілізації. У сучасних композиційних матеріалах все частіше застосовуються рецептури, що одночасно містять світлостабілізатори, антиоксиданти, нанорозмірні модифікатори та захисні покриття. Такий підхід дозволяє забезпечити комплексний захист від найбільш поширених факторів деградації та суттєво підвищити атмосферостійкість матеріалу [6, 9, 14, 15].

Перспективні напрями розвитку систем захисту полімерних композитів. Аналіз сучасних досліджень свідчить, що подальший розвиток технологій захисту полімерних композитів буде пов'язаний з переходом від окремих стабілізуючих добавок до багатокомпонентних систем комплексної дії. Найбільший інтерес викликають композиції, які одночасно містять світлостабілізатори, антиоксиданти, нанорозмірні модифікатори та функціональні покриття [6, 9, 10].

Перспективним напрямом також є розроблення інтелектуальних захисних систем, здатних адаптуватися до умов експлуатації, а також використання цифрових методів прогнозування довговічності композитів. Математичне моделювання процесів старіння дозволяє прогнозувати термін служби матеріалів та оптимізувати їх склад ще на етапі розроблення [41].

З урахуванням сучасних тенденцій можна очікувати, що найбільш ефективними в найближчі роки стануть гібридні системи захисту, які поєднуюватимуть фізичні, хімічні та бар'єрні механізми протидії атмосферному старінню полімерних композитів. Саме такі підходи створюють основу для розроблення довговічних композиційних матеріалів декоративного призначення з прогнозованим терміном експлуатації.

Висновки. У статті проаналізовано основні механізми деградації полімерних композитів декоративного призначення під дією чинників зовнішнього середовища. Встановлено, що найбільший вплив на стан матеріалів чинять ультрафіолетове випромінювання, підвищена температура, атмосферна волога та біологічні агенти. Їх комплексна дія спричиняє фотоокиснювальну та термоокиснювальну деструкцію полімерної матриці, погіршення міжфазної адгезії між компонентами композиту та поступове зниження фізико-механічних і декоративних властивостей матеріалу.

Показано, що найбільш небезпечним чинником атмосферного старіння полімерних композитів є ультрафіолетове випромінювання, яке ініціює утворення вільних радикалів та розвиток ланцюгових фотоокиснювальних процесів. Для композитів, що містять природні наповнювачі, додатковий негативний вплив чинять процеси водопоглинання та біологічного ураження, які прискорюють деградацію матеріалу.

Встановлено, що ефективними засобами захисту полімерних композитів від фотодеструкції є ультрафіолетові абсорбери та світлостабілізатори типу HALS, тоді як для запобігання термоокиснювальному старінню доцільним є використання комбінованих систем первинних і вторинних антиоксидантів. Використання зазначених добавок дозволяє суттєво уповільнити процеси деградації полімерної матриці та подовжити термін експлуатації виробів.

Визначено перспективність застосування захисних полімерних покриттів та нанорозмірних модифікаторів як додаткових інструментів підвищення атмосферостійкості композитів. Найкращий комплекс експлуатаційних характеристик демонструють поліуретанові та акрил-уретанові покриття, а серед наномодифікаторів найбільший інтерес становлять TiO_2 , ZnO , SiO_2 та шаруваті силікати, які забезпечують УФ-захист і покращення бар'єрних властивостей матеріалу. Найбільш ефективним напрямом підвищення довговічності полімерних композитів є використання комплексних систем захисту, які поєднують

світлостабілізатори, антиоксиданти, нанорозмірні модифікатори та захисні полімерні покриття.

References

1. Nzimande, M. C., Mtibe, A., Tichapondwa, S., & John, M. J. (2024). A review of weathering studies in plastics and biocomposites: Effects on mechanical properties and emissions of volatile organic compounds (VOCs). *Polymers*, 16(8), 1103. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16081103>.
2. Harle, S. M., & Chitkeshwar, A. (2024). Durability and long-term performance of fiber reinforced polymer (FRP) composites: A review. *Structures*, 60, 105881. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2024.105881>.
3. Mušič, B., & Sever Škapin, A. (2023). Degradation and stabilization of polymer materials. *Polymers*, 15(23), 4519. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15234519>.
4. Zhang, X., Yin, Z., Xiang, S., et al. (2024). Degradation of polymer materials in the environment and its impact on the health of experimental animals: A review. *Polymers*, 16(19), 2807. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16192807>.
5. El-Hiti, G. A., Ahmed, D. S., Yousif, E., et al. (2022). Modifications of polymers through the addition of ultraviolet absorbers to reduce the aging effect of accelerated and natural irradiation. *Polymers*, 14(1), 20. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14010020>.
6. Gijsman, P., & Fiorio, R. (2023). Long term thermo-oxidative degradation and stabilization of polypropylene (PP) and the implications for its recyclability. *Polymer Degradation and Stability*, 208, 110260. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110260>.
7. Gijsman, P., Hensen, G., & Mak, M. (2021). Thermal initiation of the oxidation of thermoplastic polymers (polyamides, polyesters and UHMwPE). *Polymer Degradation and Stability*, 183, 109452. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109452>.
8. Xu, B., van den Hurk, B., Liu, T., et al. (2024). Effect of UV-water weathering on the mechanical properties of flax-fiber-reinforced polymer composites. *Polymer Composites*. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.28057>.
9. Gijsman, P. (2017). A review on the mechanism of action and applicability of hindered amine stabilizers. *Polymer Degradation and Stability*, 145, 2–10. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.05.012>.

Література

1. Nzimande M. C., Mtibe A., Tichapondwa S., John M. J. A Review of Weathering Studies in Plastics and Biocomposites: Effects on Mechanical Properties and Emissions of Volatile Organic Compounds (VOCs). *Polymers*. 2024. Vol. 16, No. 8. Art. 1103. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16081103>.
2. Harle S. M., Chitkeshwar A. Durability and Long-Term Performance of Fiber Reinforced Polymer (FRP) Composites: A Review. *Structures*. 2024. Vol. 60. Art. 105881. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2024.105881>.
3. Mušič B., Sever Škapin A. Degradation and Stabilization of Polymer Materials. *Polymers*. 2023. Vol. 15, No. 23. Art. 4519. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15234519>.
4. Zhang X., Yin Z., Xiang S. et al. Degradation of Polymer Materials in the Environment and Its Impact on the Health of Experimental Animals: A Review. *Polymers*. 2024. Vol. 16, No. 19. Art. 2807. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16192807>.
5. El-Hiti G. A., Ahmed D. S., Yousif E. et al. Modifications of Polymers through the Addition of Ultraviolet Absorbers to Reduce the Aging Effect of Accelerated and Natural Irradiation. *Polymers*. 2022. Vol. 14, No. 1. Art. 20. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14010020>.
6. Gijsman P., Fiorio R. Long Term Thermo-Oxidative Degradation and Stabilization of Polypropylene (PP) and the Implications for Its Recyclability. *Polymer Degradation and Stability*. 2023. Vol. 208. Art. 110260. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110260>.
7. Gijsman P., Hensen G., Mak M. Thermal Initiation of the Oxidation of Thermoplastic Polymers (Polyamides, Polyesters and UHMwPE). *Polymer Degradation and Stability*. 2021. Vol. 183. Art. 109452. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109452>.
8. Xu B., van den Hurk B., Liu T. et al. Effect of UV-Water Weathering on the Mechanical Properties of Flax-Fiber-Reinforced Polymer Composites. *Polymer Composites*. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.28057>.
9. Gijsman P. A Review on the Mechanism of Action and Applicability of Hindered Amine Stabilizers. *Polymer Degradation and Stability*. 2017. Vol. 145. P. 2–10. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.05.012>.

10. Gijsman, P. (2023). Polymer stabilization. In M. Kutz (Ed.), *Applied plastics engineering handbook: Processing, sustainability, materials, and applications* (3rd ed., pp. 499–526). Elsevier. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88667-3.00027-8>.
11. Younis, A. B., Haddad, Y., Košarišćanová, L., & Šmerková, K. (2023). Titanium dioxide nanoparticles: Recent progress in antimicrobial applications. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 15(3), e1860. DOI: <https://doi.org/10.1002/wnan.1860>.
12. Kovinchuk, I., Haiuk, N., Lazzara, G., Cavallaro, G., & Sokolsky, G. (2023). Enhanced photocatalytic degradation of PE film by anatase/ γ -MnO₂. *Polymer Degradation and Stability*, 210, 110295. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110295>.
13. Rathore, C., Yadav, V. K., et al. (2023). Microbial synthesis of titanium dioxide nanoparticles and their importance in wastewater treatment and antimicrobial activities: A review. *Frontiers in Microbiology*, 14, 1270245. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1270245>.
14. Tian, S. (2020). Recent advances in functional polyurethane and its application in leather manufacture: A review. *Polymers*, 12(9), 1996. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym12091996>.
15. Mehravar, S., Ballard, N., Tomovska, R., & Asua, J. M. (2019). Polyurethane/acrylic hybrid waterborne dispersions: Synthesis, properties and applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(46), 20902–20922. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02324>.
16. Wang, C., Wu, J., Li, L., Mu, C., & Lin, W. (2020). A facile preparation of a novel non-leaching antimicrobial waterborne polyurethane leather coating functionalized by quaternary phosphonium salt. *Journal of Leather Science and Engineering*, 2, 2. DOI: <https://doi.org/10.1186/s42825-019-0014-8>.
17. Ouchi, M., Katsumata, R., Sato, E., & Tanaka, K. (2024). Special issue: Polymer degradation for a sustainable future. *Polymer Journal*, 56(4), 221. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41428-023-00882-6>.
18. Karekar, A., Schicktan, C., Tariq, M., et al. (2023). Effects of artificial weathering in NR/SBR elastomer blends. *Polymer Degradation and Stability*, (208), 110267.
19. Real, L. E. P. (2023). Weathering of polymers and plastic materials. Cham: Springer Nature Switzerland. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-031-33285-2>.
10. Gijsman P. Polymer Stabilization. *Applied Plastics Engineering Handbook: Processing, Sustainability, Materials, and Applications*. 3rd ed. Elsevier, 2023. P. 499–526. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88667-3.00027-8>.
11. Younis A. B., Haddad Y., Košarišćanová L., Šmerková K. Titanium Dioxide Nanoparticles: Recent Progress in Antimicrobial Applications. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*. 2023. Vol. 15, No. 3. Art. e1860. DOI: <https://doi.org/10.1002/wnan.1860>.
12. Kovinchuk I., Haiuk N., Lazzara G., Cavallaro G., Sokolsky G. Enhanced Photocatalytic Degradation of PE Film by Anatase/ γ -MnO₂. *Polymer Degradation and Stability*. 2023. Vol. 210. Art. 110295. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110295>.
13. Rathore C., Yadav V. K. et al. Microbial Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Their Importance in Wastewater Treatment and Antimicrobial Activities: A Review. *Frontiers in Microbiology*. 2023. Vol. 14. Art. 1270245. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1270245>.
14. Tian S. Recent Advances in Functional Polyurethane and Its Application in Leather Manufacture: A Review. *Polymers*. 2020. Vol. 12, No. 9. Art. 1996. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym12091996>.
15. Mehravar S., Ballard N., Tomovska R., Asua J. M. Polyurethane/Acrylic Hybrid Waterborne Dispersions: Synthesis, Properties and Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2019. Vol. 58, No. 46. P. 20902–20922. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02324>.
16. Wang C., Wu J., Li L., Mu C., Lin W. A Facile Preparation of a Novel Non-Leaching Antimicrobial Waterborne Polyurethane Leather Coating Functionalized by Quaternary Phosphonium Salt. *Journal of Leather Science and Engineering*. 2020. Vol. 2. Art. 2. DOI: <https://doi.org/10.1186/s42825-019-0014-8>.
17. Ouchi M., Katsumata R., Sato E., Tanaka K. Special Issue: Polymer Degradation for a Sustainable Future. *Polymer Journal*. 2024. Vol. 56, No. 4. P. 221. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41428-023-00882-6>.
18. Karekar A., Schicktan C., Tariq M. et al. Effects of Artificial Weathering in NR/SBR Elastomer Blends. *Polymer Degradation and Stability*. 2023. Vol. 208. Art. 110267.
19. Real L. E. P. Weathering of Polymers and Plastic Materials. Cham: Springer Nature Switzerland, 2023. 152 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-031-33285-2>.

20. Wei, L., Cappellazzi, J., Manning, M., McDonald, A. G., Foster, S., & Morrell, J. J. (2022). Long-term outdoor weathering evaluation of wood plastic composites. *European Journal of Wood and Wood Products*, 80(1), 23–34. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00107-021-01762-7>.
21. Widiastuti, I., Prananda, R., Putra, J. A., Ananda, D. R., & Estriyanto, Y. (2023). Optimizing the water absorption behaviour and natural weathering resistance of compatibilized ironwood-based recycled polypropylene composites. *Composites Part C: Open Access*, (12), 100423. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2023.100423>.
22. Siddiqui, M. N., Redhwi, H. H., Andrady, A. L., Furquan, S. A., & Hussain, S. (2025). Effect of extensive solar ultra-violet irradiation on the durability of high-density polyethylene- and polypropylene-based wood-plastic composites. *Polymers*, 17(1), 74. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym17010074>.
23. Vasiljevs, L. O., Zabarovska, R., Gulevska, E., et al. (2024). Changes in wood plastic composite properties after natural weathering and potential microplastic formation. *Forests*, 15(12), 2102. DOI: <https://doi.org/10.3390/f15122102>.
24. Wu, Y.-H., Chao, W.-C., Yang, T.-H., et al. (2023). Surface, physicomechanical, and chemical properties of wood/polypropylene composites from various formulations after accelerated weathering. *BioResources*, 18(3), 6348–6363. DOI: <https://doi.org/10.15376/biores.18.3.6348-6363>.
25. Yorseng, K., Rangappa, S. M., Parameswaranpillai, J., & Siengchin, S. (2020). Influence of accelerated weathering on the mechanical, fracture morphology, thermal stability, contact angle, and water absorption properties of natural fiber fabric-based epoxy hybrid composites. *Polymers*, 12(10), 2254. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym12102254>.
26. Brostow, W., Lu, X., Gencel, O., & Osmanson, A. T. (2020). Effects of UV stabilizers on polypropylene outdoors. *Materials*, 13(7), 1626. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13071626>.
27. Mayer, J., Steinbrecher, R., Metzsch-Zilligen, E., & Pfaendner, R. (2023). Antioxidant activity of biogenic cinnamic acid derivatives in polypropylene. *Polymers*, 15(17), 3621. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15173621>.
28. Patil, R. S., Thomas, J., Patil, M., & John, J. (2023). To shed light on the UV curable coating technology: Current state of the art and perspectives. *Journal of Composites Science*, 7(12), 513. DOI: <https://doi.org/10.3390/jcs7120513>.
29. Petrova, L. et al. (2023). Improvement of textile materials processing techniques by applying aqueous
20. Wei L., Cappellazzi J., Manning M., McDonald A. G., Foster S., Morrell J. J. Long-Term Outdoor Weathering Evaluation of Wood Plastic Composites. *European Journal of Wood and Wood Products*. 2022. Vol. 80, No. 1. P. 23–34. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00107-021-01762-7>.
21. Widiastuti I., Prananda R., Putra J. A., Ananda D. R., Estriyanto Y. Optimizing the Water Absorption Behaviour and Natural Weathering Resistance of Compatibilized Ironwood-Based Recycled Polypropylene Composites. *Composites Part C: Open Access*. 2023. Vol. 12. Art. 100423. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2023.100423>.
22. Siddiqui M. N., Redhwi H. H., Andrady A. L., Furquan S. A., Hussain S. Effect of Extensive Solar Ultra-Violet Irradiation on the Durability of High-Density Polyethylene- and Polypropylene-Based Wood-Plastic Composites. *Polymers*. 2025. Vol. 17, No. 1. Art. 74. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym17010074>.
23. Vasiljevs L. O., Zabarovska R., Gulevska E. et al. Changes in Wood Plastic Composite Properties after Natural Weathering and Potential Microplastic Formation. *Forests*. 2024. Vol. 15, No. 12. Art. 2102. DOI: <https://doi.org/10.3390/f15122102>.
24. Wu Y.-H., Chao W.-C., Yang T.-H. et al. Surface, Physicomechanical, and Chemical Properties of Wood/Polypropylene Composites from Various Formulations after Accelerated Weathering. *BioResources*. 2023. Vol. 18, No. 3. P. 6348–6363. DOI: <https://doi.org/10.15376/biores.18.3.6348-6363>.
25. Yorseng K., Rangappa S. M., Parameswaranpillai J., Siengchin S. Influence of Accelerated Weathering on the Mechanical, Fracture Morphology, Thermal Stability, Contact Angle, and Water Absorption Properties of Natural Fiber Fabric-Based Epoxy Hybrid Composites. *Polymers*. 2020. Vol. 12, No. 10. Art. 2254. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym12102254>.
26. Brostow W., Lu X., Gencel O., Osmanson A. T. Effects of UV Stabilizers on Polypropylene Outdoors. *Materials*. 2020. Vol. 13, No. 7. Art. 1626. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13071626>.
27. Mayer J., Steinbrecher R., Metzsch-Zilligen E., Pfaendner R. Antioxidant Activity of Biogenic Cinnamic Acid Derivatives in Polypropylene. *Polymers*. 2023. Vol. 15, No. 17. Art. 3621. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15173621>.
28. Patil R. S., Thomas J., Patil M., John J. To Shed Light on the UV Curable Coating Technology: Current State of the Art and Perspectives. *Journal of Composites Science*. 2023. Vol. 7, No. 12. Art. 513. DOI: <https://doi.org/10.3390/jcs7120513>.
29. Petrova L. et al. Improvement of Textile Materials Processing Techniques by Applying Aqueous

- dispersions of polymers. *Coatings*, 13(2), 462. DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings13020462>.
30. Engels, H.-W. et al. (2013). Polyurethanes: Versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(36), 9422–9441. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201302766>.
31. Avar, G., Meier-Westhues, U., Casselmann, H., & Achten, D. (2012). Polyurethanes. In *Polymer science: A comprehensive reference* (Vol. 10, pp. 411–441).
32. Winter, C., Schultz, M. E. R., & Gutterres, M. (2015). Evaluation of polymer resins and films formed by leather finishing. *Latin American Applied Research*, 45(4), 213–217.
33. Plavan, V. P., Ishchenko, O. V., Tarasenko, N. V., Budash, Yu. O., & Kolodii, A. I. (2023). Zastosuvannia napovnenykh dyspersii vodorozchynnykh polimeriv dlia funktsionalizatsii voloknystykh materialiv [Application of filled dispersions of water-soluble polymers for the functionalization of fibrous materials]. *Technologies and Engineering*, 1(12), 73–85. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2023.1.7> [in Ukrainian].
34. Urban, D., & Takamura, K. (2002). Applications in the leather industry. In *Polymer dispersions and their industrial applications*. Weinheim: Wiley-VCH. DOI: <https://doi.org/10.1002/3527600582.ch11>.
35. Kukanja, D., Golob, J., Zupancic-Valant, A., & Krajnc, M. (2000). The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions and comparison with physical blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 78(1), 67–80.
36. Cheaburu, C., & Yilmaz, O. (2020). On the preparation of polyacrylic binder via mini-emulsion polymerization for leather performance coatings. *Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology A: Applied Sciences and Engineering*. DOI: <https://doi.org/10.18038/estubtda.675206>.
37. Guo, F., Aryana, S., Han, Y., & Jiao, Y. (2018). A review of the synthesis and applications of polymer–nanoclay composites. *Applied Sciences*, 8(9), 1696. DOI: <https://doi.org/10.3390/app8091696>.
38. Kausar, A., Ahmad, I., Aldaghri, O. et al. (2024). Cutting-edge green nanoclay nanocomposites: Fundamentals and technological opportunities for packaging, dye removal, and biomedical sectors. *Nanocomposites*, 10(1), 159–183. DOI: <https://doi.org/10.1080/20550324.2024.2336356>.
39. Zhong, B., Tang, Y. Q., Chen, Y. L. et al. (2023). Improvement of UV aging resistance of PBAT composites with silica-immobilized UV absorber prepared by a facile method. *Polymer Degradation and Stability*, (211), 110337. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polyd.2023.110337>.
- Dispersions of Polymers. *Coatings*. 2023. Vol. 13, No. 2. Art. 462. DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings13020462>.
30. Engels H.-W. et al. Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges. *Angewandte Chemie International Edition*. 2013. Vol. 52, No. 36. P. 9422–9441. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201302766>.
31. Avar G., Meier-Westhues U., Casselmann H., Achten D. Polyurethanes. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. 2012. Vol. 10. P. 411–441.
32. Winter C., Schultz M. E. R., Gutterres M. Evaluation of Polymer Resins and Films Formed by Leather Finishing. *Latin American Applied Research*. 2015. Vol. 45, No. 4. P. 213–217.
33. Плаван В. П., Іщенко О. В., Тарасенко Н. В., Будаш Ю. О., Колодій А. І. Застосування наповнених дисперсій водорозчинних полімерів для функціоналізації волокнистих матеріалів. *Технології та інженіринг*. 2023. № 1(12). С. 73–85. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2023.1.7>.
34. Urban D., Takamura K. Applications in the Leather Industry. *Polymer Dispersions and Their Industrial Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1002/3527600582.ch11>.
35. Kukanja D., Golob J., Zupancic-Valant A., Krajnc M. The Structure and Properties of Acrylic-Polyurethane Hybrid Emulsions and Comparison with Physical Blends. *Journal of Applied Polymer Science*. 2000. Vol. 78, No. 1. P. 67–80.
36. Cheaburu C., Yilmaz O. On the Preparation of Polyacrylic Binder via Mini-Emulsion Polymerization for Leather Performance Coatings. *Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology A: Applied Sciences and Engineering*. 2020. DOI: <https://doi.org/10.18038/estubtda.675206>.
37. Guo F., Aryana S., Han Y., Jiao Y. A Review of the Synthesis and Applications of Polymer–Nanoclay Composites. *Applied Sciences*. 2018. Vol. 8, No. 9. Art. 1696. DOI: <https://doi.org/10.3390/app8091696>.
38. Kausar A., Ahmad I., Aldaghri O. et al. Cutting-Edge Green Nanoclay Nanocomposites: Fundamentals and Technological Opportunities for Packaging, Dye Removal, and Biomedical Sectors. *Nanocomposites*. 2024. Vol. 10, No. 1. P. 159–183. DOI: <https://doi.org/10.1080/20550324.2024.2336356>.
39. Zhong B., Tang Y. Q., Chen Y. L. et al. Improvement of UV Aging Resistance of PBAT Composites with Silica-Immobilized UV Absorber Prepared by a Facile Method. *Polymer Degradation and Stability*. 2023. Vol. 211. Art. 110337. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polyd.2023.110337>.

<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110337>.

40. Mendes, A. O., Costa, V. L. D., Vieira, J. C. et al. (2025). UV-accelerated aging of PLA and PP-based biocomposites: A spectral and colorimetric study. *Journal of Composites Science*, 9(7), 317. DOI: <https://doi.org/10.3390/jcs9070317>.

41. Krauklis, A. E., Karl, C. W., Rocha, I. B. C. M., Burlakovs, J., Ozola-Davidane, R., Gagani, A. I., & Starkova, O. (2022). Modelling of environmental ageing of polymers and polymer composites: Modular and multiscale methods. *Polymers*, 14(1), 216. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14010216>.

<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110337>.

40. Mendes A. O., Costa V. L. D., Vieira J. C. et al. UV-Accelerated Aging of PLA and PP-Based Biocomposites: A Spectral and Colorimetric Study. *Journal of Composites Science*. 2025. Vol. 9, No. 7. Art. 317. DOI: <https://doi.org/10.3390/jcs9070317>.

41. Krauklis A. E., Karl C. W., Rocha I. B. C. M., Burlakovs J., Ozola-Davidane R., Gagani A. I., Starkova O. Modelling of Environmental Ageing of Polymers and Polymer Composites: Modular and Multiscale Methods. *Polymers*. 2022. Vol. 14, No. 1. Art. 216. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14010216>.

TYTARENKO SERHII

PhD student,
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
<https://orcid.org/0009-0005-6307-4482>
ResearcherID: OXC-3497-2025
E-mail: tytarenko.ss@knu-d.edu.ua

STRASHNYI VLADYSLAV

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Head of Department of industrial pharmacy,
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-9188-1821>
Scopus Author ID: 6507921131
E-mail: strashniy.vv@knu-d.edu.ua

Serhii TYTARENKO, Vladyslav STRASHNYI

Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

ANALYSIS OF MODERN APPROACHES TO ENHANCING THE WEATHERING RESISTANCE OF DECORATIVE POLYMER COMPOSITES

Purpose. To identify the most effective approaches to enhancing weathering resistance, preserving performance properties, and improving the durability of decorative polymer composites.

Methodology. The study is based on a comprehensive analysis of scientific and technical literature concerning the weathering of polymer composites caused by photo-oxidative, thermo-oxidative, hydrolytic, and biological degradation, as well as modern stabilization and protection methods. Comparative analysis was used to evaluate the effectiveness of light stabilizers, antioxidants, polymer coatings, and nanoscale modifiers.

Findings. The main mechanisms of polymer composite degradation under the influence of various environmental factors were analysed. Light stabilizers, antioxidants, protective polymer coatings, and nanoscale modifiers were identified as the most widely used approaches to improving the durability of polymer composites. Integrated protection systems were found to provide the best results by simultaneously counteracting the photo-oxidative, thermo-oxidative, and moisture-induced degradation of composites.

Originality. Modern approaches to protecting polymer composites against environmental factors were summarized and systematized with consideration of the underlying material degradation mechanisms. The relationship between the nature of destructive processes and the effectiveness of different stabilization methods was demonstrated. The feasibility of using integrated multicomponent protection systems to enhance the weathering resistance of decorative polymer composites was substantiated.

Practical value. The obtained results can be used in the development of weather-resistant decorative polymer composites intended for outdoor applications.

Keywords: polymer composites; weathering; photodegradation; thermo-oxidative degradation; light stabilizers; antioxidants; polymer coatings; nanoscale modifiers; weathering resistance; durability.

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2026.4.5>

Received: 18.08.2026
Revised: 28.09.2026
Accepted: 30.09.2026
Published: 05.10.2026

Павло ШКАРЛАТ, Світлана ГАРМАШ

Український державний університет науки і технологій ННІ
«Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро,
Україна

УДК 678.552

БІОРОЗКЛАДНІ ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ КРОХМАЛЮ: СУЧАСНИЙ СТАН, ВЛАСТИВОСТІ, ТЕХНОЛОГІЇ ТА ПЕРСПЕКТИВИ

Мета. Систематизувати сучасні наукові уявлення про біополімери та біорозкладні полімерні матеріали, складові компоненти, технологічні підходи, властивості, приділивши основну увагу крохмалю як доступній відновлюваній сировині для одержання плівок і композитів на основі термопластичного крохмалю.

Методика. Для огляду проаналізовано іноземні наукові публікації, у яких розглядаються біорозкладні полімери, термопластичний крохмаль, пластифікація і плівкоутворення, введення наповнювачів, зшивання, а також механічні, бар'єрні властивості та біорозкладання матеріалів.

Результати. Аналіз літератури підтверджує, що поняття «біополімер», «біопластик» і «біорозкладний полімер» не є взаємозамінними. Крохмаль привертає увагу як відновлювана й доступна сировина, здатна формувати плівки, однак у нативному стані він крихкий, гігроскопічний і має обмежену термопластичність. Для одержання термопластичного матеріалу необхідно порушити гранулярну структуру крохмалю та послабити міжмолекулярні взаємодії за рахунок дії тепла, води і пластифікаторів. У більшості розглянутих робіт гліцерин підвищував гнучкість і видовження при розриві, тоді як його надлишок міг знижувати міцність при розтягуванні і погіршувати бар'єрні характеристики. Наповнювачі та нанонаповнювачі (CaCO_3 , целюлозні нановолокна, та ін.) за належного диспергування здатні посилювати міцність при розтягуванні матеріалу і поліпшувати його бар'єрні властивості; зшивання за допомогою органічних кислот, своєю чергою, може зменшувати водочутливість і сповільнювати ретроградацію.

Наукова новизна. В результаті проведеного комплексного аналізу сучасних досліджень, присвячених спільним технологічним проблемам крохмальних матеріалів систематизовано дані щодо взаємозв'язку між складом полімерних композицій на основі крохмалю, способом їх формування та кінцевими механічними, бар'єрними й водними властивостями. Показано, що результати модифікації крохмальних матеріалів доцільно оцінювати не за окремими показниками, а комплексно, з урахуванням ботанічного походження крохмалю, природи пластифікатора, виду й концентрації наповнювача, та технологічних умов одержання матеріалу.

Практична значимість. Узагальнені дані можуть бути використані під час вибору оптимального складу крохмальних плівок і способу одержання термопластичного крохмалю та композитів для пакувальних і сільськогосподарських застосувань. Окрему увагу приділено відмінності між фізичним руйнуванням матеріалу та його остаточним біологічним розкладанням.

Ключові слова: полімери; біополімери; крохмаль; термопластичний крохмаль; біорозкладання; технології.

Вступ. Полімерні матеріали давно стали основою багатьох конструкційних, пакувальних, медичних і технологічних рішень. Їх поширення пояснюється поєднанням малої густини, технологічності, хімічної стійкості та можливості цілеспрямовано змінювати механічні, термічні й бар'єрні характеристики. Разом із цими перевагами існує й суттєва проблема: чимало традиційних синтетичних полімерів повільно руйнуються у природному середовищі, тому відходи накопичуються. У відповідь на це в хімічних технологіях і матеріалознавстві активно розвивають матеріали, які дають змогу зменшити використання викопної сировини та забезпечити контрольоване повернення вуглецю до природних циклів [1, 2].

У цьому контексті важливо не змішувати терміни «біополімер», «біопластик» і «біорозкладний полімер». До біополімерів належать, зокрема, природні полімери – крохмаль,

целюлоза, хітозан. Поняття «біопластик» ширше і може стосуватися пластиків із біосировини та/або матеріалів, здатних до біорозкладання; сама назва при цьому не визначає ані походження кожного компонента, ані конкретних умов розкладання. Біогенне походження характеризує джерело сировини, тоді як біорозкладність описує перетворення матеріалу за участю живих організмів [1–3].

Серед природних полісахаридів одним із найчастіше досліджуваних плівкоутворювачів є крохмаль, який одержують із кукурудзи, картоплі, рису, маніоки та інших рослин. Він доступний, відновлюваний і здатний утворювати суцільну плівкову матрицю. Водночас нативні гранули та розвинена система водневих зв'язків ускладнюють його перероблення як звичайного термопласту. Тому в рецептурах застосовують пластифікатори, змішування з іншими полімерами, наповнювачі у вигляді крейди або нановолокон на основі рослинної сировини, та різні варіанти хімічної модифікації, наприклад, зшивання різними органічними кислотами, такими як: лимонна, яблучна, бурштинова та ін. [4–6].

Вибір таких добавок завжди є компромісом між кількома властивостями. Наприклад, зміна кількості пластифікатора одночасно позначається на деформативності плівки та перенесенні вологи, а ефект наповнювача визначається не лише його концентрацією, а й тим, наскільки рівномірно частинки розподілені в матриці [7–9]. Навіть за однакових умов пластифікації крохмалі різного ботанічного походження дають плівки з помітно відмінними характеристиками [10]. Через це склад композиції доцільно аналізувати разом зі способом формування зразка та умовами його випробування.

Мета роботи – систематизувати сучасні наукові уявлення про біополімери та біорозкладні полімерні матеріали, складові компоненти, технологічні підходи, властивості, приділивши основну увагу крохмалю як доступній відновлюваній сировині для одержання плівок і композитів на основі термопластичного крохмалю.

Постановка завдання. Для досягнення поставленої мети було визначено наступні завдання: охарактеризувати місце крохмалю серед природних і біорозкладних полімерів; проаналізувати основні технології формування крохмальних плівок і композитів; узагальнити дані щодо впливу пластифікаторів і модифікувальних добавок на властивості матеріалів; зіставити результати експериментальних досліджень для виявлення спільних тенденцій і технологічних обмежень, які необхідно враховувати під час подальших розробок і вдосконалення технологій одержання полімерних матеріалів на основі крохмалю.

Результати дослідження.

Полімери як клас матеріалів. Полімерний матеріал утворений ланцюгами з повторюваних структурних ланок, проте його поведінка визначається не лише самою будовою мономерної ланки. Важливими є молекулярна маса, розгалуженість, кристалічність і рухливість макромолекул. Для плівок особливе значення мають міцність, деформативність, термічна поведінка та проникність, причому ці параметри залежать і від складу композиції, і від режиму її перероблення [1–3]. За походженням полімери поділяють на природні й синтетичні, але синтетичний полімер може бути одержаний як із нафтохімічних, так і з біогенних мономерів. Отже, саме походження сировини ще не дає підстав вважати кінцевий матеріал біорозкладним [2, 3].

Біорозкладні полімери та механізми деградації. Початкові зміни в полімері можуть бути пов'язані з абіотичним гідролізом або окисненням. Біологічна стадія відбувається за участю організмів і їхніх ферментів; утворені низькомолекулярні продукти надалі можуть засвоюватися мікроорганізмами. Для крохмалю особливо характерний ферментативний гідроліз. На швидкість процесу впливають доступність зв'язків для води й ферментів, кристалічність, молекулярна маса та площа поверхні матеріалу [1, 3, 11].

Оцінка розкладання значною мірою залежить від середовища та обраного методу. Втрата маси, наприклад, не обов'язково означає лише біологічне перетворення: частина розчинних речовин може вимиватися, а фрагменти зразка – втрачатися під час очищення.

Подібно й фізичне руйнування фіксує саме руйнування цілісності матеріалу, але само по собі не підтверджує його повного біологічного розкладання [11].

Цю різницю добре видно в роботі S.T. Chua та співавторів [12]. Плівки з окисненого крохмалю швидко набухали та руйнувались у штучній морській воді. Водночас в іншій частині дослідження, де біорозкладання оцінювали за біохімічним споживанням кисню у природній морській воді, окиснені плівки давали повільнішу відповідь, ніж плівка з нативного крохмалю та гліцерину. Тобто швидке фізичне руйнування зразка не можна автоматично прирівнювати до швидкого біологічного розкладання.

Крохмаль як полімерна сировина. Основними макромолекулярними компонентами крохмалю є амілоза та амілопектин. Їх співвідношення, молекулярна організація й будова гранул впливають на желатинізацію та подальше формування плівкової матриці. Не менш важливим є ботанічне походження сировини: порівняльні роботи показують, що крохмалі та їх суміші можуть істотно відрізнятися за властивостями [4, 10, 13]. Відносно невисока вартість і доступність рослинної сировини роблять крохмаль привабливим для біорозкладних матеріалів, однак практичне застосування обмежують чутливість до вологи, складність термопластичного перероблення та крихкість недостатньо пластифікованих плівок. За механічними показниками багато досліджених крохмальних плівок все ще поступаються традиційній полімерній упаковці [4, 6, 10].

Термопластичний крохмаль і способи формування матеріалів. Термопластичний крохмаль (TPS) формують під одночасною дією тепла, механічного зсуву та пластифікаторів, серед яких найчастіше використовують воду і поліоли. У процесі руйнується впорядкованість гранулярної структури та перебудовується система водневих зв'язків між полісахаридними ланцюгами. За своєю природою це перетворення відрізняється від звичайного плавлення типових термопластів [14, 15].

У лабораторії крохмальні плівки часто одержують методом поливу із водної дисперсії. Спочатку суміш нагрівають до желатинізації, потім наносять на підкладку або заливають у форму і видаляють воду під час сушіння [15, 16]. Такий підхід не варто ототожнювати з формуванням виробів із термопластичної композиції методом екструзії.

Поведінка плівкоутворювальної суміші визначається співвідношенням крохмалю, води, пластифікатора та інших компонентів. Те саме співвідношення надалі впливає і на властивості висушеного шару [15, 17].

Для лабораторного порівняння рецептур метод поливу особливо зручне, оскільки тонкі зразки можна одержати без екструдера. Водночас саме видалення розчинника залишається головним технологічним обмеженням цього способу. Тривалість і температура сушіння впливають на структуру плівки, а необхідність повільно видаляти воду ускладнює підвищення продуктивності. Попри цей метод широко застосовують для систем із поліолами, природними волокнами, мінеральними наповнювачами та іншими полімерами [15–18].

Екструзія, на відміну від лабораторного лиття, дає можливість безперервно переробляти композицію. У шнековій зоні матеріал одночасно нагрівається, стискається і зазнає зсуву; за достатньої пластифікації при цьому формується термопластична фаза [16, 18]. Одержаний екструдат може бути проміжним матеріалом або одразу надходити на подальше формування листа, рукава чи іншого виробу [18, 19].

Коли потрібен пористий матеріал, екструзію поєднують зі спінуванням. Структура піни чутлива до складу суміші, її вологості, температурного профілю, швидкості обертання шнека та геометрії фільтри [18]. Так, В. Abbès та співавтори [20] застосовували двошнекову екструзію до композиції картопляного крохмалю з буряковим жомом і показали, що властивості піноматеріалу залежать, серед іншого, від відносної вологості під час випробування.

Компресійне формування базується на ущільненні композиції у формі під дією температури й тиску. Конкретний режим визначають відповідно до геометрії виробу та структури, яку необхідно отримати [18].

В ультразвуковому компресійному формуванні нагрівання і з'єднання гранул відбуваються локально завдяки ультразвуковим коливанням під тиском. М. Teil та співавтори [21] встановили, що початкова кристалічність крохмалю під час такої обробки переважно втрачається. Водночас зразки відрізнялися за залишковою та індукованою кристалічністю, тому процес не можна описати лише як утворення повністю однорідної матриці.

Лиття під тиском використовують для формування деталей у замкненій формі під тиском. М. Alonso-González та співавтори [22] використали 55 мас. % рисових висівок і 45 мас. % суміші води з гліцерином за їх співвідношення 2:1. Після змішування за температури 80 °C упродовж 1 год композицію витримували до стабілізації вмісту води, а потім формували за температур 100, 130 і 150 °C. Підвищення температури супроводжувалось збільшенням міцності при розтягуванні (з 12 ± 7 МПа при 100 °C до 33 ± 6 МПа при 150 °C) та видовженням при розриві (з $1,1 \pm 0,3$ до $2,4 \pm 0,3$ %), а водопоглинання, навпаки, зменшувалось (з 254 до 137%). Важливо, однак, що досліджена сировина була багатокомпонентною і містила не лише крохмаль, а й білки, тому ці результати не можна безпосередньо переносити на чистий крохмаль.

Під час плівкового видування композицію екструдують через кільцеву фільтру, після чого утворений рукав роздувають і витягують. Стабільність процесу залежить від достатньої міцності розплаву та узгодження режимів екструзії з охолодженням. У крохмальних системах необхідної реологічної поведінки досягають добором пластифікаторів, введенням армувальних компонентів або змішуванням крохмалю з іншими полімерами [17, 19].

Окремим напрямом є формування крохмальних волокон. В огляді S. Temesgen та співавторів [23] розглянуто мокре і сухе формування волокон із розчинів, а також формування з розплаву і електроформування. Для електроформування властивості отриманої волокнистої структури залежить від складу полімерного розчину та параметрів електричного поля.

Щоб наочно зіставити можливості та обмеження цих підходів, основні характеристики способів формування матеріалів на основі крохмалю наведено в табл. 1.

Таблиця 1

**Порівняння основних технологій формування полімерних матеріалів
на основі крохмалю**

№	Метод формування	Ключова технологічна ознака	Переваги та обмеження	Посилання
1	Формування з розчину або дисперсії	Після желатинізації композицію заливають у форму або наносять на підкладку, а потім висушують	Зручний для лабораторного одержання тонких плівок. Водночас тривале сушіння може призводити до усадки та нерівномірної товщини	[15–18]
2	Екструзія та формування плівки методом роздуву	Композиція одночасно піддається нагріванню, тиску та зсуву в шнековій зоні; для одержання плівки композицію екструдують через кільцеву фільтру, після чого рукав роздувають і витягують	Метод придатний до безперервного процесу й масштабування, але потребує контролю вологості, температурного профілю та інтенсивності зсуву. Для TPS при цьому особливо важлива достатня міцність розплаву	[16–20]

Продовження табл. 1

№	Метод формування	Ключова технологічна ознака	Переваги та обмеження	Посилання
3	Ультразвукове або компресійне пресування	Нагріту крохмальну композицію формують під тиском; в ультразвуковому варіанті додатково діють коливання	Дає змогу отримувати щільні листові або об'ємні зразки. Процес є періодичним, а результат чутливий до температури, тиску й тривалості оброблення	[18, 21]
4	Лиття під тиском	Термопластичну композицію під тиском подають у форму	Підходить для виробів складної геометрії, однак потребує стабільної течії композиції та обладнання для роботи під тиском	[18, 22]
6	Формування волокон або електроформування	Із розчинів або дисперсій формують волокнисті структури	Метод дає мікро- та нано-волокнисті структури, однак не є типовим способом одержання звичайної пакувальної плівки	[23]

Пластифікатори. Е. Basiak та співавтори [7] досліджували зразки, отримані з 5 г пшеничного крохмалю і 100 мл води, нагрівали отриману дисперсію за температури 85 °С впродовж 30 хв, після чого охолоджували до 40 °С і додавали гліцерин до отримання масових співвідношень гліцерин:крохмаль 0,3:1 та 0,5:1. Середні значення міцності при розтягуванні для отриманих плівок дорівнювали $3,29 \pm 0,79$ та $2,10 \pm 0,76$ МПа, а видовження при розриві – $15,21 \pm 5,88$ та $18,08 \pm 5,40\%$. Напрямок зміни показників був характерним для пластифікації, але ці відмінності, за висновком авторів роботи, не були статистично значущими. Натомість зі збільшенням частки гліцерину погіршувалися бар'єрні властивості щодо водяної пари та кисню. У плівках із крохмалю маранти J. Tarique та співавтори [8] одержали виразніше зниження міцності разом зі збільшенням видовження при розриві. Вони дослідили 0, 15, 30 і 45 г гліцерину на 100 г крохмалю маранти, додаючи гліцерин після клейстеризації крохмалю. Отримані результати показали, що при переході від 15 до 45 г гліцерину міцність при розтягуванні зменшилась з 9,34 до 1,95 МПа, а видовження отриманих плівок при розриві навпаки зросло – з 2,41 до 57,33%.

Отже, загальна тенденція в обох роботах подібна, проте величина ефекту та статистична переконливість результатів різняться. Пластифікатор підвищує рухливість полісахаридних ланцюгів і полегшує перероблення крохмалю, але кінцевий результат визначається його природою, концентрацією та станом матриці. Зростання деформативності при цьому може супроводжуватися меншою жорсткістю і слабшим бар'єром для вологи [4, 5, 7, 8].

М.К. Marichelvam та співавтори [13], зберігаючи сталими кількості гліцерину, кислоти лимонної й желатину, змінювали співвідношення рисового та кукурудзяного крохмалю їх за співвідношенням від 5:5 до 7:3. У межах цієї серії міцність зростала разом зі збільшенням частки рисового крохмалю. Зразок S5, який містив у складі 7 г рисового крохмалю, 3 г кукурудзяного крохмалю, 3 г гліцерину, 1 г кислоти лимонної, 2 г желатину та 100 г води, за наведеними авторами підсумковими показниками, мав найнижчий відсотковий показник розчинності у воді на рівні 11,5%, хоча послідовного зниження цих величин від зразка до зразка у серії не спостерігалось. При цьому, у цій же серії було визначено послідовне зростання міцності при розтягуванні від 6,11 МПа для зразка S1 до 12,5 МПа для зразка S5, і відповідно зросло їх видовження при розриві – від 3,38 до 6,8%.

Хімічна модифікація та зшивання. К. Wilpiszewska та співавтори [24] одержували плівки з карбоксиметильованого крохмалю зі ступенем заміщення 0,8. У 100 мл води спочатку розчиняли кислоту лимонну й 2 г гліцерину, потім вносили 3 г крохмалю. Досліджували плівки за вмісту кислоти лимонної у відсоткових співвідношеннях 15, 30, 45 та 60% від маси крохмалю. Найкращі механічні показники у серії були отримані за вмісту кислоти 30% – міцність при розтягуванні становила 160 кПа. За вищих концентрацій кислоти погіршення механічних властивостей автори пояснювали можливим гідролізом полімерних ланцюгів.

Для системи крохмаль маніюки-гліцерин-кислота лимонна P.G. González Seligra та співавтори [25] зафіксували зниження проникності водяної пари (WVP) і стримування ретроградації. Вираженість ефекту залежала від температури желатинізації: для зразків із кислотою лимонною WVP зменшувалася приблизно на 36 % при 75 °C і на 17,2 % при 85 °C, тобто підвищення температури до 85 °C послаблювало бар'єрний ефект порівняно з 75 °C. При цьому карбоксиметильований і нативний крохмаль відрізняються за хімічною будовою, тому умови, ефективні в роботах [24] і [25], не можна вважати взаємозамінними.

Наповнювачі та нанокмполити. У роботі Q. Sun та співавторів [9] для отримання плівок використовували 7,5 г кукурудзяного крохмалю, 3 г гліцерину та 100 мл води. Наночастинки CaCO_3 попередньо диспергували ультразвуком у 50 мл води, після чого вводили у крохмальну суміш, змінюючи при цьому вміст наповнювача від 0,02 до 0,5% від маси сухого крохмалю і порівнювали з плівкою без внесеного наповнювача. За 0,06% наповнювача міцність плівки при розтягуванні зросла від 1,40 до 2,24 МПа, а її видовження при розриві від 79,21 до 118,98%. Однак залежність міцності від концентрації не була лінійною: після досягнення максимуму подальше введення частинок погіршувало результат. Автори пов'язали це з агрегацією наповнювача та розділенням фаз.

В огляді K.E. Rivadeneira-Velasco та співавторів [5] для багатьох TPS-нанокмполитів описано іншу поширену картину – зростання модуля і міцності при одночасному зменшенні видовження при розриві. Втім, це не універсальна закономірність для всіх композицій, що добре видно на прикладі результатів Q. Sun [9]. Вирішальними залишаються сумісність наповнювача з матрицею та якість його диспергування.

Походження крохмалю та склад матриці. Z. Żolek-Tryznowska та Kałuża [10] порівнювали плівки з 10 г кукурудзяного, картопляного, вівсяного, рисового або тапіокового крохмалю, 5 г гліцерину та 200 г води. Суміш нагрівали до 95 °C, витримували протягом 5 хв і перед нанесенням охолоджували до 50 °C. Навіть за однакової рецептури та процесу отримані матеріали з різних видів крохмалів відрізнялися за механічними, бар'єрними й поверхневими характеристиками. Найбільшу міцність при розтягуванні показала плівка з картопляного крохмалю ($3,05 \pm 0,66$ МПа), а найнижчу було встановлено для плівки з вівсяного крохмалю ($0,36 \pm 0,05$ МПа). Якщо казати про видовження при розриві, то найбільше значення було визначено для тапіокового крохмалю ($137 \pm 5\%$), тоді як найменше – для вівсяного ($27 \pm 5\%$). Отримані у даному дослідженні результати надають змогу обґрунтувати вибір картопляного крохмалю за пріоритету міцності, а тапіокового за пріоритету деформативності у межах дослідженої рецептури.

У наступній роботі Z. Żolek-Tryznowska та співавтори [26] розглядали кукурудзяні й картопляні крохмальні плівки вже як підкладки для струменевого друку. Крім механічних властивостей, автори визначали поверхневу енергію, шорсткість і якість відбитків. У використаній системі друку плівки виявилися придатними для нанесення тексту, піктограм і QR-кодів.

Основні наслідки введення добавок і застосування різних способів модифікації зведено в табл. 2. Ці ефекти описують конкретні композиції, досліджені у відповідних роботах, і не повинні трактуватися як готова універсальна рецептура.

Таблиця 2

**Узагальнення впливу основних компонентів на властивості
полімерних матеріалів на основі крохмалю**

№	Компонент/підхід	Основний ефект	Потенційний недолік	Посилання
1	Гліцерин	Підвищує рухливість полімерних ланцюгів і деформативність матеріалу	За високого вмісту може знижуватися жорсткість і погіршуватися бар'єр для вологи	[7, 8]
2	Сорбітол	Виконує роль пластифікатора та впливає на жорсткість і водні властивості	Характер змін залежить від співвідношення з іншими пластифікаторами	[27, 28]
3	Кислота лимонна	Може забезпечувати зшивання, знижувати проникність водяної пари (WVP) і стримувати ретроградацію	За надмірного вмісту кислоти можливий гідроліз полімерних ланцюгів	[24, 25]
4	CaCO ₃ або інші нанонаповнювачі	За належної сумісності з матрицею може підвищувати міцність і модуль та поліпшувати бар'єрні властивості	Надлишок наповнювача може сприяти агломерації частинок і появи дефектів диспергування	[5, 9]
5	Зміна джерела крохмалю	Ботанічне походження крохмалю впливає на механічні, водні та поверхневі властивості матеріалу	Результати для одного виду крохмалю не варто безпосередньо переносити на інший	[10, 13]
6	Окиснення	Дас змогу регулювати функціональні групи, а також механічні й водні характеристики	Ступінь окиснення потребує контролю	[12]

Сучасні функціональні крохмальні матеріали. S. Lepak-Kuc та співавтори [29] використали плівки з картопляного крохмалю і гліцерину як гнучкі підкладки для трафаретного друку електропровідними пастами на основі нанокарбону. У цій системі електропровідність забезпечувалася саме нанесеним функціональним шаром, а не крохмальною матрицею.

M.A. Chowdhury та співавтори [30] працювали з плівками з рослинної сировини, до складу якої входили компоненти насіння тамаринду, ягідного насіння та кореня солодки. Серед досліджених характеристик була антимікробна активність щодо мікроорганізмів *S. aureus* та *E. coli*. Оскільки матеріал мав складну рослинну композицію, одержану антимікробну дію некоректно приписувати лише крохмалю.

Біорозкладання полімерних матеріалів на основі крохмалю. M.K. Gurunathan та співавтори [28] порівнювали крохмальні композиції з гліцерином, сорбітолом і CaCO₃ та використали метод Тагучі, щоб вибрати найкращий варіант серед досліджених складів. У обраному ними варіанті використано 9 г кукурудзяного крохмалю, 9 мл гліцерину, 2,5 г CaCO₃. Визначений ними оптимум стосується саме цієї експериментальної серії. Крім того, показник, названий у статті біорозкладанням, автори оцінювали за втратою маси після витримання у ґрунті; такий тест характеризує лише фізичне руйнування зразка, але не є прямим вимірюванням повного біологічного розкладу.

M.M. Abe, M.C. Branciforti та M. Brienzo [11] у своєму огляді пов'язують швидкість розкладання біопластиків із хімічною будовою, морфологією, доступом води та складом мікробної спільноти; окремо розглядаються й обмеження методу втрати маси. Через це

результати, одержані в різних ґрунтах або компостах, не завжди можна прямо порівнювати. А. Shafqat та співавтори [27] досліджували матеріали з крохмалю бананової шкірки та його сумішей із кукурудзяним і рисовим крохмалю, використовуючи гліцерин, сорбітол і природні наповнювачі. Склад впливав на механічні властивості, вологість, водопоглинання та розчинність; у ґрунтовому тесті автори визначали втрату маси зразків. Ці дані описують руйнування матеріалу за конкретних умов, але не підтверджують повного біологічного розкладу.

Той самий матеріал може виглядати по-різному залежно від критерію, за яким оцінюють його розкладання. Це наочно демонструє робота [12], де результати фізичного руйнування не збігалися за змістом з оцінкою за споживанням кисню.

Порівняння досліджень і невирішені питання. Роботи Е. Basiak [7] і J. Tarique [8] добре показують, чому однаковий напрям зміни середніх значень ще не означає однакової доказовості ефекту. У Е. Basiak механічні зміни не досягли статистичної значущості, тоді як у Tarique зниження міцності та модуля було вираженим. Для наповнених систем ситуація так само неоднозначна: підвищення жорсткості може супроводжуватися як зменшенням, так і збільшенням видовження при розриві [5, 9].

Під час оцінювання взаємодії плівки з водою особливо важливо називати конкретний показник. У J. Tarique, наприклад, зі збільшенням вмісту гліцерину водопоглинання зменшувалося, але розчинність і проникність для водяної пари зростали [8]. Тому узагальнена фраза про «підвищення водостійкості» тут була б неточною. Те саме стосується зшитих і наповнених композицій: висновок має відповідати саме тому тесту, який був проведений [9, 24, 25].

У новіших публікаціях помітно розширюється спектр завдань, для яких модифікують крохмальні матеріали: від регулювання поведінки у водному середовищі [12] і добору складу за комплексом властивостей [28] до друку електропровідних структур [29]. N. Lawal та співавтори [31] пов'язують подальший розвиток біопластиків на основі крохмалю із модифікацією матриці, аналітичним контролем і подоланням технологічних обмежень. Водночас такі напрями самі по собі ще не доводять безпечність усіх продуктів розкладання матеріалу.

Аналіз використаних даних наукової літератури дає підстави вважати, що найперспективнішим способом промислової переробки полімерних матеріалів на основі крохмалю є отримання термопластичного крохмалю методом екструзії. Але при розробці відповідних рецептур окремою проблемою залишається масштабування. Рецепт, що добре поводить під час лабораторного лиття, не гарантує аналогічної стабільності процесу та якості виробів при плоскоциліндрній екструзії листа або екструзійно-видувному формуванні плівки [19]. Тому при зіставленні плівок окрім їх складу та процесу отримання, потрібно враховувати також товщину, вологість і режим кондиціонування [7, 10], а в дослідях із розкладання – середовище, тривалість і спосіб визначення кінцевого показника [11, 12].

Висновки:

1. Проведений аналіз показав, що походження полімеру та його здатність до біорозкладання є різними критеріями класифікації. Тому твердження про біорозкладність має супроводжуватися зазначенням середовища та умов, у яких її визначали.

2. Встановлено, що крохмаль є доступною відновлюваною сировиною для біорозкладних полімерних матеріалів, однак нативна структура обмежує його термопластичність, механічні властивості та стійкість до дії води. Одержання термопластичного крохмалю потребує пластифікації та термомеханічної обробки за рахунок введення до складу пластифікаторів, тоді як введення наповнювачів, зшивальних агентів та інших модифікувальних компонентів надає можливість додатково регулювати механічні, бар'єрні й водні властивості одержаних матеріалів.

3. Визначено, що розбіжності між результатами різних досліджень пов'язані з ботанічним походженням крохмалю, співвідношенням амілози й амілопектину, природою та концентрацією пластифікатора, іншими добавками, способом формування і режимом випробування. Абсолютні значення властивостей коректно зіставляти насамперед для близьких експериментальних умов.

4. Проведений комплексний аналіз показав, що для багатокомпонентних матеріалів на основі крохмалю немає одного універсального критерію оптимальності. Їхній склад необхідно підбирати з урахуванням механічних, бар'єрних і технологічних вимог до конкретного виробу. Для модифікації полімерних матеріалів на основі крохмалів (кукурудзяного, картопляного, тапіокового) доцільним є введення пластифікаторів (гліцерин, сорбітол), а також наповнювачів (CaCO_3 , нановолокна целюлози) і зшивальних агентів (кислоти лимонна, яблучна).

Подальші роботи будуть спрямовані не лише на пошук нових рецептур, а й на масштабування лабораторних технологій, стандартизацію випробувань біорозкладання, оцінку довготривалої стабільності та кінцевих продуктів розкладання, з урахуванням принципів зеленої хімії.

References

1. Vroman, I., & Tighzert, L. (2009). Biodegradable Polymers. *Materials*, 2(2), 307–344. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma2020307>.
2. Bose, A., Paul, S., Mukherjee, S., Majumdar, S., Dey, S., & Chakraborty, M. (2026). Bio-degradable polymers through green chemistry: advances, applications, and future perspectives. *Discover Chemistry*, (3), 282. DOI: <https://doi.org/10.1007/s44371-026-00727-0>.
3. Dallaev, R., Papež, N., Allaham, M. M., & Holcman, V. (2025). Biodegradable Polymers: Properties, Applications, and Environmental Impact. *Polymers*, 17(14), 1981. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym17141981>.
4. Diyana, Z. N., Jumaidin, R., Selamat, M. Z., Ghazali, I., Julmohammad, N., Huda, N., & Ilyas, R. A. (2021). Physical Properties of Thermoplastic Starch Derived from Natural Resources and Its Blends: A Review. *Polymers*, 13(9), 1396. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13091396>.
5. Rivadeneira-Velasco, K. E., Utreras-Silva, C. A., Díaz-Barrios, A., Sommer-Márquez, A. E., Tafur, J. P., & Michell, R. M. (2021). Green Nanocomposites Based on Thermoplastic Starch: A Review. *Polymers*, 13(19), 3227. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13193227>.
6. Bangar, S. P., Whiteside, W. S., Ashogbon, A. O., & Kumar, M. (2021). Recent advances in thermoplastic starches for food packaging: A review. *Food Packaging and Shelf Life*, 30, 100743. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100743>.
7. Basiak, E., Lenart, A., & Debeaufort, F. (2018). How Glycerol and Water Contents Affect the Structural and Functional Properties of Starch-Based

Література

1. Vroman I., Tighzert L. Biodegradable Polymers. *Materials*. 2009. Vol. 2, No. 2. P. 307–344. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma2020307>.
2. Bose A., Paul S., Mukherjee S., Majumdar S., Dey S., Chakraborty M. Bio-degradable polymers through green chemistry: advances, applications, and future perspectives. *Discover Chemistry*. 2026. Vol. 3. Art. 282. DOI: <https://doi.org/10.1007/s44371-026-00727-0>.
3. Dallaev R., Papež N., Allaham M. M., Holcman V. Biodegradable Polymers: Properties, Applications, and Environmental Impact. *Polymers*. 2025. Vol. 17, No. 14. Art. 1981. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym17141981>.
4. Diyana Z. N., Jumaidin R., Selamat M. Z., Ghazali I., Julmohammad N., Huda N., Ilyas R. A. Physical Properties of Thermoplastic Starch Derived from Natural Resources and Its Blends: A Review. *Polymers*. 2021. Vol. 13, No. 9. Art. 1396. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13091396>.
5. Rivadeneira-Velasco K. E., Utreras-Silva C. A., Díaz-Barrios A., Sommer-Márquez A. E., Tafur J. P., Michell R. M. Green Nanocomposites Based on Thermoplastic Starch: A Review. *Polymers*. 2021. Vol. 13, No. 19. Art. 3227. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13193227>.
6. Bangar S. P., Whiteside W. S., Ashogbon A. O., Kumar M. Recent advances in thermoplastic starches for food packaging: A review. *Food Packaging and Shelf Life*. 2021. Vol. 30. Art. 100743. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100743>.
7. Basiak E., Lenart A., Debeaufort F. How Glycerol and Water Contents Affect the Structural and Functional Properties of Starch-Based Edible Films.

- Edible Films. *Polymers*, 10(4), 412. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym10040412>.
8. Tarique, J., Sapuan, S. M., & Khalina, A. (2021). Effect of glycerol plasticizer loading on the physical, mechanical, thermal, and barrier properties of arrowroot (*Maranta arundinacea*) starch biopolymers. *Scientific Reports*, 11, 13900. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-93094-y>.
9. Sun, Q., Xi, T., Li, Y., & Xiong, L. (2014). Characterization of Corn Starch Films Reinforced with CaCO₃ Nanoparticles. *PLOS ONE*, 9(9), e106727. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0106727>.
10. Żołek-Tryznowska, Z., & Kałuża, A. (2021). The Influence of Starch Origin on the Properties of Starch Films: Packaging Performance. *Materials*, 14(5), 1146. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14051146>.
11. Abe, M. M., Branciforti, M. C., & Brienzo, M. (2021). Biodegradation of Hemicellulose-Cellulose-Starch-Based Bioplastics and Microbial Polyesters. *Recycling*, 6(1), 22. DOI: <https://doi.org/10.3390/recycling6010022>.
12. Chua, S. T., Hsu, Y.-I., Soni, R., & Uyama, H. (2026). Starch-Based Bioplastic with Controlled Physical Properties and Marine Decomposition. *Polymer Degradation and Stability*, 249, 112130. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2026.112130>.
13. Marichelvam, M. K., Jawaid, M., & Asim, M. (2019). Corn and Rice Starch-Based Bio-Plastics as Alternative Packaging Materials. *Fibers*, 7(4), 32. DOI: <https://doi.org/10.3390/fib7040032>.
14. Zarski, A., Bajer, K., & Kapuśniak, J. (2021). Review of the Most Important Methods of Improving the Processing Properties of Starch toward Non-Food Applications. *Polymers*, 13(5), 832. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13050832>.
15. Bangar, S. P., Purewal, S. S., Trif, M., Maqsood, S., Kumar, M., Manjunatha, V., & Rusu, A. V. (2021). Functionality and Applicability of Starch-Based Films: An Eco-Friendly Approach. *Foods*, 10(9), 2181. DOI: <https://doi.org/10.3390/foods10092181>.
16. Tosif, M. M., Najda, A., Bains, A., Zawislak, G., Maj, G., & Chawla, P. (2021). Starch–Mucilage Composite Films: An Inclusive on Physicochemical and Biological Perspective. *Polymers*, 13(16), 2588. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13162588>.
17. Muñoz-Gimena, P. F., Oliver-Cuenca, V., Peponi, L., & López, D. (2023). A Review on Reinforcements and Additives in Starch-Based Composites for Food Packaging. *Polymers*, 15(13), 2972. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15132972>.
- Polymers*. 2018. Vol. 10, No. 4. Art. 412. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym10040412>.
8. Tarique J., Sapuan S. M., Khalina A. Effect of glycerol plasticizer loading on the physical, mechanical, thermal, and barrier properties of arrowroot (*Maranta arundinacea*) starch biopolymers. *Scientific Reports*. 2021. Vol. 11. Art. 13900. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-93094-y>.
9. Sun Q., Xi T., Li Y., Xiong L. Characterization of Corn Starch Films Reinforced with CaCO₃ Nanoparticles. *PLOS ONE*. 2014. Vol. 9, No. 9. Art. e106727. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0106727>.
10. Żołek-Tryznowska Z., Kałuża A. The Influence of Starch Origin on the Properties of Starch Films: Packaging Performance. *Materials*. 2021. Vol. 14, No. 5. Art. 1146. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14051146>.
11. Abe M. M., Branciforti M. C., Brienzo M. Biodegradation of Hemicellulose-Cellulose-Starch-Based Bioplastics and Microbial Polyesters. *Recycling*. 2021. Vol. 6, No. 1. Art. 22. DOI: <https://doi.org/10.3390/recycling6010022>.
12. Chua S. T., Hsu Y.-I., Soni R., Uyama H. Starch-Based Bioplastic with Controlled Physical Properties and Marine Decomposition. *Polymer Degradation and Stability*. 2026. Vol. 249. Art. 112130. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2026.112130>.
13. Marichelvam M. K., Jawaid M., Asim M. Corn and Rice Starch-Based Bio-Plastics as Alternative Packaging Materials. *Fibers*. 2019. Vol. 7, No. 4. Art. 32. DOI: <https://doi.org/10.3390/fib7040032>.
14. Zarski A., Bajer K., Kapuśniak J. Review of the Most Important Methods of Improving the Processing Properties of Starch toward Non-Food Applications. *Polymers*. 2021. Vol. 13, No. 5. Art. 832. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13050832>.
15. Bangar S. P., Purewal S. S., Trif M., Maqsood S., Kumar M., Manjunatha V., Rusu A. V. Functionality and Applicability of Starch-Based Films: An Eco-Friendly Approach. *Foods*. 2021. Vol. 10, No. 9. Art. 2181. DOI: <https://doi.org/10.3390/foods10092181>.
16. Tosif M. M., Najda A., Bains A., Zawislak G., Maj G., Chawla P. Starch–Mucilage Composite Films: An Inclusive on Physicochemical and Biological Perspective. *Polymers*. 2021. Vol. 13, No. 16. Art. 2588. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13162588>.
17. Muñoz-Gimena P. F., Oliver-Cuenca V., Peponi L., López D. A Review on Reinforcements and Additives in Starch-Based Composites for Food Packaging. *Polymers*. 2023. Vol. 15, No. 13. Art. 2972. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15132972>.

18. Falua, K. J., Pokharel, A., Babaei-Ghazvini, A., Ai, Y., & Acharya, B. (2022). Valorization of Starch to Biobased Materials: A Review. *Polymers*, 14(11), 2215. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14112215>.
19. Garavito, J., Peña-Venegas, C. P., & Castellanos, D. A. (2024). Production of Starch-Based Flexible Food Packaging in Developing Countries: Analysis of the Processes, Challenges, and Requirements. *Foods*, 13(24), 4096. DOI: <https://doi.org/10.3390/foods13244096>.
20. Abbès, B., Lacoste, C., Bliard, C., Maalouf, C., Simescu-Lazar, F., Bogard, F., & Polidori, G. (2020). Novel Extruded Starch-Beet Pulp Composites for Packaging Foams. *Materials*, 13(7), 1571. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13071571>.
21. Teil, M., Regazzi, A., Harthong, B., Dumont, P. J. J., Imbault, D., Putaux, J. L., & Peyroux, R. (2021). Manufacturing of starch-based materials using ultrasonic compression moulding (UCM): toward a structural application. *Heliyon*, 7(3), e06482. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06482>.
22. Alonso-González, M., Felix, M., Guerrero, A., & Romero, A. (2021). Effects of Mould Temperature on Rice Bran-Based Bioplastics Obtained by Injection Moulding. *Polymers*, 13(3), 398. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13030398>.
23. Temesgen, S., Rennert, M., Tesfaye, T., & Nase, M. (2021). Review on Spinning of Biopolymer Fibers from Starch. *Polymers*, 13(7), 1121. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13071121>.
24. Wilpiszewska, K., Antosik, A. K., & Zdanowicz, M. (2019). The Effect of Citric Acid on Physicochemical Properties of Hydrophilic Carboxymethyl Starch-Based Films. *Journal of Polymers and the Environment*, 27, 1379–1387. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01436-9>.
25. Seligra, P. G., Medina Jaramillo, C., Famá, L., & Goyanes, S. (2016). Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch–glycerol with citric acid as crosslinking agent. *Carbohydrate Polymers*, 138, 66–74. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.041>.
26. Żółek-Tryznowska, Z., Piłczyńska, K., Murawski, T., Jeznach, A., & Niczyporuk, K. (2024). Study on the Printability of Starch-Based Films Using Ink-Jet Printing. *Materials*, 17(2), 455. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma17020455>.
27. Shafqat, A., Al-Zaqri, N., Tahir, A., & Alsalmeh, A. (2021). Synthesis and characterization of starch based bioplastics using varying plant-based ingredients, plasticizers and natural fillers. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 28(3), 1739–1749. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.12.015>.
18. Falua K. J., Pokharel A., Babaei-Ghazvini A., Ai Y., Acharya B. Valorization of Starch to Biobased Materials: A Review. *Polymers*. 2022. Vol. 14, No. 11. Art. 2215. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14112215>.
19. Garavito J., Peña-Venegas C. P., Castellanos D. A. Production of Starch-Based Flexible Food Packaging in Developing Countries: Analysis of the Processes, Challenges, and Requirements. *Foods*. 2024. Vol. 13, No. 24. Art. 4096. DOI: <https://doi.org/10.3390/foods13244096>.
20. Abbès B., Lacoste C., Bliard C., Maalouf C., Simescu-Lazar F., Bogard F., Polidori G. Novel Extruded Starch-Beet Pulp Composites for Packaging Foams. *Materials*. 2020. Vol. 13, No. 7. Art. 1571. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13071571>.
21. Teil M., Regazzi A., Harthong B., Dumont P. J. J., Imbault D., Putaux J. L., Peyroux R. Manufacturing of starch-based materials using ultrasonic compression moulding (UCM): toward a structural application. *Heliyon*. 2021. Vol. 7, No. 3. Art. e06482. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06482>.
22. Alonso-González M., Felix M., Guerrero A., Romero A. Effects of Mould Temperature on Rice Bran-Based Bioplastics Obtained by Injection Moulding. *Polymers*. 2021. Vol. 13, No. 3. Art. 398. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13030398>.
23. Temesgen S., Rennert M., Tesfaye T., Nase M. Review on Spinning of Biopolymer Fibers from Starch. *Polymers*. 2021. Vol. 13, No. 7. Art. 1121. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13071121>.
24. Wilpiszewska K., Antosik A. K., Zdanowicz M. The Effect of Citric Acid on Physicochemical Properties of Hydrophilic Carboxymethyl Starch-Based Films. *Journal of Polymers and the Environment*. 2019. Vol. 27. P. 1379–1387. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01436-9>.
25. Seligra P. G., Medina Jaramillo C., Famá L., Goyanes S. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch–glycerol with citric acid as crosslinking agent. *Carbohydrate Polymers*. 2016. Vol. 138. P. 66–74. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.041>.
26. Żółek-Tryznowska Z., Piłczyńska K., Murawski T., Jeznach A., Niczyporuk K. Study on the Printability of Starch-Based Films Using Ink-Jet Printing. *Materials*. 2024. Vol. 17, No. 2. Art. 455. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma17020455>.
27. Shafqat A., Al-Zaqri N., Tahir A., Alsalmeh A. Synthesis and characterization of starch based bioplastics using varying plant-based ingredients, plasticizers and natural fillers. *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2021. Vol. 28, No. 3. P. 1739–1749. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.12.015>.

28. Gurunathan, M. K., Navasingh, R. J. H., Selvam, J. D. R., & Čep, R. (2025). Development and characterization of starch bioplastics as a sustainable alternative for packaging. *Scientific Reports*, 15, 15264. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-025-00221-0>.
29. Lepak-Kuc, S., Kądziela, A., Staniszevska, M., Janczak, D., Jakubowska, M., Bednarczyk, E., Murawski, T., Piłczyńska, K., & Żółek-Tryznowska, Z. (2024). Sustainable, cytocompatible and flexible electronics on potato starch-based films. *Scientific Reports*, 14, 18838. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-69478-1>.
30. Chowdhury, M. A., Hossain, N., Badrudduza, M. D., & Rana, M. M. (2023). Development and characterization of natural sourced bioplastic for food packaging applications. *Heliyon*, 9(2), e13538. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13538>.
31. Lawal, N., Adeleke, A., Nzerem, P., Adewumi, C., Ogundolie, F., Anosike-Francis, E., Adeleke, W., & Jesuloluwa, S. (2026). Recent Advances, Challenges, and Analytical Perspectives in Starch-Based Bioplastics. *Journal of Renewable Materials*, 14(7), 5. DOI: <https://doi.org/10.32604/jrm.2026.02025-0203>.
28. Gurunathan M. K., Navasingh R. J. H., Selvam J. D. R., Čep R. Development and characterization of starch bioplastics as a sustainable alternative for packaging. *Scientific Reports*. 2025. Vol. 15. Art. 15264. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-025-00221-0>.
29. Lepak-Kuc S., Kądziela A., Staniszevska M., Janczak D., Jakubowska M., Bednarczyk E., Murawski T., Piłczyńska K., Żółek-Tryznowska Z. Sustainable, cytocompatible and flexible electronics on potato starch-based films. *Scientific Reports*. 2024. Vol. 14. Art. 18838. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-69478-1>.
30. Chowdhury M. A., Hossain N., Badrudduza M. D., Rana M. M. Development and characterization of natural sourced bioplastic for food packaging applications. *Heliyon*. 2023. Vol. 9, No. 2. Art. e13538. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13538>.
31. Lawal N., Adeleke A., Nzerem P., Adewumi C., Ogundolie F., Anosike-Francis E., Adeleke W., Jesuloluwa S. Recent Advances, Challenges, and Analytical Perspectives in Starch-Based Bioplastics. *Journal of Renewable Materials*. 2026. Vol. 14, No. 7. Art. 5. DOI: <https://doi.org/10.32604/jrm.2026.02025-0203>.

SHKARLAT PAVLO

PhD Student,
Department of Biotechnology and Life Safety,
Ukrainian State University of Science and Technologies
SEI "Ukrainian State University of Chemical
Technology", Dnipro, Ukraine
<https://orcid.org/0009-0003-5482-1883>
E-mail: pavelshkarlat99@gmail.com

GARMASH SVITLANA

Candidate of Agricultural Sciences, Associate Professor,
Department of Biotechnology and Life Safety,
Ukrainian State University of Science and Technologies
SEI "Ukrainian State University of Chemical
Technology", Dnipro, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-2658-162X>
Scopus Author ID: 57204916677
E-mail: svqarmash@ukr.net

Pavlo SHKARLAT, Svitlana GARMASH

Ukrainian State University of Science and Technologies SEI "Ukrainian State
University of Chemical Technology", Dnipro, Ukraine

**STARCH-BASED BIODEGRADABLE POLYMER MATERIALS: CURRENT STATE,
PROPERTIES, TECHNOLOGIES AND FUTURE PROSPECTS**

Purpose. To systematize current scientific knowledge of biopolymers and biodegradable polymer materials, including their composition, processing approaches, and properties, with particular emphasis on starch as a readily available renewable raw material for producing thermoplastic starch-based films and composites.

Methodology. The review analyzes international scientific publications addressing biodegradable polymers, thermoplastic starch, plasticization and film formation, incorporation of fillers, crosslinking, as well as the mechanical and barrier properties and biodegradation of polymer materials.

Findings. The literature analysis confirms that the terms "biopolymer", "bioplastic" and "biodegradable polymer" are not interchangeable. Starch has attracted attention as a renewable and readily available raw material capable of forming films; however, in its native state, it is brittle, hygroscopic, and exhibits limited thermoplasticity. Producing a thermoplastic material requires disruption of the granular structure of starch and weakening of intermolecular interactions through the action of heat, water, and

plasticizers. In most of the studies reviewed, glycerol increased flexibility and elongation at break, whereas excessive glycerol content could reduce tensile strength and impair barrier properties. When properly dispersed, fillers and nanofillers (CaCO_3 , cellulose nanofibers, etc.) can increase tensile strength of the material and improve its barrier properties, while crosslinking with organic acids, in turn, can reduce water sensitivity and slow retrogradation.

Originality. Through a comprehensive analysis of current research addressing common processing challenges in starch-based materials, the review systematizes data on the relationships between the composition of starch-based polymer formulations, the methods used to form them, and their final mechanical, barrier, and water-related properties. The analysis shows that the effects of modifying starch-based materials should be assessed comprehensively rather than on the basis of individual parameters, taking into account the botanical origin of starch, the nature of the plasticizer, the type and concentration of the filler, and the processing conditions.

Practical value. The summarized data can be used to select an optimal formulation for starch-based films and appropriate methods for producing thermoplastic starch and composites intended for packaging and agricultural applications. Particular attention is paid to the distinction between the physical disintegration of a material and its complete biomineralization.

Keywords: polymers; biopolymers; starch; thermoplastic starch; biodegradation; technologies.

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2026.4.6>

Received: 24.08.2026
Revised: 28.09.2026
Accepted: 30.09.2026
Published: 05.10.2026

Олег ЛОЗОВИЙ, Вікторія ПЛАВАН

Київський національний університет технологій і дизайну

СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ ТА ІННОВАЦІЙНІ ПІДХОДИ У ТЕХНОЛОГІЯХ ПЕРЕРОБКИ ПОЛІМЕРНИХ ВІДХОДІВ

УДК 678.028.9

Мета. Систематизація сучасних підходів до механічного рециклінгу полімерних відходів, визначення основних чинників, що впливають на якість вторинної сировини, узагальнення та вибір технологічних рішень, спрямованих на збереження і відновлення її експлуатаційних властивостей.

Методика. Проведено аналітичний огляд наукових публікацій щодо ідентифікації, сортування, очищення, розділення, механічної переробки та стабілізації полімерних відходів. Узагальнено сучасні уявлення про механізми термомеханічної деградації та методи контролю молекулярної маси, реологічних, механічних і теплових характеристик вторинних полімерів.

Результати. Встановлено, що якість вторинного полімеру визначається складом і ступенем забруднення відходів, ефективністю їх сортування та очищення, а також параметрами повторної переробки. Показано, що термомеханічна деградація супроводжується розривом або розгалуженням полімерних ланцюгів, зміною молекулярної маси та погіршенням механічних і реологічних властивостей. Систематизовано сучасні підходи до підвищення якості вторинної сировини, зокрема високоточне сортування, вдосконалене очищення та фільтрацію розплаву, рестабілізацію, компатибілізацію, реакційну екструзію, функціональне модифікування та цифровізацію процесів.

Наукова новизна. Сформовано системне уявлення про механічний рециклінг як комплекс взаємопов'язаних технологічних операцій, які послідовно визначають якість вторинної полімерної сировини. Узагальнено способи керування процесами деградації та відновлення властивостей вторинної сировини і запропоновано інтегровану послідовність їх підготовки та переробки: ідентифікація, сортування, очищення, стабілізація, модифікування, екструзія, фільтрація та контроль якості.

Практична значимість. Результати можуть бути використані для вибору й оптимізації технологій механічного рециклінгу поліолефінів та інших полімерів, удосконалення процесів очищення і стабілізації, контролю якості вторинної сировини та розширення сфер її повторного застосування. Запропонований системний підхід сприяє зменшенню матеріальних і ресурсних втрат та підвищенню ефективності використання вторинних полімерів відповідно до принципів циркулярної економіки.

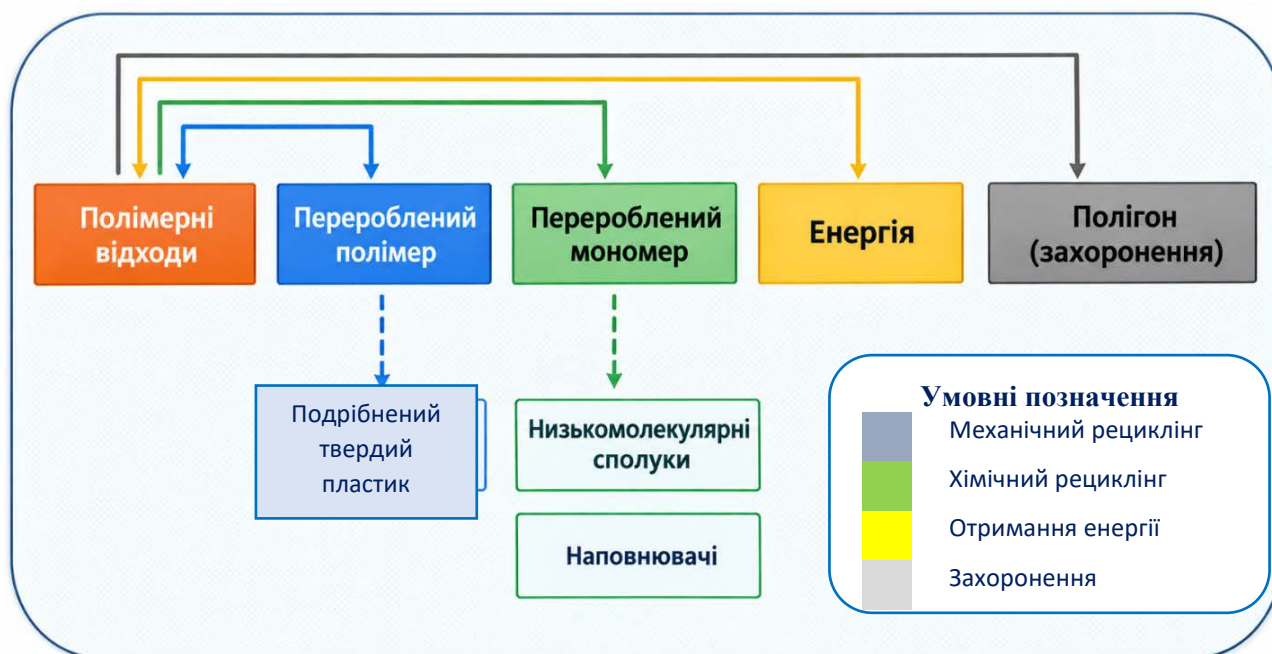
Ключові слова: полімерні відходи; механічний рециклінг; поліетилен; термомеханічна деструкція.

Вступ. Полімерні матеріали відіграють важливу роль у сучасній економіці, однак постійне зростання обсягів їх виробництва та споживання супроводжується накопиченням значних обсягів відходів. За даними Plastics Europe, у 2024 році світове виробництво пластмас досягло 430,9 млн тонн, продемонструвавши подальше зростання порівняно з 400,4 млн тонн у 2022 році [1]. При цьому майже 50% пластикових відходів потрапляє на звалища, 19% спалюється, 22% утилізується на неконтрольованих сміттєзвалищах, спалюється або потрапляє у відкрите середовище, і лише 9% зрештою переробляється [2]. Це свідчить про масштабність проблеми та необхідність переходу до більш циркулярної моделі використання полімерних матеріалів.

Особливе місце у структурі полімерних відходів посідають поліолефіни – поліетилен (PE) і поліпропілен (PP), які широко використовуються у виробництві пакування, товарів повсякденного попиту, будівельних матеріалів та інших виробів. За найновішими даними Plastics Europe, у 2024 р. у Європі було зібрано 32,7 млн т постспоживчих пластикових відходів. У їх структурі частка PP становила 18%, поліетилену високої густини (HDPE) – 15,5%, а поліетилену низької густини та лінійного поліетилену низької густини (LDPE/LLDPE) – 8,6%. Таким чином, основні поліолефіни (PP та різні типи PE) разом становили понад 40% зібраного постспоживчого пластикового потоку [3].

Зокрема, поліетилен є одним із найпоширеніших видів пластику у складі твердих побутових відходів, оскільки його використовують для виготовлення пакетів (як для комерційних цілей, так і для утилізації сміття), а також у виробництві численних видів упаковки для харчових продуктів [4]. Водночас значний ресурсний потенціал поліолефінових відходів поки що використовується недостатньо. У 2024 р. в Європі було механічно або іншим способом перероблено лише 29,6% зібраних пластикових відходів, тоді як 70,4% направлялося на спалювання або захоронення.

Законодавство європейських країн чітко визначає повторне використання та переробку полімерних відходів як основні пріоритети, надаючи їм перевагу над захороненням на полігонах [5]. У довгостроковій перспективі, очевидно, найбільш бажаним напрямом поводження з полімерними відходами була б біодеградація [6], хоча повна заміна сучасних пластмас на біорозкладні матеріали наразі неможлива. Що стосується переробки, яку часто розглядають як основний шлях зменшення впливу полімерної продукції на довкілля [7, 8], а також зниження енергетичних витрат [6], то існує декілька можливих напрямів (рис. 1).



Джерело: опрацьоване авторами за [11].

Рис. 1. Схематичне зображення варіантів рециклінгу

Механічний рециклінг є найбільш поширеним та економічно вигідним методом переробки полімерних відходів, оскільки дає змогу зберегти полімерну основу матеріалу та уникнути енергоємних процесів хімічної деструкції. Він охоплює такі основні етапи, як збирання, сортування, миття, подрібнення та подальше використання пластмасових відходів для виробництва нових виробів [9]. Цей метод особливо придатний для термопластів, зокрема PE, PP та поліетилентерефталату (PET). Водночас механічний рециклінг має певні обмеження, оскільки внаслідок багаторазових циклів переробки відбувається погіршення властивостей полімерів, зумовлене скороченням довжини полімерних ланцюгів, що призводить до зниження міцності та довговічності матеріалу [10]. Змішування різних марок і типів PE та PP, наявність сторонніх полімерів, наповнювачів, пігментів і органічних забруднень, а також термоокиснювальна та механохімічна деструкція під час повторної переробки можуть призводити до погіршення механічних, термічних і реологічних характеристик вторинного матеріалу. Крім того, наявність добавок, барвників і залишків харчових продуктів може ускладнювати процес переробки.

Особливо складною є проблема переробки змішаних потоків PE/PP. Через близькі фізичні характеристики та обмежену сумісність цих полімерів їх повне розділення є технологічно складним і економічно затратним. У результаті під час механічного рециклінгу можуть формуватися багатофазні структури з недостатньою міжфазною адгезією, що обмежує сферу застосування вторинної сировини.

Автори статті [11] пропонують використовувати термін «рециклінг матеріалів» на відміну від поширеного терміну «механічний рециклінг» з двох причин. По-перше, термін «механічний» не враховує можливості перебігу хімічних реакцій під час переробки, навіть якщо йдеться про один вид вторинного полімеру (наприклад, під час екструзії). Показовими прикладами є PP, для якого повторна переробка супроводжується деструкцією, та поліконденсаційні полімери (наприклад, нейлон), у яких під час переробки зазвичай відбувається розгалуження макромолекул [12].

Отже, сучасні дослідження механічного рециклінгу поліолефінів мають бути спрямовані не лише на максимальне вилучення полімерної сировини з відходів, а й на подолання технологічних бар'єрів, пов'язаних із неоднорідністю складу, забрудненням, деструкцією полімерів та несумісністю окремих компонентів.

Постановка завдання. Мета статті – систематизація сучасних підходів до механічного рециклінгу полімерних відходів, визначення основних чинників, що впливають на якість вторинної сировини, та узагальнення і вибір технологічних рішень, спрямованих на збереження і відновлення її експлуатаційних властивостей.

Результати дослідження. Механічна переробка залишається найпоширенішою промисловою практикою завдяки своїй простоті в експлуатації та відносно низькій вартості. Хімічна переробка розширює можливості поводження з полімерними відходами після завершення їх життєвого циклу, долаючи обмеження традиційних методів, таких як захоронення та спалювання. Вона передбачає хімічне або термохімічне перетворення полімерів, зокрема поліолефінів, у цінні продукти та вторинну хімічну сировину, яку можна повторно використовувати у виробничих процесах.

Незважаючи на значний прогрес, ці технології все ще стикаються зі значними проблемами, включаючи поступове погіршення властивостей матеріалів під час механічної переробки, непередбачуваний вплив на навколишнє середовище, такий як викид токсичних добавок під час біодеградації, та високі енергетичні та економічні витрати, що перешкоджають широкомасштабному застосуванню хімічної переробки [13, 14].

Механічно перероблені полімери широко застосовуються в різних галузях промисловості, зокрема для виробництва тари та контейнерів, у будівництві, автомобілебудуванні, текстильній промисловості, електроніці та інших сферах. Вторинні PE та PET використовують для виготовлення пляшок, контейнерів і пакетів. Компанії з виробництва напоїв, зокрема Coca-Cola та PepsiCo, використовують вторинний PET у виробництві пляшок з метою зменшення кількості пластикових відходів та досягнення цілей сталого розвитку. HDPE, PP особливо придатні для таких застосувань завдяки їхній стійкості до впливу факторів навколишнього середовища та високій міцності [15].

Першим етапом переробки матеріалів після споживання є сортування відходів за різними компонентами. Це зручно здійснювати на основі відмінностей у густині, а також із використанням спектроскопічних методів, зокрема FTIR- та раманівської спектроскопії [16]. І сортування, і характеристика регенованого полімеру є обов'язковими етапами процесу переробки: перше – оскільки переробка сумішей полімерів не забезпечує отримання продукції з задовільними властивостями, а друге – оскільки кінцевий споживач регенованого матеріалу має бути поінформований про фактичну якість придбаного ним продукту. Поряд зі спектроскопічною характеристикою для точного визначення фізичних властивостей полімерів часто необхідне застосування більш спеціалізованих методів. Наприклад, було запропоновано

новий метод гелі-проникної хроматографії (GPC) для визначення молекулярної маси регенованих полімерів [17].

Після сортування подальшим, часто більш точним, методом розділення різних полімерних матеріалів є використання селективних розчинників, як, наприклад, у випадку PC, PS та ABS [18]. Такі процеси часто забезпечують досить високу точність і дають змогу розділяти значну кількість різних полімерів. Зокрема, це стосується пакувальних матеріалів на основі LDPE та HDPE, PVC, PS і PET.

Якщо окремі компоненти можна розділити, то, загалом, змішування вторинного полімеру з первинним створює широкі можливості для регулювання властивостей матеріалу, що було продемонстровано для PE [19]. Це особливо необхідно у випадках, коли розділений і вторинно перероблений компонент недостатньо чистий для самостійного повторного використання залежно від передбачуваної сфери застосування.

У цьому контексті слід зазначити, що не існує загального правила для оцінювання придатності вторинного полімеру до певного застосування. У кожному конкретному випадку необхідно визначити вимоги, що висуваються до відповідного виробу, щоб оцінити можливість повторного використання полімеру без застосування додаткових етапів переробки. Застосування численних етапів розділення та очищення може поставити під сумнів економічну доцільність процесу, а також потенційно передбачати використання небезпечних хімічних речовин і нестійких з екологічної точки зору технологій.

Пакування з-під харчових продуктів (наприклад, PET [20] та поліолефіни [21]) потребує спеціального нормативного регулювання для повторного використання у тій самій сфері [22]. Відповідно до Регламенту (ЄС) 2025/40 щодо упаковки та відходів упаковки (PPWR), з 2030 року пластикова упаковка повинна містити визначену цим документом мінімальну частку постспоживчого вторинного пластику [23]. Для контактної упаковки, виготовленої з поліетилену та поліпропілену, на відміну від ПЕТ, встановлено мінімальний рівень вторинного пластику 10%, який з 2040 року зростає до 25%. Для іншої пластикової упаковки відповідні показники становлять 35 і 65%.

Ці вимоги стимулюють використання якісної вторинної полімерної сировини та водночас загострюють проблему її доступності, чистоти й стабільності властивостей. Це вимагає не лише нарощування потужностей із переробки, а й підвищення якості вторинної сировини, щоб гарантувати, що механічно перероблений полімер зможе функціонально замінити первинний полімер у різноманітних сферах застосування упаковки, де висуваються високі вимоги до матеріалу.

Миття є важливим етапом підготовки полімерних відходів до механічного рециклінгу, оскільки забезпечує видалення залишків харчових продуктів, ґрунту, пилу, масел, клеїв, етикеток та інших забруднень. Ефективність очищення безпосередньо впливає на якість вторинного полімеру та стабільність його подальшої переробки [15, 24, 25].

Для очищення полімерних відходів застосовують миття холодне та гаряче, миття з використанням лужних розчинів і поверхнево-активних речовин, а також механічне, зокрема фрикційне, очищення. Вибір технології залежить від типу полімеру, характеру та ступеня забруднення [24, 26]. Для відходів поліолефінів, зокрема PE та PP, особливого значення набувають оптимізація температури, тривалості миття та інтенсивності механічного впливу. При цьому надмірна інтенсивність миття може сприяти утворенню мікрочастинок пластику, що необхідно враховувати при проектуванні технологічних процесів [23, 27].

Регулювання властивостей вторинної сировини пов'язане з підвищенням її якості, оскільки це дозволяє охопити ширший спектр сфер кінцевого споживання [28]. Водночас сфери застосування, чутливі до контакту з продуктами харчування або появою сторонніх запахів, вимагають суттєвого вдосконалення процесів очищення вторинної сировини; при цьому ключовими показниками якості стають рівень залишкових забруднень та вміст летких органічних сполук [29]. Важливість етапу миття для очищення сировини є беззаперечною,

однак не існує єдиної думки щодо того, якою мірою гаряче миття сприяє підвищенню ефективності очищення, особливо з огляду на те, що ефект від покращеного миття може бути нівельовано на наступних етапах переробки [30–34]. Крім того, було виявлено, що притаманна сировині неоднорідність нівелює потенційні відмінності, зумовлені варіюванням параметрів промивання, що ускладнює оцінку ефективності гарячого промивання [30].

Насамкінець, заходи з підвищення якості вторинної сировини та експлуатаційних характеристик виробів повинні бути збалансовані з екологічною ефективністю. Додаткові етапи сортування та миття неминуче збільшують витрати енергії, хімічних речовин і води [34]. Хоча екологічна перевага традиційного механічного перероблення над використанням первинних пластмас є доведеним фактом [35, 36], для РЕ ще не було здійснено комплексної кількісної оцінки компромісів, пов'язаних із вдосконаленими методами механічного перероблення. Це порушує питання про те, чи залишаються такі інтенсифіковані технологічні етапи екологічно вигідними з урахуванням додаткових витрат ресурсів.

Основні проблеми, пов'язані з механічним рециклінгом. Під час рециклінгу як мономатеріальних, так і змішаних пластмас виникають різні проблеми. Основною з них є те, що полімери за певних умов піддаються деградації. До таких умов належать, зокрема, нагрівання, окиснення, вплив світла, іонізуючого випромінювання, гідроліз і механічне зсувне навантаження [37].

Під час механічного рециклінгу полімерів переважають два типи деградації: деградація, спричинена повторним переробленням (термомеханічна деградація), та деградація, що відбувається протягом терміну експлуатації полімеру [38]. Насамперед важливе значення має термомеханічна деградація полімерів під час повторного перероблення. Рециклінг як постіндустріальних відходів, так і відходів полімерних матеріалів після споживання супроводжується певним типом деградації, зумовленим одночасною дією температури та механічного зсуву. Коли під час перероблення в розплаві полімер піддається одночасному впливу температури та зсувного навантаження, у ньому розпочинаються різні процеси [39]. Найпоширенішими механізмами, що відбуваються у промислових полімерах, є деструкція (розрив) та розгалуження полімерних ланцюгів. Залежно від типу полімеру та таких чинників, як початкова молекулярна маса (M_w) і температура, може переважати один із цих конкуруючих радикальних механізмів.

Термомеханічна деградація, як правило, починається з гомолітичного розриву ковалентного зв'язку C–C у полімерному ланцюзі з утворенням вільних радикалів (рис. 2). Ці вільні радикали можуть вступати в низку хімічних реакцій, що призводить до розриву або розгалуження полімерних ланцюгів [39].

Розрив полімерних ланцюгів переважно відбувається в кінцевих або бічних групах, а також у основному полімерному ланцюзі, що призводить до зниження молекулярної маси полімеру і, відповідно, погіршення його властивостей. Розгалуження полімерних ланцюгів спричиняє зшивання та збільшення молекулярної маси. Типовим прикладом розриву ланцюгів є PP [40], тоді як деякі типи РЕ більш схильні до утворення розгалужень [41]. Обидві реакції призводять до виділення низькомолекулярних летких компонентів та зниження молекулярної маси полімеру внаслідок термомеханічної деградації протягом певного часу. Збільшення показника текучості розплаву є характерною ознакою зниження M_w . Зміна молекулярної маси суттєво впливає на реологічну та механічну поведінку полімерів. Окрім відносного подовження при розриві, усі механічні властивості зазнають змін залежно від зміни M_w . Загалом відносне видовження при розриві та ударна в'язкість належать до механічних параметрів, які найбільш швидко реагують на термомеханічну деградацію [42].

Крім змін механічних і реологічних властивостей, термомеханічна деградація впливає також на теплові властивості (температуру плавлення, кристалізацію тощо) та фізичні властивості (характеристики поверхні, колір тощо).

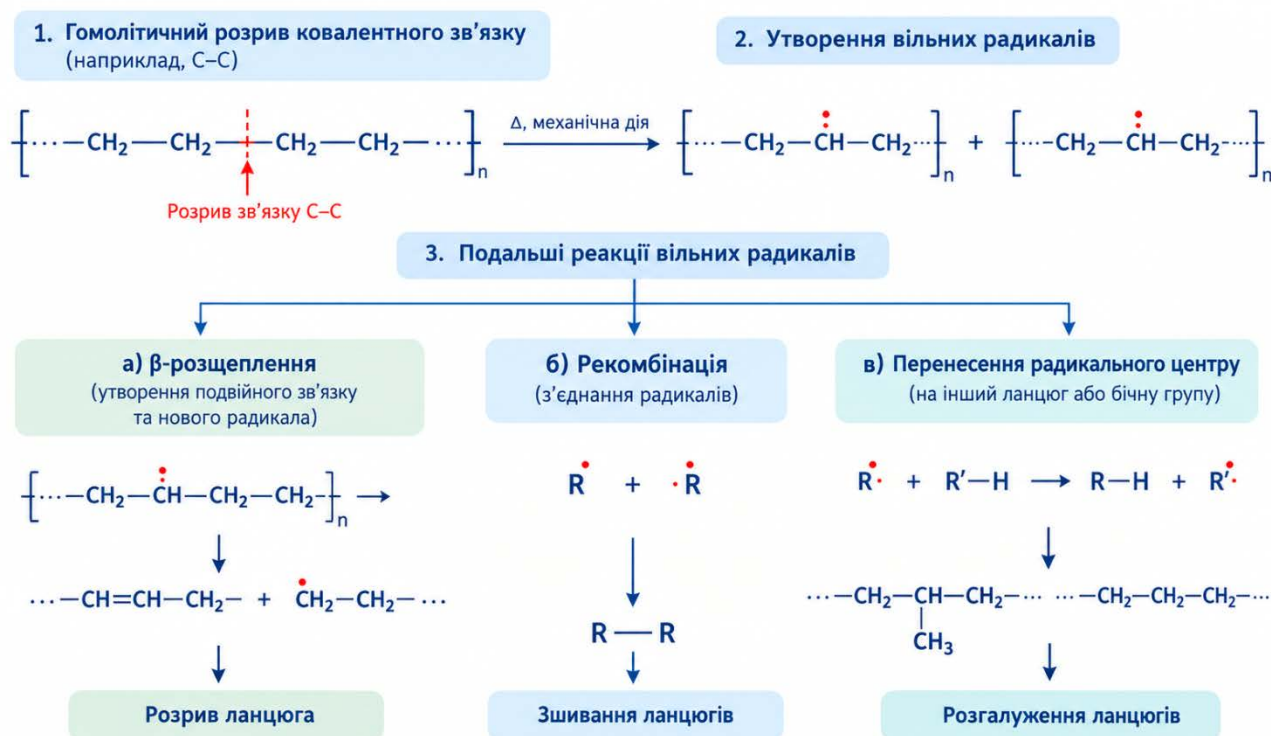


Рис. 2. Схема термомеханічної деградації полімерів

Негативні наслідки термомеханічної деградації можна компенсувати шляхом введення різних добавок. Існує широкий спектр добавок, призначених для підвищення придатності пластмас до рециклінгу. Зазвичай під час повторного перероблення повторно вводять термостабілізатори, оскільки значна їх частина витрачається протягом першого життєвого циклу та під час первинної переробки пластмаси [43]. Крім термостабілізаторів, можуть застосовуватися модифікатори ударної міцності, зшиваючі агенти, компатибілізатори, пігменти та наповнювачі [44].

Інноваційні підходи до механічного рециклінгу. Інноваційний розвиток механічного рециклінгу полімерних відходів спрямований на підвищення якості вторинної сировини, зменшення втрат матеріалу та розширення можливостей повторного використання полімерів у виробництві продукції з високою доданою вартістю. Сучасні дослідження зосереджені на вдосконаленні сортування, очищення, екструзії, стабілізації та модифікування вторинних полімерів, а також на підвищенні сумісності змішаних полімерних потоків [15, 34].

Одним із найбільш перспективних напрямів є *високоточне сортування полімерних відходів із використанням автоматизованих систем ідентифікації полімерів*, зокрема оптичних та спектроскопічних методів. Підвищення чистоти вихідної сировини є принципово важливим для отримання вторинного полімеру зі стабільними властивостями, особливо при переробленні відходів після споживання, які характеризуються значною варіабельністю складу.

Важливим напрямом є *вдосконалення технологій очищення та фільтрації розплаву*. Сучасні екструзійні системи можуть включати зони дегазації, сушіння та фільтрації розплаву. Вакуумна дегазація сприяє видаленню летких компонентів, вологи та інших домішок, тоді як фільтрація розплаву дає змогу видаляти тверді забруднення, гелеві частинки та інші нерозплавні компоненти. Це сприяє підвищенню однорідності, механічних та оптичних характеристик вторинного полімеру [15].

Перспективним є *рециклінг із контрольованою стабілізацією полімеру*. Під час повторної переробки полімери зазнають термомеханічної та окиснювальної деградації, що може супроводжуватися розривом полімерних ланцюгів, зміною молекулярної маси та

погіршенням механічних і реологічних властивостей. Для компенсації цих ефектів застосовують антиоксиданти, термостабілізатори, УФ-стабілізатори та інші функціональні добавки. Сучасна концепція *рестабілізації* (*restabilization*) розглядає цілеспрямоване відновлення стабільності вторинних полімерів як один із ключових способів підвищення їхньої якості та терміну подальшої експлуатації [15, 45].

Особливе значення має застосування компатибілізаторів для перероблення змішаних полімерних відходів. Різні полімери часто є термодинамічно несумісними, тому їх суміші характеризуються слабкою міжфазною адгезією та погіршеними механічними властивостями. Введення блок- або прищеплених співполімерів, реакційноздатних полімерів та інших компатибілізаторів дає змогу зменшити міжфазний натяг, стабілізувати морфологію суміші та покращити перенесення напружень між полімерними фазами [15, 46].

Окремий перспективний напрям становить *реакційна екструзія*, за якої під час перероблення розплаву одночасно відбувається цілеспрямована хімічна модифікація полімеру. Такий підхід може використовуватися для підвищення сумісності полімерних компонентів, зміни реологічних характеристик та компенсації негативних наслідків деградації.

Ще одним інноваційним напрямом є *функціональне модифікування вторинних полімерів*. Вторинна сировина може використовуватися як матриця для створення полімерних композитів із заданими властивостями шляхом введення наповнювачів, волокон, наноматеріалів та функціональних добавок. Для змішаних постспоживчих полімерних відходів досліджуються, зокрема, співполімерні компатибілізатори, Janus-наночастинки, мікрофібрилізація та твердофазне подрібнення [47].

Важливим є також *багаторазовий рециклінг із контролем зміни властивостей полімеру*. Після кожного циклу перероблення доцільно контролювати молекулярну масу, показник текучості розплаву, механічні та термічні характеристики. Наприклад, для поліпропілену високої ударної міцності було показано погіршення механічних характеристик уже після першого циклу рециклінгу, що підкреслює необхідність контролю кількості повторних циклів та оптимізації складу вторинного матеріалу [36].

Перспективним напрямом є *цифровізація процесу механічного рециклінгу* – інтеграція даних про склад і якість відходів, параметри перероблення та характеристики отриманого рециклату. Це створює передумови для адаптивного керування технологічними режимами та прогнозування якості вторинного матеріалу [48].

Висновки. Встановлено, що якість вторинного полімеру визначається складом і ступенем забруднення відходів, ефективністю їх сортування та очищення, а також параметрами повторної переробки. Показано, що термомеханічна деградація супроводжується розривом або розгалуженням полімерних ланцюгів, зміною молекулярної маси та погіршенням механічних і реологічних властивостей. Систематизовано сучасні підходи до підвищення якості рециклатів, де механічний рециклінг поступово переходить від традиційної схеми «подрібнення → плавлення → гранулювання» до інтегрованої технологічної системи, яка передбачає високоточне сортування, вдосконалене очищення та фільтрацію розплаву, рестабілізацію, компатибілізацію, реакційну екструзію, функціональне модифікування та цифровізацію процесів. Такий підхід дозволяє розглядати вторинний полімер не просто як відходи, а як вторинну сировину із заданими характеристиками, що відповідає принципам циркулярної економіки.

References

1. Plastics Europe (2025). Plastics – the Fast Facts 2025. URL: https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2025/?utm_source=chatgpt.com.

Література

1. Plastics – the Fast Facts 2025. Plastics Europe, 2025. URL: https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2025/?utm_source=chatgpt.com.

2. Lee, J. E., Lee, D., Lee, J., & Park, Y.-K. (2025). Current methods for plastic waste recycling: Challenges and opportunities. *Chemosphere*, 370, 143978. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.143978>.
3. Plastics Europe (2024). The Circular Economy for Plastics – A European Analysis 2024. URL: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/the-circular-economy-for-plastics-a-european-analysis-2024/>.
4. Calero, M., Martín-Lara, M. A., Godoy, V., Quesada, L., Martínez, D., Peula, F., & Soto, J. M. (2018). Characterization of plastic materials present in municipal solid waste: preliminary study for their mechanical recycling. *Detritus*, 4, 104–112. DOI: <https://doi.org/10.31025/2611-4135/2018.13732>.
5. Flizikowski, J., Kruszelnicka, W., & Macko, M. (2021). The Development of Efficient Contaminated Polymer Materials Shredding in Recycling Processes. *Polymers*, 13, 713. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13050713>.
6. Huang, S. J. (1995). Polymer waste management–Biodegradation, incineration, and recycling. *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry*, 32, 593–597.
7. Hu, H. L., Chen, Y. A., You, F., Yao, J. L., Yang, H., Jiang, X. L., & Xia, B. Y. (2023). Recycling and Upgrading Utilization of Polymer Plastics. *Chinese Journal of Chemistry*, 41, 469–480.
8. Somers, M. J., Alfaro, J. F., & Lewis, G. M. (2021). Feasibility of superabsorbent polymer recycling and reuse in disposable absorbent hygiene products. *Journal of Cleaner Production*, 313, 127686.
9. Mwanza, B. G. (2021). Introduction to Recycling. In: *Recent Developments in Plastic Recycling* (pp. 1–13). Ed. by J. Parameswaranpillai, S. M. Rangappa, A. G. Rajkumar, S. Siengchin. Cham: Springer.
10. Lee, A., & Liew, M. S. (2021). Tertiary Recycling of Plastics Waste: An Analysis of Feedstock, Chemical and Biological Degradation Methods. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 23 (1), 32–43.
11. van den Tempel, P., & Picchioni, F. (2025). Polymer Recycling: A Comprehensive Overview and Future Outlook. *Recycling*, 10, 1. DOI: <https://doi.org/10.3390/recycling10010001>.
12. Bonardi, A., Cilloni, R., Paganuzzi, V., Grizzuti, N. (2003). Effects of degree of recycling on the rheology and processability of thermoplastic polymers. *Journal of Polymer Engineering*, 23, 79–94.
13. Wang, Z., Fang, E., Chen, L., Fan, Z., & Song, S. (2026). Recent developments in recycling technologies for polymeric plastics. *Polymer Chemistry*, 2026.
2. Lee J. E., Lee D., Lee J., Park Y.-K. Current methods for plastic waste recycling: Challenges and opportunities. *Chemosphere*. 2025. Vol. 370. Art. 143978. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.143978>.
3. The Circular Economy for Plastics – A European Analysis 2024. Plastics Europe, 2024. URL: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/the-circular-economy-for-plastics-a-european-analysis-2024/>.
4. Calero M., Martín-Lara M. A., Godoy V., Quesada L., Martínez D., Peula F., Soto J. M. Characterization of plastic materials present in municipal solid waste: preliminary study for their mechanical recycling. *Detritus*. 2018. Vol. 4. P. 104–112. DOI: <https://doi.org/10.31025/2611-4135/2018.13732>.
5. Flizikowski J., Kruszelnicka W., Macko M. The Development of Efficient Contaminated Polymer Materials Shredding in Recycling Processes. *Polymers*. 2021. Vol. 13. Art. 713. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13050713>.
6. Huang S. J. Polymer waste management–Biodegradation, incineration, and recycling. *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry*. 1995. Vol. 32. P. 593–597.
7. Hu H. L., Chen Y. A., You F., Yao J. L., Yang H., Jiang X. L., Xia B. Y. Recycling and Upgrading Utilization of Polymer Plastics. *Chinese Journal of Chemistry*. 2023. Vol. 41. P. 469–480.
8. Somers M. J., Alfaro J. F., Lewis G. M. Feasibility of superabsorbent polymer recycling and reuse in disposable absorbent hygiene products. *Journal of Cleaner Production*. 2021. Vol. 313. Art. 127686.
9. Mwanza B. G. Introduction to Recycling. *Recent Developments in Plastic Recycling*. Ed. by J. Parameswaranpillai, S. M. Rangappa, A. G. Rajkumar, S. Siengchin. Cham: Springer, 2021. P. 1–13.
10. Lee A., Liew M. S. Tertiary Recycling of Plastics Waste: An Analysis of Feedstock, Chemical and Biological Degradation Methods. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2021. Vol. 23, No. 1. P. 32–43.
11. van den Tempel P., Picchioni F. Polymer Recycling: A Comprehensive Overview and Future Outlook. *Recycling*. 2025. Vol. 10. Art. 1. DOI: <https://doi.org/10.3390/recycling10010001>.
12. Bonardi A., Cilloni R., Paganuzzi V., Grizzuti N. Effects of degree of recycling on the rheology and processability of thermoplastic polymers. *Journal of Polymer Engineering*. 2003. Vol. 23. P. 79–94.
13. Wang Z., Fang E., Chen L., Fan Z., Song S. Recent developments in recycling technologies for polymeric plastics. *Polymer Chemistry*. 2026.

- Chemistry, 17 (6), 601–632. DOI: <https://doi.org/10.1039/D5PY01031D>.
14. Singh, V., & Singh, B. (2024). Recent trends of reuse and recycling of plastic polymers and composite materials: a review. *Green Materials*, (2024), 1–17. DOI: <https://doi.org/10.1680/jgrma.24.00164>.
15. Schyns, Z. O., & Shaver, M. P. (2021). Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review. *Macromolecular Rapid Communications*, 42 (3), 2000415.
16. Florestan, J., Lachambre, A., Mermilliod, N., Boulou, J., & Marfisi, C. (1994). Recycling of plastics–Automatic identification of polymers by spectroscopic methods. *Resources, Conservation and Recycling*, 10, 67–74.
17. Boborodea, A., O'Donohue, S., & Brookes, A. (2021). A new GPC/TREF/LinELSD instrument to determine the molecular weight distribution and chemical composition: Application to recycled polymers. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 26, 721–734. DOI: <https://doi.org/10.1080/1023666X.2021.1971836>.
18. Achilias, D., Antonakou, E., Koutsokosta, E., & Lappas, A. (2009). Chemical Recycling of Polymers from Waste Electric and Electronic Equipment. *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 212–221.
19. Cecon, V. S., Da Silva, P. F., Vorst, K. L., & Curtzwiler, G. W. (2021). The effect of post-consumer recycled polyethylene (PCRPE) on the properties of polyethylene blends of different densities. *Polymer Degradation and Stability*, 190, 109627.
20. Begley, T. H., & Hollifield, H. C. (1995). Food packaging made from recycled polymers–Functional barrier considerations. In: *Plastics, Rubber, and Paper Recycling: A Pragmatic Approach* (pp. 445–457). Ed. by C. P. Rader, S. D. Baldwin, D. D. Cornell, G. D. Sadler, R. F. Stockel. Washington, DC: American Chemical Society.
21. Cecon, V. S., Da Silva, P. F., Curtzwiler, G. W., & Vorst, K. L. (2021). The challenges in recycling post-consumer polyolefins for food contact applications: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 167, 105422.
22. Sadler, G. D. (1995). Recycling of polymers for food use: A current perspective. In: *Plastics, Rubber, and Paper Recycling: A Pragmatic Approach* (pp. 380–388). Ed. by C. P. Rader, S. D. Baldwin, D. D. Cornell, G. D. Sadler, R. F. Stockel. Washington, DC: American Chemical Society.
23. Mager, M., Zeilerbauer, L., Felgel-Farnholz, A. et al. (2026). Advancing mechanical recycling of polypropylene: lessons from sorting, washing, and life cycle assessment. *Waste Management*, 212, 115356. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2026.115356>.
- Vol. 17, No. 6. P. 601–632. DOI: <https://doi.org/10.1039/D5PY01031D>.
14. Singh V., Singh B. Recent trends of reuse and recycling of plastic polymers and composite materials: a review. *Green Materials*. 2024. P. 1–17. DOI: <https://doi.org/10.1680/jgrma.24.00164>.
15. Schyns Z. O., Shaver M. P. Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review. *Macromolecular Rapid Communications*. 2021. Vol. 42, No. 3. Art. 2000415.
16. Florestan J., Lachambre A., Mermilliod N., Boulou J., Marfisi C. Recycling of plastics–Automatic identification of polymers by spectroscopic methods. *Resources, Conservation and Recycling*. 1994. Vol. 10. P. 67–74.
17. Boborodea A., O'Donohue S., Brookes A. A new GPC/TREF/LinELSD instrument to determine the molecular weight distribution and chemical composition: Application to recycled polymers. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. 2021. Vol. 26. P. 721–734. DOI: <https://doi.org/10.1080/1023666X.2021.1971836>.
18. Achilias D., Antonakou E., Koutsokosta E., Lappas A. Chemical Recycling of Polymers from Waste Electric and Electronic Equipment. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009. Vol. 114. P. 212–221.
19. Cecon V. S., Da Silva P. F., Vorst K. L., Curtzwiler G. W. The effect of post-consumer recycled polyethylene (PCRPE) on the properties of polyethylene blends of different densities. *Polymer Degradation and Stability*. 2021. Vol. 190. Art. 109627.
20. Begley T. H., Hollifield H. C. Food packaging made from recycled polymers–Functional barrier considerations. *Plastics, Rubber, and Paper Recycling: A Pragmatic Approach*. Ed. by C. P. Rader, S. D. Baldwin, D. D. Cornell, G. D. Sadler, R. F. Stockel. Washington, DC: American Chemical Society, 1995. P. 445–457.
21. Cecon V. S., Da Silva P. F., Curtzwiler G. W., Vorst K. L. The challenges in recycling post-consumer polyolefins for food contact applications: A review. *Resources, Conservation and Recycling*. 2021. Vol. 167. Art. 105422.
22. Sadler G. D. Recycling of polymers for food use: A current perspective. *Plastics, Rubber, and Paper Recycling: A Pragmatic Approach*. Ed. by C. P. Rader, S. D. Baldwin, D. D. Cornell, G. D. Sadler, R. F. Stockel. Washington, DC: American Chemical Society, 1995. P. 380–388.
23. Mager M., Zeilerbauer L., Felgel-Farnholz A. et al. Advancing mechanical recycling of polypropylene: lessons from sorting, washing, and life cycle assessment. *Waste Management*. 2026. Vol. 212. Art. 115356. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2026.115356>.

24. Chappell, B., Pramanik, A., & Basak, A. K. et al. (2022). Processing household plastics for recycling – A review. *Cleaner Materials*, 6, 100158. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100158>.
25. Pichat, A. et al. (2023). Mechanical Recycling of Thermoplastics: A Review of Key Issues. *Waste*, 1 (4), 860–883. DOI: <https://doi.org/10.3390/waste1040050>.
26. Soto, J. M., Martín-Lara, M. A., Blázquez, G., Godoy, V., Quesada, L., & Calero, M. (2020). Novel pre-treatment of dirty post-consumer polyethylene film for its mechanical recycling. *Process Safety and Environmental Protection*, 139, 315–324. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.04.044>.
27. Süß, M., & Fischer, J. (2023). Microplastic occurrence during the pre-treatment of polypropylene in a simulated washing process for mechanical recycling. *Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly*, (2023). DOI: <https://doi.org/10.1007/s00706-023-03135-7>.
28. Tonini, D., Albizzati, P. F., Caro, D., De Meester, S., Garbarino, E., & Blengini, G. A. (2022). Quality of recycling: Urgent and undefined. *Waste Management*, 146, 11–19. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.04.037>.
29. Strangl, M., Lok, B., Breunig, P., Ortner, E., & Buettner, A. (2021). The challenge of deodorizing post-consumer polypropylene packaging: Screening of the effect of washing, color-sorting and heat exposure. *Resources, Conservation and Recycling*, 164, 105143. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105143>.
30. Bichler, L. P., Pinter, E., Jones, M. P., Koch, T., Krempel, N., & Archodoulaki, V.-M. (2024). Impacts of washing and deodorization treatment on packaging-sourced post-consumer polypropylene. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 26 (6), 3824–3837. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10163-024-02085-4>.
31. Boz Noyan, E. C., & Boldizar, A. (2024). A comparison between laboratory-scale and large-scale high-intensity washing of flexible polyethylene packaging waste. *Polymer Engineering & Science*, 64 (4), 1877–1886. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.26674>.
32. Langwieser, J., Czaker, S., & Fischer, J. (2025). Investigation of Pretreatment and Melt Filtration in Mechanical Recycling of Polyethylene Film Waste Streams. *Journal of Applied Polymer Science*, (2025), e57463. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.57463>.
33. Luijsterburg, B. J. (2015). Mechanical recycling of plastic packaging waste: Doctoral dissertation, Technische Universiteit Eindhoven. DOI: <https://doi.org/10.6100/IR783771>.
24. Chappell B., Pramanik A., Basak A. K. et al. Processing household plastics for recycling – A review. *Cleaner Materials*. 2022. Vol. 6. Art. 100158. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100158>.
25. Pichat A. et al. Mechanical Recycling of Thermoplastics: A Review of Key Issues. *Waste*. 2023. Vol. 1, No. 4. P. 860–883. DOI: <https://doi.org/10.3390/waste1040050>.
26. Soto J. M., Martín-Lara M. A., Blázquez G., Godoy V., Quesada L., Calero M. Novel pre-treatment of dirty post-consumer polyethylene film for its mechanical recycling. *Process Safety and Environmental Protection*. 2020. Vol. 139. P. 315–324. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.04.044>.
27. Süß M., Fischer J. Microplastic occurrence during the pre-treatment of polypropylene in a simulated washing process for mechanical recycling. *Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly*. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00706-023-03135-7>.
28. Tonini D., Albizzati P. F., Caro D., De Meester S., Garbarino E., Blengini G. A. Quality of recycling: Urgent and undefined. *Waste Management*. 2022. Vol. 146. P. 11–19. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.04.037>.
29. Strangl M., Lok B., Breunig P., Ortner E., Buettner A. The challenge of deodorizing post-consumer polypropylene packaging: Screening of the effect of washing, color-sorting and heat exposure. *Resources, Conservation and Recycling*. 2021. Vol. 164. Art. 105143. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105143>.
30. Bichler L. P., Pinter E., Jones M. P., Koch T., Krempel N., Archodoulaki V.-M. Impacts of washing and deodorization treatment on packaging-sourced post-consumer polypropylene. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2024. Vol. 26, No. 6. P. 3824–3837. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10163-024-02085-4>.
31. Boz Noyan E. C., Boldizar A. A comparison between laboratory-scale and large-scale high-intensity washing of flexible polyethylene packaging waste. *Polymer Engineering & Science*. 2024. Vol. 64, No. 4. P. 1877–1886. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.26674>.
32. Langwieser J., Czaker S., Fischer J. Investigation of Pretreatment and Melt Filtration in Mechanical Recycling of Polyethylene Film Waste Streams. *Journal of Applied Polymer Science*. 2025. Art. e57463. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.57463>.
33. Luijsterburg B. J. Mechanical recycling of plastic packaging waste: PhD thesis. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2015. DOI: <https://doi.org/10.6100/IR783771>.

34. Van Camp, N., Lase, I. S., De Meester, S., Hoozée, S., & Ragaert, K. (2024). Exposing the pitfalls of plastics mechanical recycling through cost calculation. *Waste Management*, 189, 300–313. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2024.08.017>.
35. Civancik-Uslu, D., Nhu, T. T., Van Gorp, B., Kresovic, U., Larrain, M., Billen, P., Ragaert, K., De Meester, S., Dewulf, J., & Huysveld, S. (2021). Moving from linear to circular household plastic packaging in Belgium: Prospective life cycle assessment of mechanical and thermochemical recycling. *Resources, Conservation and Recycling*, 171, 105633.
36. Kozderka, M., Rose, B., Kočí, V., Caillaud, E., & Bahlouli, N. (2016). High impact polypropylene (HIPP) recycling – Mechanical resistance and Lifecycle Assessment (LCA) case study with improved efficiency by preliminary sensitivity analysis. *Journal of Cleaner Production*, 137, 1004–1017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.217>.
37. Ravve, A. (2000). Principles of Polymer Chemistry. Kluwer Academic/Plenum Publishers.
38. La Mantia, F. P. (1996). Recycling of PVC and Mixed Plastic Waste. ChemTec Publishing.
39. Beyler, C. L., & Hirschler, M. M. (2002). Thermal decomposition of polymers. In *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering* (2nd ed., pp. 110–131).
40. González-González, V. A., Neira-Velázquez, G., & Angulo-Sánchez, J. L. (1998). Polypropylene chain scissions and molecular weight changes in multiple extrusion. *Polymer Degradation and Stability*, 60, 33–42.
41. Pinheiro, L. A., Chinelatto, M. A., & Canevarolo, S. V. (2004). The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 86, 445–453.
42. La Mantia, F. P., & Vinci, M. (1994). Recycling poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 45, 121–125.
43. Ulutan, S. (2003). Influence of additional thermal stabilizers on the reprocessing of postconsumer poly(vinyl chloride) bottles. *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 3994–3999.
44. Murphy, J. (2001). Other types of additive: Additives for recycling. In *Additives for Plastics Handbook* (2nd ed., pp. 237–244). Elsevier Science.
45. Pfaendner, R. (2022). Restabilization – 30 years of research for quality improvement of recycled plastics review. *Polymer Degradation and Stability*, 203, 110082. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.110082>.
46. Ragaert, K., Delva, L., & Van Geem, K. (2017). Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*, 69, 24–58.
34. Van Camp N., Lase I. S., De Meester S., Hoozée S., Ragaert K. Exposing the pitfalls of plastics mechanical recycling through cost calculation. *Waste Management*. 2024. Vol. 189. P. 300–313. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2024.08.017>.
35. Civancik-Uslu D., Nhu T. T., Van Gorp B., Kresovic U., Larrain M., Billen P., Ragaert K., De Meester S., Dewulf J., Huysveld S. Moving from linear to circular household plastic packaging in Belgium: Prospective life cycle assessment of mechanical and thermochemical recycling. *Resources, Conservation and Recycling*. 2021. Vol. 171. Art. 105633.
36. Kozderka M., Rose B., Kočí V., Caillaud E., Bahlouli N. High impact polypropylene (HIPP) recycling – Mechanical resistance and Lifecycle Assessment (LCA) case study with improved efficiency by preliminary sensitivity analysis. *Journal of Cleaner Production*. 2016. Vol. 137. P. 1004–1017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.217>.
37. Ravve A. Principles of Polymer Chemistry. Boston: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000.
38. La Mantia F. P. Recycling of PVC and Mixed Plastic Waste. Toronto : ChemTec Publishing, 1996.
39. Beyler C. L., Hirschler M. M. Thermal decomposition of polymers. *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. 2nd ed. 2002. P. 110–131.
40. González-González V. A., Neira-Velázquez G., Angulo-Sánchez J. L. Polypropylene chain scissions and molecular weight changes in multiple extrusion. *Polymer Degradation and Stability*. 1998. Vol. 60. P. 33–42.
41. Pinheiro L. A., Chinelatto M. A., Canevarolo S. V. The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation. *Polymer Degradation and Stability*. 2004. Vol. 86. P. 445–453.
42. La Mantia F. P., Vinci M. Recycling poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*. 1994. Vol. 45. P. 121–125.
43. Ulutan S. Influence of additional thermal stabilizers on the reprocessing of postconsumer poly(vinyl chloride) bottles. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003. Vol. 90. P. 3994–3999.
44. Murphy J. Other Types of Additive: Additives for Recycling. *Additives for Plastics Handbook*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2001. P. 237–244.
45. Pfaendner R. Restabilization – 30 years of research for quality improvement of recycled plastics review. *Polymer Degradation and Stability*. 2022. Vol. 203. Art. 110082. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.110082>.
46. Ragaert K., Delva L., Van Geem K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*. 2017. Vol. 69. P. 24–58.

47. Logan, H., Astrup, T. F., & Damgaard, A. (2024). Additive inclusion in plastic life cycle assessments part I: Review of mechanical recycling studies. *Journal of Industrial Ecology*, (2024). DOI: <https://doi.org/10.1111/jiec.13542>.
48. Muzata, T. S., Matuana, L. M., & Rabnawaz, M. (2024). Challenges in the mechanical recycling and upcycling of mixed postconsumer recovered plastics (PCR): A review. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 8, 100407. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2024.100407>.
47. Logan H., Astrup T. F., Damgaard A. Additive inclusion in plastic life cycle assessments part I: Review of mechanical recycling studies. *Journal of Industrial Ecology*. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1111/jiec.13542>.
48. Muzata T. S., Matuana L. M., Rabnawaz M. Challenges in the mechanical recycling and upcycling of mixed postconsumer recovered plastics (PCR): A review. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*. 2024. Vol. 8. Art. 100407. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2024.100407>.

LOZOVYI OLEH

PhD Student, Department of Chemical Technologies
and Resource Saving,
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine,
<https://orcid.org/0009-0001-2228-9058>
E-mail: o.lozovoy@biosphere-corp.com

PLAVAN VIKTORIIA

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Head of Department of Chemical
Technologies and Resource Saving,
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0001-9559-8962>
Scopus Author ID: 6603130130
ResearcherID: I-5852-2015
E-mail: plavan.vp@knutd.edu.ua

Oleh LOZOVYI, Viktoriia PLAVAN

Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

**CURRENT TRENDS AND INNOVATIVE APPROACHES IN POLYMER WASTE
RECYCLING TECHNOLOGIES**

Purpose. To systematize current approaches to the mechanical recycling of polymer waste, identify the main factors affecting the quality of secondary raw materials, and summarize technological solutions aimed at preserving and restoring their functional properties.

Methodology. An analytical review of scientific publications on the identification, sorting, cleaning, separation, mechanical processing, and stabilization of polymer waste was conducted. Current understanding of the mechanisms of thermomechanical degradation and methods for controlling the molecular weight, rheological, mechanical, and thermal characteristics of recycled polymers was summarized.

Findings. It was established that the quality of recycled polymers is determined by the composition and degree of contamination of the waste, the efficiency of sorting and cleaning, as well as the parameters of reprocessing. Thermomechanical degradation may involve polymer chain scission or branching, changes in molecular weight, and deterioration of mechanical and rheological properties. Current approaches to improving the quality of recycled polymers were systematized, including high-precision sorting, advanced cleaning and melt filtration, restabilization, compatibilization, reactive extrusion, functional modification, and process digitalization.

Originality. A systematic view of mechanical recycling as a set of interconnected technological operations that sequentially determine the quality of secondary polymer raw materials was developed. Approaches to controlling degradation processes and restoring the properties of recycled polymers were summarized, and an integrated sequence of their preparation and processing was proposed: identification, sorting, cleaning, stabilization, modification, extrusion, filtration, and quality control.

Practical value. The results can be used to select and optimize mechanical recycling technologies for polyolefins and other polymers, improve cleaning and stabilization processes, control the quality of secondary raw materials, and expand their potential for further applications. The proposed systematic approach contributes to reducing material and resource losses and improving the efficiency of secondary polymer utilization in accordance with the principles of the circular economy.

Keywords: polymer waste; mechanical recycling; polyethylene; thermomechanical degradation.

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2026.4.7>

Received: 11.09.2026
Revised: 28.09.2026
Accepted: 30.09.2026
Published: 05.10.2026

Юрій ІЛЛЯШЕНКО¹, Валерій ЄФІМЕНКО²

¹ Національний університет «Київський авіаційний інститут», Україна

² Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ, Україна

УДК 621.436

МОДИФІКАЦІЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОСЛИННИХ МОТОРНИХ ОЛИВ

Мета. Метою дослідження є оцінювання впливу хімічної модифікації ріпакової олії на її експлуатаційні властивості та визначення перспектив використання як відновлюваного компонента мастильних матеріалів для малих двотактних двигунів.

Методика. Досліджено рафіновану ріпакову олію та її 2-етилгексилловий естер, отриманий у двостадійному процесі перетворення тригліцеридів. Кінематичну в'язкість визначали капілярним методом за ISO 3104:2023 при 40 і 100 °С із використанням віскозиметра ВПЖ-2 з капіляром 1,31 мм та термостата КВ-002. Біорозкладність оцінювали за виділенням CO₂ у водному аеробному середовищі. Еталоном слугувала мінеральна олива MOTUL 100 2T. Оцінювання проводили у порівняльних умовах для вихідної та модифікованої оливи, що дало змогу встановити вплив етерифікації на основні характеристики матеріалу та визначити зміни його експлуатаційного потенціалу для подальшого обґрунтування можливості застосування у двигунах.

Результати. Після модифікації в'язкість знизилася на 82,9% при 40 °С та на 73,2% при 100 °С. Індекс в'язкості зріс із 216 до 224, а температура застигання знизилася з -12 до -31,3 °С. Порівняно з MOTUL 100 2T естер характеризується вищим індексом в'язкості та нижчою температурою застигання. Отримані результати свідчать, що хімічна модифікація суттєво знижує в'язкість ріпакової олії та покращує її плинність за низьких температур.

Наукова новизна. Встановлено, що перетворення ріпакової олії на 2-етилгексилловий естер дає змогу одночасно знизити в'язкість та суттєво покращити низькотемпературну плинність за збереження високого індексу в'язкості.

Практична значимість. Отриманий естер є перспективним відновлюваним компонентом мастильних матеріалів для малих двотактних двигунів. Для підтвердження придатності необхідні подальші трибологічні та моторні випробування.

Ключові слова: екологія; рослинна олива; біомасило; переетерифікація; епоксидування; показники якості оливи; індекс в'язкості; біорозкладність; трибологія; присадки.

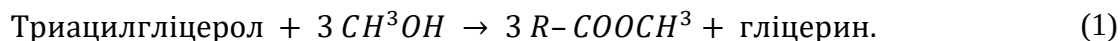
Вступ. Використання відновлюваної сировини для змащувальних матеріалів та палива стає дедалі важливішим, оскільки традиційні нафтопродукти пов'язані з виснаженням ресурсів та забрудненням навколишнього середовища [1–3]. Невеликі двотактні двигуни, що використовуються в мотоциклах, мопедах, тримерах, бензопилах та обладнанні для активного відпочинку, потребують змащувальних матеріалів, які можуть змішуватися з паливом, утворювати стабільну змащувальну плівку та підтримувати прийнятну в'язкість у широкому діапазоні температур [4].

Досліджено [5] що, ріпакова олія є привабливою відновлюваною сировиною, оскільки її склад жирних кислот забезпечує хороші змащувальні властивості та високий індекс в'язкості. Водночас, безпосереднє використання рослинної оливи в системі змащення двотактних двигунів обмежене її високою в'язкістю, чутливістю до окиснення та низькою текучістю за низьких температур. З цієї причини хімічне перетворення тригліцеридів вважається практичним способом отримання більш підходящої оливи на основі біологічних матеріалів [5–8].

Під час виробництва біодизелю тригліцериди перетворюються на метилові естери жирних кислот (FAME). Той самий перший етап перетворення може бути використаний як проміжний етап для виробництва змащувальних естерів, але кінцевий продукт та його застосування відрізняються. FAME в основному викорис товується як компонент палива, тоді

як естери вищих спиртів та поліольні естери можуть використовуватися як базові рідини для олив [9–11].

Як відомо [12], ріпакова олія складається переважно з тригліцеридів. На першому етапі перетворення тригліцерид реагує з метанолом та утворює метилові естери жирних кислот і гліцерин, що наведено у формулі 1 [12].



Ця реакція називається трансестерифікацією. У разі використання метанолу продуктами реакції є метилові естери жирних кислот (FAME), які є основними хімічними компонентами традиційного біодизельного палива. Зменшення розміру молекул порівняно з вихідними тригліцеридами зумовлює істотне зниження кінематичної в'язкості [9–13].

Для одержання естерної основи змащувального матеріалу метилові естери можуть на наступній стадії реагувати з 2-етилгексаною [12]. Загальна схема реакції другої стадії наведена у формулі 2.



У результаті цієї хімічної трансформації гліцериновий фрагмент вихідного тригліцериду видаляється та заміщується окремими 2-етилгексиловими естерами жирних кислот. Розгалужена структура спиртового фрагмента знижує схильність молекул до кристалізації за низьких температур. Унаслідок цього [10–14] модифікований естер може характеризуватися нижчою температурою застигання та більш прийнятними характеристиками в'язкості для використання як основи змащувальних матеріалів.

Постановка завдання. Метою цього дослідження є порівняння основних показників якості необробленої ріпакової олії та хімічно модифікованого естеру ріпакової олії, а також оцінка їхньої придатності як відновлюваних компонентів змащувальних матеріалів для малих двотактних двигунів. Порівняння зосереджено на кінематичній в'язкості, індексі в'язкості, температурі застигання, термічній стабільності та біорозкладності. Як еталон використовується мінеральна двотактова олива MOTUL 100 2T.

Результати дослідження. У дослідженні для порівняння індексу в'язкості використано рафіновану ріпакову, касторову та соняшникову олії. Для мінерального еталона було обрано MOTUL 100 2T, оскільки це мінеральна олива, призначена для двотактних мотоциклів та мопедів з малим об'ємом двигуна. Олива MOTUL 100 2T відповідає вимогам API TC/JASO FB. Для основного порівняння розглядалися ріпакова олія та її 2-етилгексиловий естер. 2-етилгексиловий естер це – трансестерифікований естер, отриманий з ріпаку, з покращеними низькотемпературними властивостями та високим індексом в'язкості.

Кінематичну в'язкість визначали за температур 40 і 100 °C відповідно до ISO 3104:2023. Вимірювання проводили методом капілярної віскозиметрії із застосуванням скляного капілярного віскозиметра типу ВПЖ-2 з діаметром капіляра 1,31 мм, розміщеного в термостаті KB-002. Після досягнення заданої температури вимірювали час витікання певного об'єму зразка через капіляр. Кінематичну в'язкість обчислювали за формулою 3:

$$\nu = C \times t, \quad (3)$$

де ν – кінематична в'язкість, мм²/с;

C – калібрувальна стала віскозиметра, мм²/с²;

t – час витікання, с.

Індекс в'язкості визначали за результатами вимірювання кінематичної в'язкості за 40 і 100 °C відповідно до ISO 2909:2002. Якщо отриманий індекс в'язкості не перевищував 100, розрахунок виконували за формулою 4:

$$VI = \frac{L-U}{L-H} \times 100, \quad (4)$$

де U – кінематична в'язкість досліджуваного зразка за 40 °С;

L і H – табличні значення кінематичної в'язкості за 40 °С для еталонних олив з індексами в'язкості 0 і 100 відповідно, що мають таку саму кінематичну в'язкість за 100 °С, як досліджуваний зразок.

За значень індексу в'язкості понад 100 використовували формулу 5 згідно стандарту ISO 2909:2002.

$$VI = \frac{10^n - 1}{0,00715} + 100, \quad (5)$$

де показник ступеня n обчислювали за формулою 6:

$$n = \frac{\log H - \log U}{\log Y}, \quad (6)$$

де H – табличне значення кінематичної в'язкості за 40 °С для еталонної оливи з індексом в'язкості 100, яка має таку саму в'язкість за 100 °С, як і досліджуваний зразок;

U – кінематична в'язкість досліджуваної оливи при 40 °С.

Y – кінематична в'язкість досліджуваного зразка за 100 °С.

Температура застигання визначається відповідно до норм ISO 3016:2019. Густина визначалася згідно з ISO 12185:2024. Кислотне число визначалося згідно з ISO 6618:1997.

Біорозкладність визначають за ступенем аеробного біологічного розкладання органічної речовини у водному середовищі методом визначення CO_2 у газовій фазі відповідно до ISO 14593:1999. У випробуванні водне середовище з мінеральними поживними речовинами та інокулятом активного мулу контактує з досліджуваним зразком у герметичних посудинах. У методі парового простору з CO_2 згідно з ISO 14593:1999 інкубація зазвичай проводиться за температури 20–25 °С, і тест зазвичай триває до 28 днів. Таким чином, 28-денний період є стандартизованим періодом випробування, який використовується для оцінки кінцевого аеробного біорозкладу, але це не означає, що природний розклад завжди триває рівно 28 днів. Під час біологічного розкладання утворюється CO_2 , кількість якого визначають упродовж інкубації. Ступінь біорозкладності виражають у відсотках від теоретичної кількості CO_2 , розрахованої за вмістом органічного вуглецю у зразку, з урахуванням контрольного досліді.

Порівняльний аналіз показує, що основним обмеженням необробленої ріпакової олії є не її змащувальна здатність, а поєднання в'язкості, низькотекучості та чутливості до окиснення. Виявлено, що обрана ріпакова олія має кінематичну в'язкість 45,6 $\text{мм}^2/\text{с}$ за температури 40 °С та 10,07 $\text{мм}^2/\text{с}$ за температури 100 °С, з індексом в'язкості приблизно 216 (рис. 1). Її температура застигання становить -12 °С. Ці значення вказують на високий індекс в'язкості, але також показують, що пряме використання без модифікації може бути обмежене за низьких температурах навколишнього середовища.

Визначено, що, після перетворення на 2-етилгексиловий естер, отриманий з ріпаку, в'язкість за температури 40 °С знижується приблизно до 7,8 $\text{мм}^2/\text{с}$, а в'язкість за температури 100 °С – до 2,7 $\text{мм}^2/\text{с}$. Водночас індекс в'язкості збільшується приблизно до 224, а температура застигання знижується до -31,3 °С. Тому найважливішим покращенням є низькотемпературна поведінка: модифікований матеріал залишається текучим при значно нижчій температурі. Нижча в'язкість також покращує можливість дозування та змішування мастила в системах, де надмірна в'язкість була б небажаною (табл. 1).

Досліджено, що змащувальна здатність залежить від молекулярної полярності, адсорбції на металевих поверхнях та утворення граничної плівки. Тому придатність низьков'язкого біологічного естеру для конкретного двотактного двигуна має бути підтверджена випробуванням на двигуні або трибологічним випробуванням.

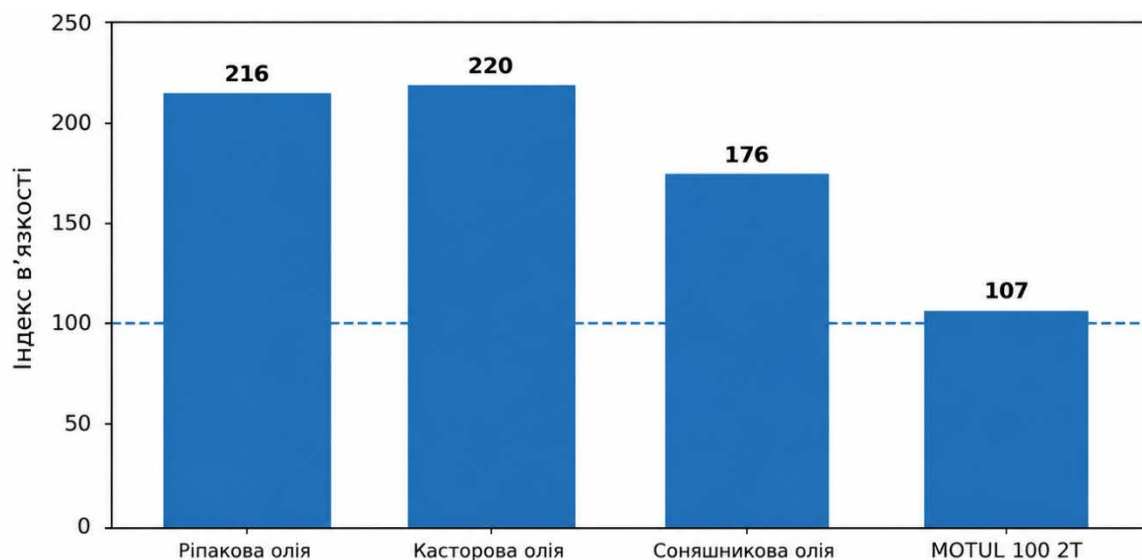


Рис. 1. Індекс в'язкості рослинних оли і MOTUL 100 2T

Таблиця 1

Основні показники якості досліджуваних оли

Матеріал / марка	ν_{40} , мм ² /с	ν_{100} , мм ² /с	Індекс в'язкості	Температура застигання, °С
Ріпакова оли, рафінована (Vioil)	45,6	10,07	216	–12
2-етилгексильовий естер ріпакової олиї	7,8	2,7	224	–31,3
Касторова оли (NOW Foods)	220,6	19,72	220	–27
Соняшникова оли (Oleina)	40,1	8,65	176	–12
MOTUL 100 2T, мінеральна	77,9	9,9	107	–15

Примітка: ν_{40} і ν_{100} — кінематична в'язкість за температур 40 та 100 °С відповідно.

Найбільш помітною зміною після переестерифікації є зниження в'язкості. Для естеру, отриманого з ріпаку, в'язкість за температури 40 °С зменшується приблизно з 45,6 до 7,8 мм²/с. Це зниження становить 82,9%. За температури 100 °С в'язкість зменшується з 10,07 до 2,7 мм²/с, що становить 73,2%. Така зміна пов'язана із заміною великої молекули тригліцериду молекулами естеру з нижчою молекулярною масою.

Індекс в'язкості змінюється з 216 для базової ріпакової олиї до 224 для 2-етилгексильового естеру. Збільшення помірне, але воно свідчить про те, що модифікований продукт зберігає хорошу в'язкісно-температурну поведінку. Що ще важливіше для обладнання для зовнішнього використання, температура застигання змінюється приблизно з –12 °С до –31,3 °С. Це відповідає покращенню приблизно на 19,3 °С і вказує на значно кращий запас текучості за низьких температур.

За результатами випробування ступінь біорозкладності рафінованої ріпакової олиї становив 92,4%, тоді як для 2-етилгексильового естеру ріпакової олиї – 88,7%. Отримані значення перевищують 60-відсотковий критерій, що використовується для оцінювання легкої біологічної розкладності за методом CO₂ у газовій фазі.

Ріпакова оли має дві пов'язані, але різні технологічні ролі. По-перше, її можна використовувати як сировину для біодизеля. Переестерифікація метанолу перетворює його тригліцериди на FAME, знижуючи в'язкість до діапазону, необхідного для використання в якості палива. По-друге, естери, отримані з ріпаку, можна використовувати як відновлювані

базові рідини для олив. У цьому випадку хімічна структура вибирається для одержання комбінації в'язкості, термічної стабільності та низькотемпературної поведінки, придатної для змащування.

Таблиця 2

Порівняння зміни якісних показників ріпакової олії після перетворення

Показник	Рафінована ріпакова олія	2-етилгексильовий естер ріпакової олії
Кінематична в'язкість за 40 °C, мм ² /с	45,6	7,8
Кінематична в'язкість за 100 °C, мм ² /с	10,07	2,7
Індекс в'язкості	216	224
Температура застигання, °C	-12	-31,3
Біорозкладність, %	92,4	88,7

Для двотактних двигунів олива зазвичай вводиться або через окрему систему впорскування оливи, або шляхом попереднього змішування з бензином, залежно від конструкції двигуна. Тому відновлюваний естер слід оцінювати не лише за в'язкістю, але й за змішуваністю з паливом, утворенням золи, схильністю до відкладень, стійкістю до окиснення та сумісністю з ущільненнями та матеріалами двигуна. Продукти, отримані з ріпаку, можна вважати перспективними компонентами, але кінцева рецептура повинна відповідати вимогам виробника двигуна.

Мінеральний еталон, MOTUL 100 2T, спеціально призначений для двотактних мотоциклів та мопедів з малим об'ємом двигуна. Його технічні дані за в'язкістю 77,9 мм²/с за температури 40 °C, 9,9 мм²/с за температури 100 °C, індекс в'язкості 107 та температуру застигання -15 °C. Порівняно з цим еталоном, необроблена ріпакова олія має значно вищий індекс в'язкості, але нижчу в'язкість за температури 40 °C. Модифікований ріпаковий естер має значно нижчу в'язкість та нижчу температуру застигання, що робить його низькотемпературну поведінку особливо привабливою.

Висновки. Ріпакова олія становить значний інтерес як сировинна база для одержання біодизельного палива та екологічних олив. До ключових технологічних переваг зазначеного об'єкта належать високі показники індексу в'язкості, виражена змащувальна здатність та інтенсивна біорозкладність у природних умовах. Необроблену ріпакову олію не можна використовувати як двотактну оливу, оскільки вона має відносно високу в'язкість, обмежену текучість за низьких температур та чутливість до окиснення.

Метод переестерифікації забезпечує практичний спосіб модифікації молекулярної структури. Перший етап перетворює тригліцериди на метилові естери жирних кислот. Друга стадія призводить до одержання естерів вищих спиртів, що можна використовувати як змащувальні матеріали. Модифікація ріпакової олії до стану 2-етилгексильового естеру забезпечила зниження в'язкості (за 40 °C) на 82,9%, при цьому зафіксовано зростання індексу в'язкості від 216 до 224, а температура застигання покращилася з -12 °C до -31,3 °C. За результатами випробування за ISO 14593:1999 ступінь біорозкладності рафінованої ріпакової олії становив 92,4%, а 2-етилгексильового естеру – 88,7% після 28 діб.

Виявлено, що модифікований ріпаковий естер має більш сприятливий низькотемпературний профіль та високий індекс в'язкості, порівняно з MOTUL 100 2T. Отже, 2-етилгексильовий естер можна використовувати, як компонент оливи, що потребує подальших досліджень.

References

1. Uppar, R., Dinesha, P., & Kumar, S. (2023). A critical review on vegetable oil-based bio-lubricants: Preparation, characterization, and challenges.

Література

1. Uppar R., Dinesha P., Kumar S. A critical review on vegetable oil-based bio-lubricants: preparation, characterization, and challenges. *Environment*,

- Environment, Development and Sustainability*, 25, 9011–9046. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10668-022-02669-w>.
2. Hamnas, A., & Unnikrishnan, G. (2023). Bio-lubricants from vegetable oils: Characterization, modifications, applications and challenges – Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 182, 113413. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113413>.
3. Salimon, J., Salih, N., & Yousif, E. (2010). Biolubricants: Raw materials, chemical modifications and environmental benefits. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112, 519–530. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejlt.200900205>.
4. Heikal, E. K., Elmelawy, M. S., Khalil, S. A., & Elbasuny, N. M. (2017). Manufacturing of environment friendly biolubricants from vegetable oils. *Egyptian Journal of Petroleum*, 26, 53–59. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.03.003>.
5. Erhan, S. Z., Sharma, B. K., Liu, Z., & Adhvaryu, A. (2008). Lubricant base stock potential of chemically modified vegetable oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 8919–8925. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf801463d>.
6. Sharma, R. V., Somidi, A. K., & Dalai, A. K. (2015). Preparation and properties evaluation of biolubricants derived from canola oil and canola biodiesel. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63, 3235–3242. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf505825k>.
7. McNutt, J., & He, Q. S. (2016). Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 36, 1–12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.02.008>.
8. Borugadda, V. B., & Goud, V. V. (2016). Improved thermo-oxidative stability of structurally modified waste cooking oil methyl esters for bio-lubricant application. *Journal of Cleaner Production*, 112, 4515–4524. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.06.046>.
9. Mannekote, J. K., & Kailas, S. V. (2011). Experimental investigation of coconut and palm oils as lubricants in four-stroke engine. *Tribology Online*, 6, 76–82. DOI: <https://doi.org/10.2474/trol.6.76>.
10. Reeves, C. J., Menezes, P. L., Jen, T. C., & Lovell, M. R. (2015). The influence of fatty acids on tribological and thermal properties of natural oils as sustainable biolubricants. *Tribology International*, 90, 123–134. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.04.021>.
11. Reeves, C. J., Siddaiah, A., & Menezes, P. L. (2017). A review on the science and technology of natural and synthetic biolubricants. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 23, 9011–9046. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10668-022-02669-w>.
2. Hamnas A., Unnikrishnan G. Bio-lubricants from vegetable oils: characterization, modifications, applications and challenges – review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2023. Vol. 182. Art. 113413. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113413>.
3. Salimon J., Salih N., Yousif E. Biolubricants: raw materials, chemical modifications and environmental benefits. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2010. Vol. 112. P. 519–530. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejlt.200900205>.
4. Heikal E. K., Elmelawy M. S., Khalil S. A., Elbasuny N. M. Manufacturing of environment friendly biolubricants from vegetable oils. *Egyptian Journal of Petroleum*. 2017. Vol. 26. P. 53–59. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.03.003>.
5. Erhan S. Z., Sharma B. K., Liu Z., Adhvaryu A. Lubricant base stock potential of chemically modified vegetable oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2008. Vol. 56. P. 8919–8925. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf801463d>.
6. Sharma R. V., Somidi A. K., Dalai A. K. Preparation and properties evaluation of biolubricants derived from canola oil and canola biodiesel. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2015. Vol. 63. P. 3235–3242. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf505825k>.
7. McNutt J., He Q. S. Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016. Vol. 36. P. 1–12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.02.008>.
8. Borugadda V. B., Goud V. V. Improved thermo-oxidative stability of structurally modified waste cooking oil methyl esters for bio-lubricant application. *Journal of Cleaner Production*. 2016. Vol. 112. P. 4515–4524. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.06.046>.
9. Mannekote J. K., Kailas S. V. Experimental investigation of coconut and palm oils as lubricants in four-stroke engine. *Tribology Online*. 2011. Vol. 6. P. 76–82. DOI: <https://doi.org/10.2474/trol.6.76>.
10. Reeves C. J., Menezes P. L., Jen T. C., Lovell M. R. The influence of fatty acids on tribological and thermal properties of natural oils as sustainable biolubricants. *Tribology International*. 2015. Vol. 90. P. 123–134. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.04.021>.
11. Reeves C. J., Siddaiah A., Menezes P. L. A review on the science and technology of natural and synthetic biolubricants. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*.

- and *Tribo-Corrosion*, 3, 11. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40735-016-0069-5>.
12. Kulkarni, R. D., Deshpande, P. S., Mahajan, S. U., & Mahulikar, P. P. (2013). Epoxidation of mustard oil and ring opening with 2-ethylhexanol for biolubricants with enhanced thermo-oxidative and cold flow characteristics. *Industrial Crops and Products*, 49, 586–592. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.06.006>.
13. Cecilia, J. A., Ballesteros Plata, D., Alves Saboya, R. M., Tavares de Luna, F. M., Cavalcante, C. L., Jr., & Rodríguez-Castellón, E. (2020). An overview of the biolubricant production process: Challenges and future perspectives. *Processes*, 8, 257. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr8030257>.
14. Mobarak, H. M., Mohamad, E. N., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Al Mahmud, K. A. H., Habibullah, M., & Ashraful, A. M. (2014). The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 33, 34–43. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.062>.
2017. Vol. 3. Art. 11. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40735-016-0069-5>.
12. Kulkarni R. D., Deshpande P. S., Mahajan S. U., Mahulikar P. P. Epoxidation of mustard oil and ring opening with 2-ethylhexanol for biolubricants with enhanced thermo-oxidative and cold flow characteristics. *Industrial Crops and Products*. 2013. Vol. 49. P. 586–592. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.06.006>.
13. Cecilia J. A., Ballesteros Plata D., Alves Saboya R. M., Tavares de Luna F. M., Cavalcante C. L., Jr., Rodríguez-Castellón E. An overview of the biolubricant production process: challenges and future perspectives. *Processes*. 2020. Vol. 8. Art. 257. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr8030257>.
14. Mobarak H. M., Mohamad E. N., Masjuki H. H., Kalam M. A., Al Mahmud K. A. H., Habibullah, M., Ashraful A. M. The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014. Vol. 33. P. 34–43. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.062>.

ILLIASHENKO YURII

PhD Student, Department of Chemical
Technology and Engineering,
National University "Kyiv Aviation Institute", Ukraine
<https://orcid.org/0009-0007-6114-2968>
e-mail: 4582435@stud.kai.edu.ua

YEFYMENKO VALERII

PhD in Technical Sciences,
Associate Professor, Department of General,
Organic and Physical Chemistry,
National University of Life and Environmental
Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-4903-6173>
E-mail: v.yefymenko@nubip.edu.ua

Yurii ILLIASHENKO¹, Valerii YEFYMENKO²

¹ National University "Kyiv Aviation Institute", Ukraine

² National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

**MODIFICATION OF THE OPERATIONAL PROPERTIES
OF VEGETABLE-BASED ENGINE OILS**

Purpose. The study aims to evaluate the effect of chemical modification of rapeseed oil on its performance properties and its potential as a renewable component of lubricants for small two-stroke engines.

Methodology. Refined rapeseed oil and its 2-ethylhexyl ester, obtained through a two-stage conversion of triglycerides, were investigated. Kinematic viscosity was determined by the capillary method according to ISO 3104:2023 at 40 and 100 °C using a VPZh-2 viscometer with a 1.31 mm capillary and KV-002 thermostat. Biodegradability was evaluated by CO₂ evolution in an aqueous aerobic medium. MOTUL 100 2T mineral oil was used as the reference. Comparative evaluation of the initial and modified oils was performed to establish the effect of esterification on the main material properties and assess changes in its performance potential for subsequent application in engines.

Findings. After modification, viscosity decreased by 82.9% at 40 °C and by 73.2% at 100 °C. The viscosity index increased from 216 to 224, while the pour point decreased from -12 to -31.3 °C. Compared with MOTUL 100 2T, the 2-ethylhexyl ester has a higher viscosity index and a lower pour point. The results

show that chemical modification substantially reduces rapeseed oil viscosity and improves its low-temperature flow properties.

Originality. Conversion of rapeseed oil into 2-ethylhexyl ester simultaneously reduces viscosity and substantially improves low-temperature flow while maintaining a high viscosity index.

Practical value. The obtained ester is a promising renewable component of lubricants for small two-stroke engines. Further tribological and engine tests are required to confirm its suitability. Further evaluation of the ester in renewable lubricant formulations for engines remains warranted in practice.

Keywords: ecology; vegetable oil; biolubricant; transesterification; epoxidation; oil quality indicators; viscosity index; biodegradability; tribology; additives.

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2026.4.8>

Received: 14.08.2026
Revised: 29.09.2026
Accepted: 30.09.2026
Published: 05.10.2026

Оксана БОРИСЕНКО¹, Сергій ЛОГВІНКОВ²,
Костянтин ГОРБУНОВ¹, Наталя КЛЮЧКО¹

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна

²Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Україна

УДК 666.651

ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ТА МІКРОСТРУКТУРИ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ ZrO_2-TiO_2

Мета. Встановлення особливостей фазоутворення та мікроструктури керамічних композицій системи ZrO_2-TiO_2 за умов високотемпературного синтезу з урахуванням фазових перетворень вихідних компонентів та їх взаємодії.

Методика. Для одержання експериментальних зразків використовували моноклінний ZrO_2 чистотою 99,99 % та TiO_2 чистотою 99,65 %. Вихідні компоненти змішували у співвідношеннях, що відповідали стехіометричним складам $ZrTiO_4$ та $ZrTi_2O_6$. Після підготовки шихти заготовки формували методом двобічного одновісного пресування під тиском 120 МПа. Термічну обробку здійснювали за температури 1300 °C із швидкістю нагрівання 8 °C/хв, витримкою при максимальній температурі протягом 5 хв та подальшим повільним охолодженням разом із піччю. Мікроструктуру досліджували методом електронної мікроскопії, а фазовий склад визначали за результатами рентгенофазового аналізу.

Результати. Досліджено особливості фазоутворення та мікроструктури матеріалів на основі системи ZrO_2-TiO_2 складів $ZrTiO_4$ та $ZrTi_2O_6$, синтезованих за температури 1300 °C в умовах швидкісного випалу. Встановлено, що зміна співвідношення вихідних компонентів впливає на формування фазового складу матеріалів та сприяє утворенню фаз на основі $ZrTiO_4$, які частково зберігаються у метастабільному стані після охолодження до кімнатної температури. За результатами рентгенофазового аналізу підтверджено наявність у зразках вихідних оксидів TiO_2 і ZrO_2 , а також фази $ZrTiO_4$ (ширланкіту). Дані електронної мікроскопії засвідчили формування характерної мікроструктури, пов'язаної з перебігом твердофазних взаємодій у системі ZrO_2-TiO_2 .

Наукова новизна. Встановлено особливості фазоутворення композицій ZrO_2-TiO_2 за умов швидкісного випалу та показано вплив співвідношення вихідних компонентів на формування фазового складу і мікроструктури матеріалів.

Практична значимість. Отримані результати можуть бути використані для оптимізації складу та технологічних параметрів одержання керамічних матеріалів системи ZrO_2-TiO_2 .

Ключові слова: фазоутворення; кераміка; мікроструктура; твердофазна взаємодія; термічна обробка.

Вступ. Сучасний розвиток промисловості, електроніки та функціональної кераміки зумовлює зростання потреби в матеріалах із комплексом високих термічних, механічних, хімічних і електрофізичних властивостей. Значний інтерес у цьому контексті становлять матеріали системи ZrO_2-TiO_2 , перспективність їх використання визначається не лише високими експлуатаційними характеристиками індивідуальних оксидів, а й можливістю реалізації синергетичного ефекту їх взаємодії, що забезпечує формування в бінарних композиціях властивостей, недосяжних або недостатньо виражених для окремих компонентів [1–5]. Це створює передумови для розширення складу та сфер практичного застосування матеріалів системи ZrO_2-TiO_2 .

Актуальність дослідження цієї системи значною мірою пов'язана з особливостями будови та фазових перетворень її компонентів. ZrO_2 є високовогнетривким матеріалом із температурою плавлення близько 2715 °C та за нормального тиску існує в моноклінній, тетрагональній і кубічній модифікаціях [6, 7]. Моноклінно-тетрагональне перетворення супроводжується суттєвою зміною об'єму кристалічної ґратки, що, з одного боку, може

спричиняти утворення тріщин, а з іншого – є фізичною основою механізму трансформаційного зміцнення. Завдяки цьому матеріали на основі ZrO_2 застосовуються для виготовлення зносостійких і конструкційних виробів, інструментальної кераміки, металокерамічних композицій, а також біосумісних стоматологічних і ортопедичних імплантатів. Високотемпературна аніонна провідність ZrO_2 додатково підкреслює перспективність його використання в електрохімічних пристроях і датчиках парціального тиску кисню.

Інший компонент системи – TiO_2 – за нормального тиску представлений поліморфними модифікаціями анатазу, брукіту та рутилу, причому за підвищених температур стабільною формою є рутіл. Поєднання оптичних, фізико-механічних та електрофізичних характеристик TiO_2 зумовило його широке використання у функціональних і композиційних матеріалах [8, 9]. Особливий інтерес становлять його діелектричні властивості: для рутилу характерна значна анізотропія діелектричної проникності, значення якої вздовж кристалографічних напрямків a і c становлять близько 90 та 170 відповідно [10]. Водночас зміни температури та парціального тиску кисню можуть спричиняти відхилення від стехіометрії TiO_2 і формування киснедефіцитних фаз магнелі Ti_nO_{2n-1} , що істотно впливає на електропровідність матеріалу та розширює можливості його застосування в електрохімічних системах [10].

Результати попередніх досліджень свідчать про значний потенціал саме бінарних композицій ZrO_2 – TiO_2 . Матеріали цієї системи розглядаються як перспективні для використання як дисперсної фази композиційних суперсплавів і матеріалів із трансформаційно індукованою пластичністю типу TRIP [11–13], спеціальних пігментів типу «блакитний рутіл» [14], а також функціональної електрокераміки. Особливо важливим сучасним напрямом є створення на їх основі мікрохвильових керамічних діелектриків, призначених для резонаторів, смугових частотних фільтрів та інших компонентів систем бездротового зв'язку [15].

Постановка завдання. Незважаючи на значний обсяг досліджень властивостей ZrO_2 , TiO_2 та матеріалів на їх основі, недостатньо з'ясованими залишаються закономірності фазоутворення в системі ZrO_2 – TiO_2 залежно від складу та умов термічної обробки. Особливої уваги потребує встановлення взаємозв'язку між фазовими перетвореннями вихідних компонентів, утворенням проміжних і рівноважних фаз та формуванням структури керамічних композицій, перспективних для застосування в мікрохвильовій техніці. Вирішення цих питань є необхідним для науково обґрунтованого вибору складу та технологічних параметрів одержання матеріалів із заданими функціональними характеристиками. Саме тому дослідження закономірностей та особливостей фазоутворення композицій системи ZrO_2 – TiO_2 є актуальним науковим і практичним завданням. Метою роботи є встановлення фазоутворення композицій ZrO_2 – TiO_2 за умов швидкісного випалу та визначення впливу співвідношення вихідних компонентів на формування фазового складу і мікроструктури матеріалів. Для досягнення поставленої мети передбачено дослідити фазовий склад одержаних матеріалів, ідентифікувати сформовані кристалічні фази та визначити особливості їх утворення залежно від складу композицій і параметрів термічної обробки. Окрему увагу приділено аналізу взаємозв'язку між фазовими перетвореннями в системі та формуванням структури матеріалу.

Матеріали та методи дослідження. Для одержання експериментальних зразків застосовували моноклінний ZrO_2 (Франція) з вмістом основної речовини 99,99% та TiO_2 (Польща) з чистотою 99,65 %. Початкові порошкові матеріали використовували без додаткової підготовки, а їхня дисперсність і вологість відповідали показникам заводської поставки. Необхідну кількість компонентів визначали методом вагового дозування на електронних вагах Constant 14192-640с із похибкою не більше 0,05 г для наважок масою до 500 г.

Співвідношення вихідних компонентів обирали відповідно до стехіометричного складу цільових сполук: для зразка № 1 – $ZrTiO_4$, для зразка № 2 – $ZrTi_2O_6$. Після дозування порошок перемішували в поліетиленових ємностях. Однорідність шихти забезпечували шляхом

шестиразового просіювання суміші крізь сито № 0315, що сприяло більш рівномірному розподілу компонентів у шихті. Безпосередньо перед формуванням до шихти вводили 8%-ву водну полівінілацетатну дисперсію, доводячи її вологість до 5%. Заготовки формували у металевій прес-формі з діаметром пуансона 36 мм методом двобічного одновісного пресування під тиском 120 МПа. Випал здійснювали за режимом, що передбачав нагрівання зі швидкістю 8 °С/хв до 1300 °С, короткочасну ізотермічну витримку за максимальної температури протягом 5 хв і подальше повільне охолодження разом із піччю. Вибір такого режиму термічної обробки був зумовлений необхідністю оцінити особливості фазових перетворень у системі $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$ за умов, відмінних від тих, що наведені в роботах [16, 17]. У зазначених дослідженнях максимальна температура випалу також становила 1300 °С, проте тривалість ізотермічної витримки варіювалася від 24 год до 10 діб, після чого зразки швидко охолоджували до кімнатної температури приблизно за 1 хв. Така методика фактично передбачала гартування високотемпературних фаз, сформованих за умов, близьких до термодинамічної рівноваги, і використовувалася для дослідження фазових співвідношень та уточнення діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$. Після завершення термообробки спечені зразки розрізали алмазним інструментом на диски товщиною 3,5 мм.

Особливості структури одержаних матеріалів вивчали методом електронної мікроскопії із застосуванням мікроскопа Tescan Vega 3 LMH. Рентгеноструктурний аналіз проводили на дифрактометрі Bruker XFlash 5010 (Bruker Nano GmbH) з монохроматичним випромінюванням $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). Режим зйомки наведені в табл. 1. Ідентифікацію фаз здійснювали з використанням рентгенографічної бази даних «American Mineralogist Crystal Structure Database». Хімічний склад зразків досліджувався за напруги 20 кВ методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) з використанням системи OXFORD X-Max 20.

Таблиця 1

Параметри рентгено-фазового аналізу

Рентгенівське випромінювання	30 кВ, 20 мА	Швидкість сканування / тривалість	1,0000 град./хв
Гоніометр	Геометрія Брега-Брентано	Ширина кроку	0,0400 град.
Приставка / додатковий модуль	–	Вісь сканування	2 Θ / Θ
Фільтр	немає	Діапазон сканування	5,0000–106,2800 град.
Щілина вибору СВО	ВВ	Щілина падаючого пучка	1/2 град.
Монохроматор дифрагованого пучка	Фіксований монохроматор (U4)	Обмежувальна щілина за довжиною	–
Детектор	Сцинтиляційний лічильник	Приймальна щілина №1	1/2 град.
Режим сканування	Безперервний	Приймальна щілина №21	0,45 мм

Результати досліджень. Проведені раніше дослідження [18] засвідчили, що відмінності у вихідному складі матеріалів зразків № 1 і № 2, які відповідають стехіометричним складам ZrTiO_4 та ZrTi_2O_6 відповідно, за швидкісного режиму випалу до 1300 °С з ізотермічною витримкою 5 хвилин при максимальній температурі сприяють формуванню цільових фаз на основі ZrTiO_4 . Сформовані фази зберігаються у метастабільному стані до кімнатної температури, їхній вміст становить 12 та 17 об. % для зразків № 1 і № 2 відповідно.

З метою встановлення особливостей формування мікроструктури отриманих матеріалів проведено електронно-мікроскопічні дослідження зразків № 1 та № 2, результати яких наведено на рис. 1 та 3 відповідно.

На поверхні зламу (рис. 1а) наявні частинки трьох типів, що відрізняються за кольором: світлі, сірі та темні. Злам проходить через найменш міцні структурні елементи – світлі частинки. Відомо, що світліші частинки відповідають речовинам із більшим середнім атомним номером. У цьому випадку найбільш вірогідно припускаємо, що зазначені фази можуть бути ідентифіковані як ZrO_2 у моноклінній поліморфній модифікації, яка формується внаслідок мартенситного фазового переходу тетрагональної модифікації ZrO_2 у моноклінну. Такий перехід супроводжується збільшенням питомого об'єму кристалічної ґратки. Це, своєю чергою, могло спричинити послаблення структури матеріалу зразка в місцях скупчення таких частинок. Виходячи з цього, найімовірніше можна припустити, що сірі частинки відповідають новоутвореним фазам на основі $ZrTiO_4$, тоді як темні частинки представлені рутилом. При цьому темні та світлі частинки містяться у значно більшій кількості.

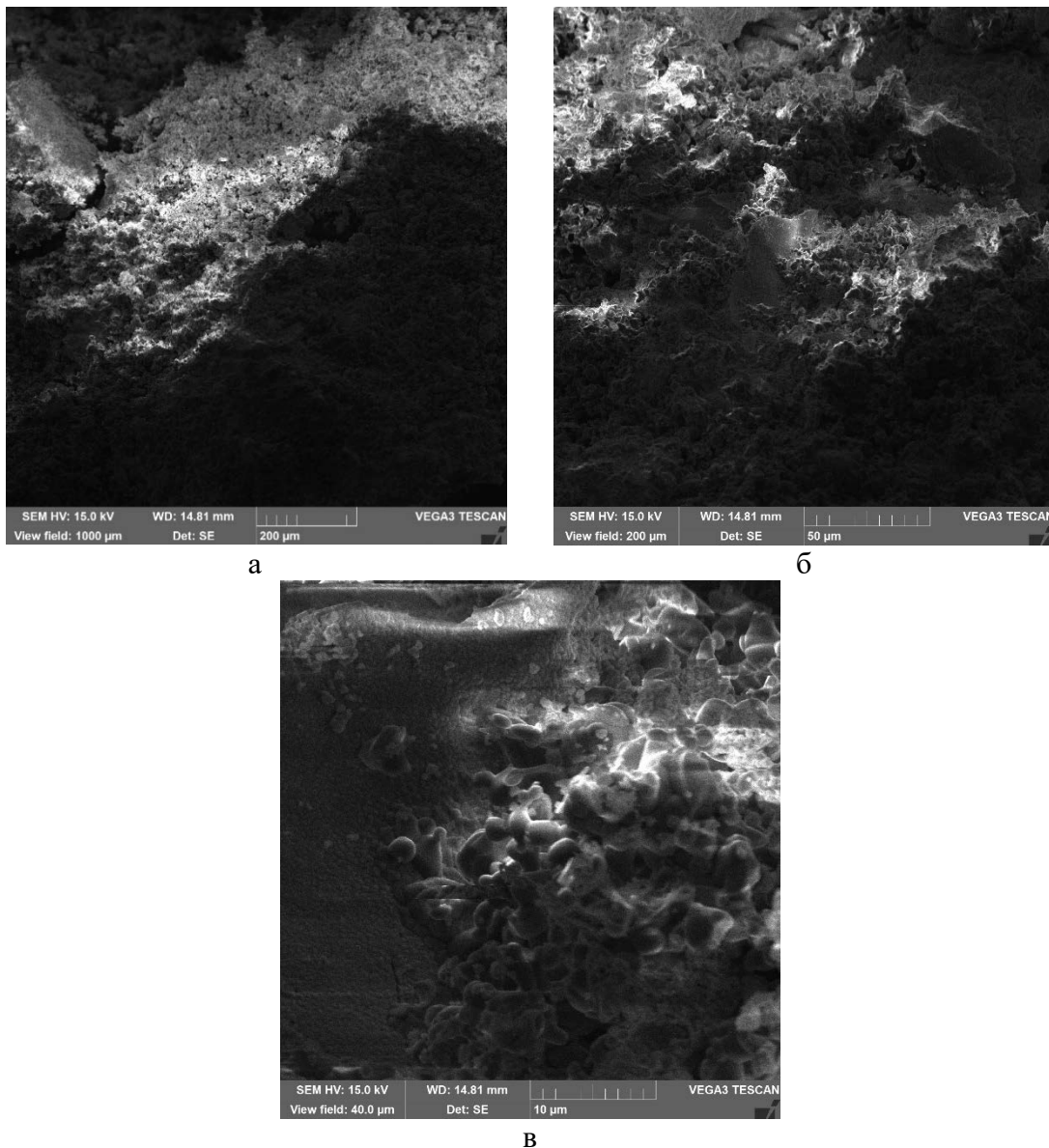


Рис. 1. Мікроструктура зразка № 1

Розміри всіх частинок є суттєво меншими за 200 мкм і не перевищують приблизно 30 мкм. На поверхні зламу спостерігаються розкриті пори ізометричної форми розміром до 150 мкм у поперечнику. У лівій верхній частині зображення виявлено розкриту тріщину, що проходить через ділянки скупчення великих пор. Матеріал зразка характеризується недостатнім ступенем спікання та значною кількістю дрібних пор.

У центральній частині зображення (рис. 1б) між темними частинками розміром до 30 мкм спостерігається перешийок сірого кольору, що, найімовірніше, може свідчити про перебіг синтезу $ZrTiO_4$, який забезпечує консолідацію реліктових зерен рутилу. Поверхня зламу матеріалу має виражений рельєф. На ній виявлено пори з переважним поперечним розміром до 30 мкм, а також протяжну розкриту ділянку об'єднаних пор звивистої форми.

У центральній частині зображення (рис. 1в) спостерігається характерне зрощення, пов'язане з реакційним спіканням округлих темних частинок розміром 10–15 мкм, між якими сформований сірий перешийок зі світлою облямівкою по периметру. Імовірно, світла облямівка представлена моноклінним ZrO_2 , який утворився внаслідок фазового переходу з тетрагональної модифікації. Остання, ймовірно, є результатом розпаду твердого розчину на основі $ZrTiO_4$ під час охолодження зразка.

EDS-карти розподілу елементів у зразку № 1, наведені на рис. 2, свідчать про неоднорідний розподіл цирконію та титану в об'ємі матеріалу. Зокрема, у структурі кераміки спостерігаються локальні області, збагачені Zr або Ti, площею до 500 мкм². Водночас великих ділянок, у яких один із зазначених елементів був би повністю відсутній, не виявлено. Це вказує на збереження контакту між Zr- та Ti-вмісними складовими після спікання та свідчить про формування композитної структури з достатньо рівномірним просторовим розподілом компонентів на мікрометровому масштабі. Просторове зближення Zr- та Ti-вмісних областей може бути зумовлене формуванням проміжної фази $ZrTiO_4$ на міжфазних межах або в приповерхневих ділянках зерен.

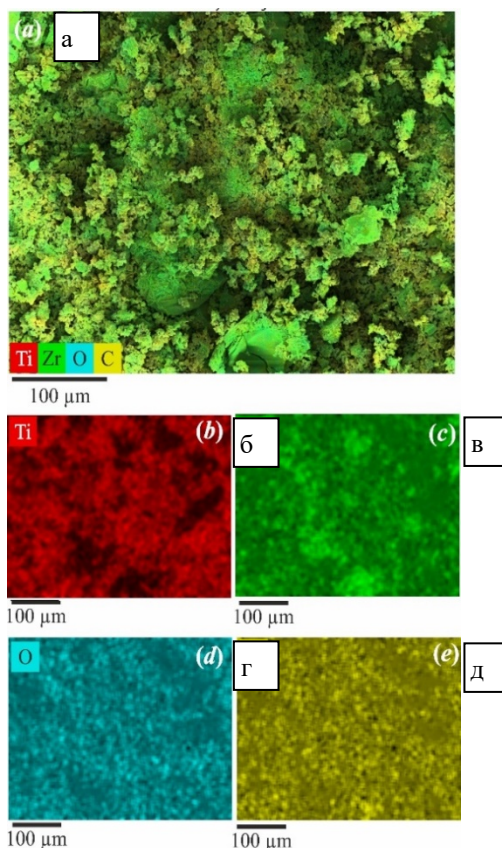


Рис. 2. Карти енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) зразка № 1: сумарна (а), Ti (б), Zr (в), O (г), C (д)

Як і у випадку матеріалу зразка № 1, руйнування відбулося в найбільш ослаблених ділянках структури (рис. 3а), що проходять через скупчення світлих частинок, віднесених, найімовірніше, до моноклінної поліморфної модифікації ZrO_2 . Водночас кількісний вміст світлих частинок є меншим, що узгоджується з валовим співвідношенням компонентів у шихтах зразків № 1 і № 2 та чітко простежується під час порівняння мікрофотографій (рис. 1а і рис. 3а). Структура матеріалу також не є щільноспеченою та складається з агломератів дрібнодисперсних ізометричних частинок. У верхній центральній частині зображення спостерігається характерне зрощення світлих і сірих частинок, при цьому сіра частинка розміром до 25 мкм у поперечнику по всьому периметру оточена суцільною світлою облямівкою. Окремі темні частинки фактично не виявляються, на відміну від матеріалу зразка № 1. Це, імовірно, свідчить про те, що основна частина TiO_2 брала участь у твердофазних взаємодіях із формуванням на основі рутилу нових фаз. Тому присутність TiO_2 слід очікувати у складі таких кристалографічно змінених фаз як продуктів фазових розпадів, що відбувалися на стадії охолодження зразків після випалу.

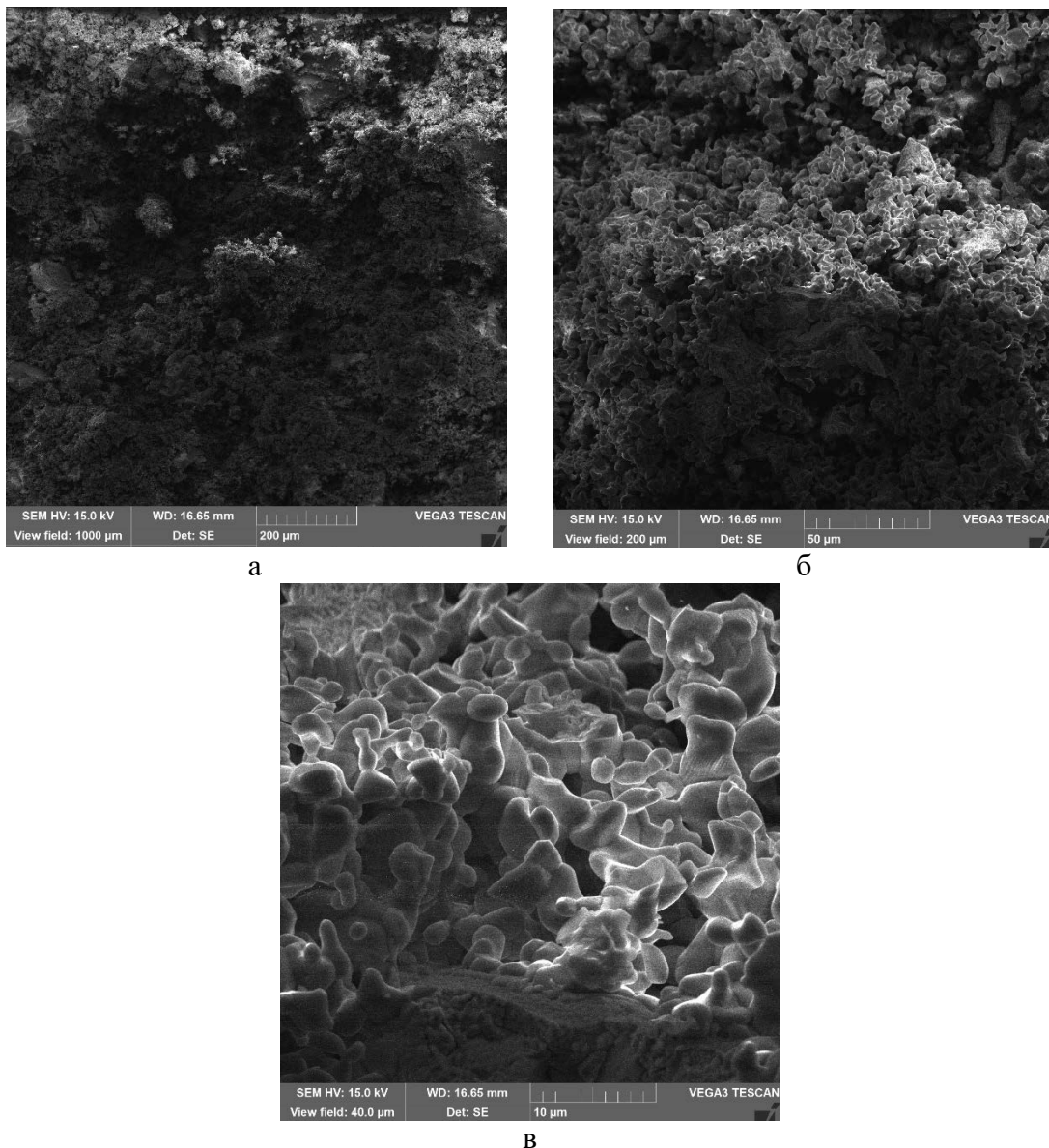


Рис. 3. Мікроструктура зразка № 2

Матеріал характеризується виразною брекчієподібною структурою (рис. 3б), сформованою сірими частинками різних відтінків, переважно розміром 7–15 мкм, об'єднаними тонкими світлими облямівками. Окремі агломерати світлих частинок трапляються зрідка (праворуч у центральній частині зображення), а їх поперечний розмір не перевищує 30 мкм. Цей факт свідчить про достатньо рівномірний розподіл компонентів у вихідній шихті та належну якість її попередньої підготовки. У процесі руйнування матеріалу було виявлено скупчення пор досить великих розмірів неправильної геометричної форми. Деякі пори середнього розміру, приблизно 20–30 мкм, розділені лише відносно тонкими стінками, сформованими з частинок, недостатньо щільноспечених.

Окремої уваги заслуговує відсутність у частинок структурних елементів правильної кристалографічної форми – ребер, кутів і граней кристалів (рис. 3б). Усі частинки мають округлі обриси; у деяких випадках вони близькі до сферичних (праворуч від центру зображення) або до форми еліпсоїда обертання (вище та лівіше від центру). Крім того, для частинок характерна виражена колірна зональність: центральна частина має темно-сіре забарвлення, далі розташована перехідна світло-сіра зона, а по периферії простежується світла облямівка.

EDS-карти зразка № 2 (рис. 4) демонструють неоднорідності просторового розподілу Zr- та Ti-вмісних оксидних фаз, що також спостерігається і у зразка № 1.

Крім того, згідно з EDS-картами (рис. 2, 4), у складі зразка № 1 та 2 виявлено вуглець. Його присутність, імовірно, пов'язана із залишковими продуктами термічної деструкції та карбонізації органічного зв'язувального матеріалу. Наявність залишкового вуглецю може свідчити про неповне видалення органічної складової під час термічної обробки, що, ймовірно, зумовлено недостатньою тривалістю або особливостями режиму спікання.

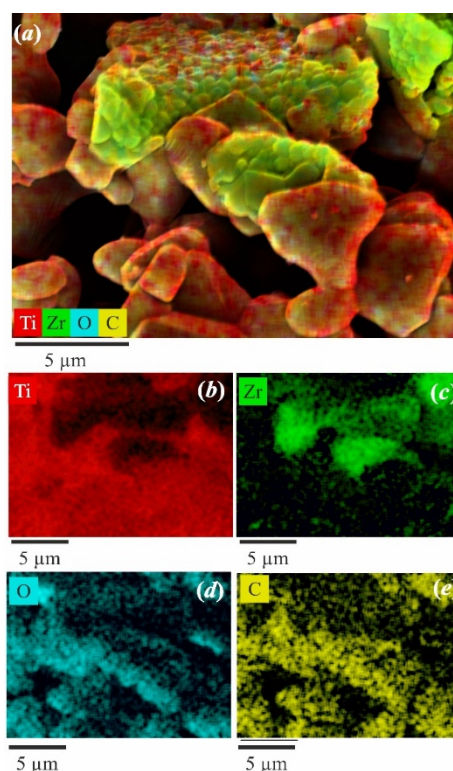


Рис. 4. Карти енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) зразка № 2: сумарна (а), Ti (б), Zr (в), O (г), C (д)

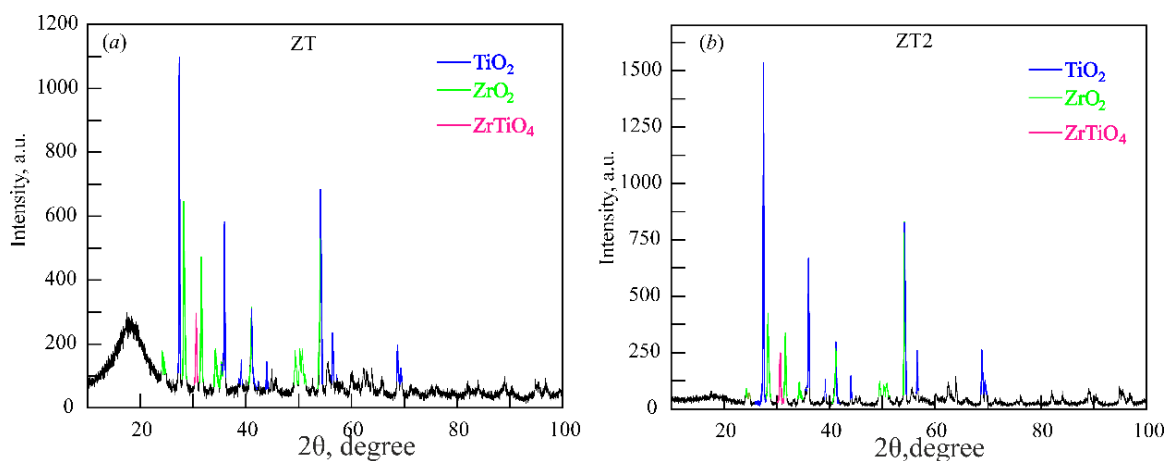
Найімовірнішою причиною такої зональної будови зразка № 2 є формування під час випалу твердого розчину на основі $ZrTiO_4$ з надлишковим вмістом TiO_2 . Унаслідок кінетичних обмежень цей твердий розчин не досяг повної гомогенності, а частинки не набули

кристалографічно правильних форм. Відповідно до діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$ [19], під час охолодження матеріалу від максимальної температури випалу з такого гетерофазного твердого розчину має виділятися TiO_2 внаслідок зменшення його рівноважної розчинності. При цьому надлишковий компонент концентрується переважно у центральній частині частинок. У результаті склад твердого розчину поступово наближається до стехіометрії ZrTiO_4 , що, найімовірніше, відповідає світло-сірій зоні. За температури нижче 1042°C відбувається його фазовий розпад із виділенням тетрагонального ZrO_2 , який, своєю чергою, зазнає фазового переходу в моноклінну поліморфну модифікацію. Утворення моноклінного ZrO_2 супроводжується збільшенням об'єму, що призводить до локального послаблення структури матеріалу. Унаслідок цього на поверхні зламу моноклінний ZrO_2 , імовірно, виявляється у вигляді світлих облямівок по периметру частинок.

Для уточнення фазового складу матеріалів використано раніше отримані рентгенодифракційні дані [18]. Ідентифікацію кристалічних фаз здійснювали із застосуванням бази даних American Mineralogist Crystal Structure Database.

Згідно з результатами, наведеними в роботі [18], у зразку № 1 було ідентифіковано кристалічні фази ZrO_2 , TiO_2 та ZrTiO_4 . Натомість у зразку № 2 фаза ZrTiO_4 під час автоматичної інтерпретації дифрактограми не була ідентифікована. Замість неї програмний аналіз із використанням встановленої бази кристалографічних даних вказав на можливу присутність кисеньдефіцитного твердого розчину MgO в ZrO_2 складу $(\text{Mg}_{0,2}\text{Zr}_{0,8})\text{O}_{1,8}$ з кубічним типом кристалічної ґратки. Однак утворення такого твердого розчину в досліджуваному матеріалі є малоімовірним, оскільки MgO не входив до складу вихідних компонентів, а технологічний процес не передбачав використання потенційних джерел забруднення шихти магнієм. На підставі аналізу рентгенодифракційних даних автори роботи [18] встановили, що ідентифікація фази $(\text{Mg}_{0,2}\text{Zr}_{0,8})\text{O}_{1,8}$ у складі зразка № 2 є помилковою. Відповідні дифракційні максимуми, які були автоматично приписані кубічному твердому розчину на основі ZrO_2 , автори [18] пов'язують із надструктурними рефlekсами, характерними для процесів упорядкування структури ZrTiO_4 під час повільного охолодження матеріалу.

Результати аналізу рентгенодифракційних картин матеріалів на основі системи $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$ ідентифікованих за допомогою бази даних American Mineralogist Crystal Structure Database, свідчать, що фазовий склад зразків № 1 (рис. 5а) та № 2 (рис. 5б) представлений переважно вихідними оксидами – тетрагональним TiO_2 (рутилом) і моноклінним ZrO_2 . Крім того, в обох зразках ідентифіковано фазу ZrTiO_4 (шриланкіт), що відповідає результатам попередніх висновків, наведених у [18].



Джерело: [18].

Рис. 5. Рентгенодифракційні картини зразків № 1 (а) та № 2 (б)

Отримані результати узгоджуються з даними, наведеними в роботі [20], автори якої встановили наявність кристалічних фаз ZrO_2 , TiO_2 та $ZrTiO_4$ на межах зерен мікрохвильової діелектричної кераміки. Зазначений матеріал, призначений для використання в мікрохвильових схемах як діелектричний резонатор, було синтезовано методом твердофазного спікання суміші ZrO_2 і TiO_2 за температури $1400\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3 год.

Висновки. Досліджено особливості фазоутворення та мікроструктури матеріалів на основі системи ZrO_2 – TiO_2 складів $ZrTiO_4$ та $ZrTi_2O_6$, синтезованих за температури $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в умовах швидкісного випалу. Встановлено, що зміна співвідношення вихідних компонентів впливає на формування фазового складу матеріалів та сприяє утворенню фаз на основі $ZrTiO_4$, які частково зберігаються у метастабільному стані після охолодження до кімнатної температури. За результатами рентгенофазового аналізу підтверджено наявність у зразках вихідних оксидів TiO_2 і ZrO_2 , а також фази $ZrTiO_4$ (ширланкіту). Дані електронної мікроскопії засвідчили формування характерної мікроструктури, пов'язаної з перебігом твердофазних взаємодій у системі ZrO_2 – TiO_2 .

Подальші дослідження доцільно спрямувати на встановлення кінетики утворення фази $ZrTiO_4$ за різних режимів термічної обробки, а також на вивчення взаємозв'язку між фазовим складом, мікроструктурою та діелектричними властивостями отриманого керамічного матеріалу.

Подяка. Дослідження здійснювалися за рахунок грантової підтримки Національного фонду досліджень України в межах проєкту 2025.06/0063 «Технологія виготовлення термостабільної керамічної основи смугових фільтрів для систем сучасної радіокерованої техніки».

References

1. Patil, S., Chikkatti, B. S., Sajjan, A. M., & Banapurmathet, N. R. (2025). Development of ZrO_2 - TiO_2 binary nanocomposites for enhanced energy storage in supercapacitors. *Discover Electrochemistry*, 2, 13. DOI: <https://doi.org/10.1007/s44373-025-00029-7>.
2. Repnin, A., Sotov, A., Popovich, A., & Masaylo, D. (2023). Development of TiO_2/ZrO_2 Multi-Material Obtained from Ceramic Pastes for Material Extrusion. *Micromachines*, 14(12), 2177. DOI: <https://doi.org/10.3390/mi14122177>.
3. Kumari, P., Saha, R., Saikia, G., Bhujel, A., Choudhury, M. G., Jagdale, P., & Paul, S. (2023). Synthesis of Mixed-Phase TiO_2 – ZrO_2 Nanocomposite for Photocatalytic Wastewater Treatment. *Toxics*, 11(3), 234. DOI: <https://doi.org/10.3390/toxics11030234>.
4. Kong, L., Karatchevtseva, I., Wei, T., & Veliscek-Carolan, J. (2024). Synthesis of Mesoporous Tetragonal ZrO_2 , TiO_2 and Solid Solutions and Effect of Colloidal Silica on Porosity. *Molecules*, 29(14), 3278. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules29143278>.
5. Troitzsch, U. (2006). TiO_2 -Doped Zirconia: Crystal Structure, Monoclinic-Tetragonal Phase Transition, and the New Tetragonal Compound Zr_3TiO_8 . *Journal of the American Ceramic Society*, 89(10), 3201–3210. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01200.x>.

Література

1. Patil S., Chikkatti B. S., Sajjan A. M., Banapurmathet N. R. Development of ZrO_2 - TiO_2 binary nanocomposites for enhanced energy storage in supercapacitors. *Discover Electrochemistry*. 2025. Vol. 2. Art. 13. DOI: <https://doi.org/10.1007/s44373-025-00029-7>.
2. Repnin A., Sotov A., Popovich A., Masaylo D. Development of TiO_2/ZrO_2 Multi-Material Obtained from Ceramic Pastes for Material Extrusion. *Micromachines*. 2023. Vol. 14, No. 12. Art. 2177. DOI: <https://doi.org/10.3390/mi14122177>.
3. Kumari P., Saha R., Saikia G., Bhujel A., Choudhury M. G., Jagdale P., Paul S. Synthesis of Mixed-Phase TiO_2 - ZrO_2 Nanocomposite for Photocatalytic Wastewater Treatment. *Toxics*. 2023. Vol. 11, No. 3. Art. 234. DOI: <https://doi.org/10.3390/toxics11030234>.
4. Kong L., Karatchevtseva I., Wei T., Veliscek-Carolan J. Synthesis of Mesoporous Tetragonal ZrO_2 , TiO_2 and Solid Solutions and Effect of Colloidal Silica on Porosity. *Molecules*. 2024. Vol. 29, No. 14. Art. 3278. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules29143278>.
5. Troitzsch U. TiO_2 -Doped Zirconia: Crystal Structure, Monoclinic-Tetragonal Phase Transition, and the New Tetragonal Compound Zr_3TiO_8 . *Journal of the American Ceramic Society*. 2006. Vol. 89, No. 10. P. 3201–3210. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01200.x>.

6. Zhang X., Wu X., & Shi J. (2020). Additive manufacturing of zirconia ceramics: a state-of-the-art review. *Journal of Materials Research and Technology*, 9, 9029–9048. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.131>.
7. Zhu, H., Chiang, C.-C., Craciun, V., Deane, G., Ren, F., & Esquivel-Upshaw, J. (2025). Yttrium Ion Release and Phase Transformation in Yttria-Stabilized Zirconia Under Acidic Conditions: Implications for Dental Implant Durability. *Materials*, 18, 3311. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma18143311>.
8. Demirci, S., Sunol, A. K., & Sahiner, N. (2020). Catalytic activity of amine functionalized titanium dioxide nanoparticles in methanolysis of sodium borohydride for hydrogen generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 261, 118242. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118242>.
9. Eddy, D. R., Permana, M. D., Sakti, L. K., Sheha, G. A., Solihudin, N., Hidayat, S., Takei, T., Kumada, N., & Rahayu, I. (2023). Heterophase Polymorph of TiO₂ (Anatase, Rutile, Brookite, TiO₂ (B)) for Efficient Photocatalyst: Fabrication and Activity. *Nanomaterials*, 13(4), 704. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano13040704>.
10. Moulson, A. J., & Herbert, J. M. (2003). *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. John Wiley & Sons Ltd., New York. DOI: <https://doi.org/10.1002/0470867965>.
11. Biermann, H., Martin, U., Aneziris, C. G., Kolbe, A., Müller, A., Schärfl, W., & Herrmann, M. (2009). Microstructure and compression strength of novel TRIP-steel/Mg-PSZ composites. *Advanced Engineering Materials*, 11(12), 1000–1006. DOI: <https://doi.org/10.1002/adem.200900210>.
12. Martin, S., Richter, S., Decker, S., Martin, U., Krüger, L., & Rafaja, D. (2011). Reinforcing Mechanism of Mg-PSZ Particles in Highly-Alloyed TRIP Steel. *Steel Research International*, 82 (9), 1133–1140. DOI: <https://doi.org/10.1002/srin.201100099>.
13. Weigelt, C., Berek, H., Aneziris, C. G., Wolf, S., Eckner, R., & Krüger, L. (2015). Effect of minor titanium additions on the phase composition of TRIP steel/magnesia partially stabilised zirconia composite materials. *Ceramics International*, 41(2), 2328–2335. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.040>.
14. Dondi, M., Matteucci, F., & Cruciani, G. (2006). Zirconium titanate ceramic pigments: Crystal structure, optical spectroscopy and technological properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (1), 233–246. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.10.032>.
15. Azough, F., Freer, R., Wang, C.-L., & Lorimer, G. W. (1996). The relationship between the microstructure and
6. Zhang X., Wu X., Shi J. Additive manufacturing of zirconia ceramics: a state-of-the-art review. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020. Vol. 9. P. 9029–9048. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.131>.
7. Zhu H., Chiang C.-C., Craciun V., Deane G., Ren F., Esquivel-Upshaw J. Yttrium Ion Release and Phase Transformation in Yttria-Stabilized Zirconia Under Acidic Conditions: Implications for Dental Implant Durability. *Materials*. 2025. Vol. 18. Art. 3311. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma18143311>.
8. Demirci S., Sunol A. K., Sahiner N. Catalytic activity of amine functionalized titanium dioxide nanoparticles in methanolysis of sodium borohydride for hydrogen generation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020. Vol. 261. Art. 118242. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118242>.
9. Eddy D. R., Permana M. D., Sakti L. K., Sheha G. A., Solihudin N., Hidayat S., Takei T., Kumada N., Rahayu I. Heterophase Polymorph of TiO₂ (Anatase, Rutile, Brookite, TiO₂ (B)) for Efficient Photocatalyst: Fabrication and Activity. *Nanomaterials*. 2023. Vol. 13, No. 4. Art. 704. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano13040704>.
10. Moulson A. J., Herbert J. M. *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. John Wiley & Sons Ltd., New York, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1002/0470867965>.
11. Biermann H., Martin U., Aneziris C. G., Kolbe A., Müller A., Schärfl W., Herrmann M. Microstructure and compression strength of novel TRIP-steel/Mg-PSZ composites. *Advanced Engineering Materials*. 2009. Vol. 11, No. 12. P. 1000–1006. DOI: <https://doi.org/10.1002/adem.200900210>.
12. Martin S., Richter S., Decker S., Martin U., Krüger L., Rafaja D. Reinforcing Mechanism of Mg-PSZ Particles in Highly-Alloyed TRIP Steel. *Steel Research International*. 2011. Vol. 82, No. 9. P. 1133–1140. DOI: <https://doi.org/10.1002/srin.201100099>.
13. Weigelt C., Berek H., Aneziris C. G., Wolf S., Eckner R., Krüger L. Effect of minor titanium additions on the phase composition of TRIP steel/magnesia partially stabilised zirconia composite materials. *Ceramics International*. 2015. Vol. 41, No. 2. P. 2328–2335. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.040>.
14. Dondi M., Matteucci F., Cruciani G. Zirconium titanate ceramic pigments: Crystal structure, optical spectroscopy and technological properties. *Journal of Solid State Chemistry*. 2006. Vol. 179, No. 1. P. 233–246. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.10.032>.
15. Azough F., Freer R., Wang C.-L., Lorimer G. W. The relationship between the microstructure and

- microstructure and microwave dielectric properties of zirconium titanate ceramics. *Journal of Materials Science*, 31, 2539–2549. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00687279>.
16. Saenko, I., Ilatovskaya, M., Savinykh, G., & Fabrichnaya, O. (2017). Experimental investigation of phase relations and thermodynamic properties in the ZrO_2 – TiO_2 system. *Journal of the American Ceramic Society*, 101, 386–399. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.15176>.
17. Troitzsch, U., & Ellis, J. (2005). The ZrO_2 – TiO_2 phase diagram. *Journal of Materials Science*, 40, 4571–4577. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1116-7>.
18. Logvinkov, S. M., Borysenko, O. M., Shumejko, V. M., Shabanova, H. M., Korohodskaya, A. M., & Kryvobok, R. V. (2026). Features of the phase formation of materials of the ZrO_2 – TiO_2 system for microwave dielectric ceramics. *Functional Materials*, 33(2), 211–219. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm33.02.211>.
19. Logvinkov, S. M., Borysenko, O. M., Klochko, N. P., Shabanova, H. M., & Shumeiko, V. M. (2025). Question of the ZrO_2 – TiO_2 phase diagram. *Bulletin of the National Technical University «KhPI». Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology*, 2(14), 33–38. DOI: <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2025.02.05>.
20. Souza, J. V. C., Castro, P. J., Nono, M. C. A., & Mineiro, S. L. (2010). Sintering temperature influence on microwave dielectric properties of TiO_2 – ZrO_2 ceramics. *Materials Science Forum*, 660–661, 646–651. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661>.
- microwave dielectric properties of zirconium titanate ceramics. *Journal of Materials Science*. 1996. Vol. 31. P. 2539–2549. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00687279>.
16. Saenko I., Ilatovskaya M., Savinykh G., Fabrichnaya O. Experimental investigation of phase relations and thermodynamic properties in the ZrO_2 – TiO_2 system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2017. Vol. 101. P. 386–399. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.15176>.
17. Troitzsch U., Ellis J. The ZrO_2 – TiO_2 phase diagram. *Journal of Materials Science*. 2005. Vol. 40. P. 4571–4577. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1116-7>.
18. Logvinkov S. M., Borysenko O. M., Shumejko V. M., Shabanova H. M., Korohodskaya A. M., Kryvobok R. V. Features of the phase formation of materials of the ZrO_2 – TiO_2 system for microwave dielectric ceramics. *Functional Materials*. 2026. Vol. 33, No. 2. P. 211–219. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm33.02.211>.
19. Logvinkov S. M., Borysenko O. M., Klochko N. P., Shabanova H. M., Shumeiko V. M. Question of the ZrO_2 – TiO_2 phase diagram. *Bulletin of the National Technical University «KhPI». Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology*. 2025. No. 2 (14). P. 33–38. DOI: <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2025.02.05>.
20. Souza J. V. C., Castro P. J., Nono M. C. A., Mineiro S. L. Sintering temperature influence on microwave dielectric properties of TiO_2 – ZrO_2 ceramics. *Materials Science Forum*. 2010. Vol. 660–661. P. 646–651. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661>.

BORYSENKO OKSANA

Doctor of Technical Science, Professor,
Department of Ceramic, Refractory, Glass and Enamel
Technology, National Technical University
"Kharkiv Polytechnic Institute", Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-2746-6797>
Scopus Author ID: 57208186503
Researcher ID: NEU-4881-2025
E-mail: oksana.borysenko@khpi.edu.ua

GORBUNOV KOSTIANTYN

PhD, Associate Professor,
Department of Integrated Technologies, Processes
and Devices, National Technical University
"Kharkiv Polytechnic Institute", Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-0078-6520>
Scopus Author ID: 59392178700
Researcher ID: POV-8834-2026
E-mail: Kostiانتyn.Horbunov@khpi.edu.ua

LOGVINKOV SERGEY

Doctor of Technical Science, Professor,
Department of Occupational and Life Safety,
O.M. Beketov National University
of Urban Economy in Kharkiv, Ukraine
<https://orcid.org/000-0001-5957-2386>
Scopus Author ID: 7003917207
Researcher ID: OIR-7215-2025
E-mail: sergii.logvinkov@m.hneu.edu.ua

KLOCHKO NATALJA

PhD, Associate Professor,
Department of Micro- and Nanoelectronics,
National Technical University
"Kharkiv Polytechnic Institute", Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-0852-4373>
Scopus Author ID: 6602301783
E-mail: Natalia.Klochko@khpi.edu.ua

Oksana BORYSENKO¹, Sergey LOGVINKOV²,
Kostiantyn GORBUNOV¹, Natalja KLOCHKO¹

¹ National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Ukraine

² O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, Ukraine

FEATURES OF THE PHASE COMPOSITION AND MICROSTRUCTURE OF CERAMIC MATERIALS BASED ON THE ZrO₂–TiO₂ SYSTEM

Purpose. To establish the features of phase formation and microstructure development in ceramic compositions of the ZrO₂–TiO₂ system under high-temperature synthesis conditions, taking into account the phase transformations of the initial components and their interactions.

Methodology. Monoclinic ZrO₂ with a purity of 99.99% and TiO₂ with a purity of 99.65% were used to prepare the experimental samples. The starting components were mixed in ratios corresponding to the stoichiometric compositions of ZrTiO₄ and ZrTi₂O₆. After preparing the batch mixture, the specimens were formed by double-sided uniaxial pressing at 120 MPa. Heat treatment was carried out at 1300 °C with a heating rate of 8 °C/min, a holding time of 5 min at the maximum temperature, followed by slow cooling in the furnace. The microstructure was examined by electron microscopy, and the phase composition was determined by X-ray diffraction.

Findings. The phase formation and microstructural features of materials based on the ZrO₂–TiO₂ system with ZrTiO₄ and ZrTi₂O₆ compositions, synthesized at 1300 °C under rapid-firing conditions, were investigated. It was established that variations in the ratio of the starting components affect the phase composition of the materials and promote the formation of ZrTiO₄-based phases that partially remain in a metastable state upon cooling to room temperature. X-ray diffraction analysis confirmed the presence of the initial TiO₂ and ZrO₂ oxides, as well as the ZrTiO₄ (zirconium titanate) phase, in the samples. Electron microscopy revealed the formation of a characteristic microstructure associated with solid-state interactions in the ZrO₂–TiO₂ system.

Originality. The phase formation behavior of ZrO₂–TiO₂ compositions under rapid-firing conditions was established, and the effect of the starting-component ratio on the phase composition and microstructure of the materials was demonstrated.

Practical value. The results obtained can be used to optimize the composition and processing parameters for producing ceramic materials in the ZrO₂–TiO₂ system.

Keywords: phase formation; ceramics; microstructure; solid-state interaction; heat treatment.

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2026.4.9>

Received: 13.08.2026
Revised: 29.09.2026
Accepted: 30.09.2026
Published: 05.10.2026

Олена ІЩЕНКО^{1,2}, Мікаел ЄГАНЯН¹

¹ Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

² Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Київ, Україна

УДК 615.014.21:
615.453:620.3

РОЗПИЛЮВАЛЬНЕ СУШІННЯ, ВІДЦЕНТРОВЕ ФОРМУВАННЯ ВОЛОКОН ТА ЕЛЕКТРОФОРМУВАННЯ У СУЧАСНИХ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ТЕХНОЛОГІЯХ

Мета. Метою роботи є узагальнення та порівняльний аналіз сучасних технологій отримання мікро- та наноструктурованих систем для фармацевтичного застосування: розпилювального сушіння, відцентрового формування волокон та електроформування. Особливу увагу приділено оцінці можливостей зазначених технологій щодо модифікації фізико-хімічних властивостей активних фармацевтичних інгредієнтів, підвищення їх біодоступності, а також перспектив практичного впровадження у фармацевтичне виробництво та розробку сучасних лікарських форм.

Методика. Дослідження виконано із застосуванням методів аналізу, систематизації та узагальнення даних наукової літератури. Проведено вивчення результатів сучасних досліджень, присвячених технологічним особливостям формування мікро- та наноструктурованих систем, характеристикам отримуваних матеріалів, а також впливу технологічних параметрів на структуру та властивості готового продукту. Порівняльний аналіз здійснювали за такими критеріями, як продуктивність процесу, можливість масштабування, контроль морфології частинок або волокон, вплив на стабільність активних речовин та перспективність використання у фармацевтичній практиці.

Результати. Аналіз літературних даних засвідчив, що розпилювальне сушіння є добре апробованою та широко впровадженою технологією отримання аморфних твердих дисперсних систем, що використовуються для покращення розчинності та біодоступності малорозчинних активних фармацевтичних інгредієнтів. Відцентрове формування волокон характеризується високою продуктивністю, відсутністю необхідності використання високої напруги та значним потенціалом для масштабування виробничих процесів. Електроформування забезпечує отримання ультратонких волокон із розвинутою питомою поверхнею та високим ступенем контролю структурних характеристик матеріалу, що розширює можливості створення систем контрольованого та адресного вивільнення лікарських засобів. Визначено, що вибір конкретної технології залежить від властивостей активної речовини, вимог до кінцевої лікарської форми та особливостей виробничого процесу.

Наукова новизна. Наукова новизна роботи полягає у комплексному порівнянні трьох сучасних технологій формування мікро- та наноструктурованих фармацевтичних систем з урахуванням їх технологічних особливостей, морфологічних характеристик отримуваних матеріалів та можливостей практичного використання. Узагальнено актуальні відомості щодо переваг, обмежень і напрямів подальшого розвитку розпилювального сушіння, відцентрового формування волокон та електроформування у сфері фармацевтичної розробки.

Практична значимість. Отримані результати можуть бути використані під час вибору оптимальної технології створення сучасних лікарських форм на основі мікро- та наноструктурованих систем. Представлені висновки становлять практичний інтерес для фахівців фармацевтичної галузі, науковців і розробників, які працюють над оптимізацією лікарських засобів та шукають інноваційні технологічні шляхи для рішення актуальних питань фармації.

Ключові слова: електроформування; розпилювальне сушіння; відцентрове формування волокон; тверді дисперсні системи; нановолокна; доставка лікарських засобів.

Вступ. В останні роки мікро- та наноструктуровані системи набули широкого поширення у фармацевтичних дослідженнях. Зростання інтересу до таких систем пов'язане з можливістю цілеспрямованого впливу на властивості активних фармацевтичних інгредієнтів, зокрема на їх розчинність, швидкість вивільнення та біодоступність. Крім фармації, мікро- та

наноструктуровані матеріали знаходять застосування у біомедицині, тканинній інженерії, системах контрольованої доставки лікарських засобів та інших галузях [1–3].

Актуальність даного напрямку зумовлена тим, що значна частина сучасних активних фармацевтичних інгредієнтів належить до сполук із низькою розчинністю у водному середовищі. Це може обмежувати їх всмоктування та знижувати терапевтичну ефективність готових лікарських засобів. Одним із підходів до вирішення цієї проблеми є використання мікро- та наноструктурованих систем, які дозволяють змінювати фізико-хімічні характеристики речовин та покращувати їх біофармацевтичні властивості [2, 4].

Для отримання таких систем застосовують різні технологічні підходи, серед яких – це розпилювальне сушіння, відцентрове формування волокон та електроформування. Кожна з цих технологій має власні особливості, переваги та обмеження. Розпилювальне сушіння широко використовується для отримання аморфних твердих дисперсних систем і мікрочастинок, відцентрове формування волокон характеризується високою продуктивністю та можливістю масштабування процесу, тоді як електроформування дозволяє отримувати волокнисті матеріали з високорозвиненою поверхнею та контрольованою структурою [5, 6].

Незважаючи на велику кількість досліджень, присвячених окремим технологіям, питання їх порівняння з погляду фармацевтичного застосування залишається недостатньо висвітленим у науковій літературі. Тому узагальнення та систематизація наявних даних є доцільними для кращого розуміння можливостей використання зазначених технологій під час розробки сучасних лікарських форм.

Постановка завдання. Метою роботи є аналіз сучасних технологій розпилювального сушіння, відцентрового формування волокон та електроформування і оцінка можливостей їх використання для створення мікро- та наноструктурованих систем фармацевтичного призначення. У роботі розглянуто принципи роботи зазначених технологій, їх сильні та слабкі сторони, характеристики отримуваних матеріалів і перспективи їх практичного застосування у фармації та медицині.

Результати. Огляд підготовлено на основі аналізу наукових публікацій, у яких розглядаються технології розпилювального сушіння, відцентрового формування волокон та електроформування. До аналізу були включені оригінальні дослідження, оглядові статті та публікації, присвячені принципам роботи зазначених технологій, особливостям технологічних процесів, характеристикам отриманих матеріалів, а також можливостям їх застосування для підвищення біодоступності та контрольованого вивільнення лікарських речовин, та розробки сучасних систем доставки лікарських засобів.

Під час аналізу особливу увагу приділяли впливу технологічних параметрів на морфологію частинок і волокон, розподіл їх розмірів, ступінь аморфізації активних фармацевтичних інгредієнтів, ефективність інкапсуляції та стабільність готових систем. Порівняльний аналіз проводили за критеріями продуктивності, масштабованості, економічності доцільності, можливостей промислового впровадження та перспектив використання у фармацевтичній галузі.

За результатами аналізу наукових публікацій встановлено, що серед сучасних технологій отримання мікро- та наноструктурованих систем для фармацевтичного застосування найбільш перспективними є розпилювальне сушіння, відцентрове формування волокон та електроформування. Їхні принципи, переваги, обмеження та перспективи використання розглянуто нижче.

Розпилювальне сушіння є однією з найпоширеніших технологій у фармацевтичній промисловості завдяки можливості масштабування процесу, високій продуктивності та здатності формувати частинки із заданими морфологічними й функціональними властивостями. Метод широко застосовується для отримання аморфних твердих дисперсних систем (ТДС) та мікрокапсульованих систем із покращеними показниками розчинності й стабільності [2, 4].

Відцентрове формування волокон є технологією, яка базується на використанні відцентрових сил для утворення мікро- та нановолокон без застосування високої напруги. Цей метод характеризується високою продуктивністю та перспективністю масштабування для промислового виробництва. Одержані волокнисті матеріали демонструють значний потенціал для створення систем доставки лікарських засобів, покриттів для загоєння ран та тканино-інженерних конструкцій [5, 6].

Електроформування – технологія для отримання ультратонких волокон шляхом витягування полімерного розчину або розплаву під дією високовольтного електричного поля. Завдяки високій питомій площі поверхні та можливості контролю структури волокон ця технологія також успішно використовується для покращення розчинності, створення систем пролонгованого вивільнення препаратів, покриттів для загоєння ран та біоміметичних матриць для регенеративної медицини [1, 3].

Незважаючи на значний прогрес у розвитку зазначених технологій, вибір оптимального методу отримання мікро- та наноструктурованих систем для фармацевтичного застосування залишається актуальним завданням, оскільки кінцеві властивості продукту визначаються поєднанням характеристик вихідних матеріалів та параметрів технологічного процесу. Тому проведення порівняльного аналізу сучасних методів розпилювального сушіння, відцентрового формування волокон та електроформування є важливим для обґрунтування їх ефективного застосування у фармацевтичній розробці.

Розпилювальне сушіння. Розпилювальне сушіння є однією з найстаріших та найпоширеніших технологій отримання сухих порошкоподібних матеріалів із розчинів, суспензій або емульсій. Перші промислові установки для розпилювального сушіння були розроблені наприкінці XIX століття для виробництва молочних порошоків, однак упродовж останніх десятиліть метод набув широкого застосування у фармацевтичній промисловості завдяки можливості отримання частинок із контрольованими фізико-хімічними властивостями [2].

Принцип роботи методу полягає у перетворенні рідкої системи на дрібнодисперсний аерозоль з подальшим швидким висушуванням крапель у потоці нагрітого газу. Типова розпилювальна сушарка складається з резервуара для вихідного розчину, системи подачі рідини, форсунки або роторного розпилювача, сушильної камери, системи подачі гарячого повітря, циклону для збору частинок та приймального контейнера для готового продукту [2].

Під час процесу рідкий розчин розпорошується через форсунку з утворенням дрібних крапель, які контактують із гарячим сушильним агентом. Внаслідок швидкого випаровування розчинника відбувається формування сухих частинок із заданими морфологічними характеристиками. Залежно від умов процесу можуть утворюватися частинки зі складною внутрішньою структурою різної форми та розмірів.

Особливе значення для фармацевтичної технології має можливість формування аморфних ТДС. Завдяки надзвичайно швидкому видаленню розчинника процес часто перешкоджає кристалізації активної речовини, що сприяє підвищенню розчинності та біодоступності лікарських препаратів.

Однією з головних переваг розпилювального сушіння є висока продуктивність процесу. Технологія дозволяє безперервно виробляти значні обсяги ТДС із високою відтворюваністю характеристик продукту. Важливою перевагою методу є також легке масштабування від лабораторних установок до промислового виробництва. Можливість перенесення параметрів процесу між різними масштабами значно спрощує впровадження нових фармацевтичних розробок у виробництво.

Розпилювальне сушіння широко використовується у фармацевтичній промисловості для виробництва інгаляційних порошоків, мікрокапсул, вакцин, біофармацевтичних препаратів та інших лікарських форм, що підтверджує його високу технологічність і відповідність вимогам сучасного виробництва. Окремою перевагою є можливість отримання аморфних ТДС

активних фармацевтичних інгредієнтів (АФІ) у полімерних матрицях. Такі системи дозволяють суттєво підвищити швидкість розчинення та біодоступність малорозчинних лікарських речовин [2].

Незважаючи на численні переваги, розпилювальне сушіння має певні обмеження. Одним із них є температурний вплив на матеріал, оскільки високі температури сушильного агенту можуть призводити до часткової деградації деяких АФІ та допоміжних речовин [2, 4].

У зв'язку з цим існують обмеження щодо використання даного методу для термолабільних сполук, зокрема білків, пептидів, вакцин та інших біологічних препаратів. Для таких систем необхідний ретельний підбір параметрів процесу та стабілізуючих допоміжних речовин [2].

Ще одним обмеженням технології є те, що розпилювальне сушіння забезпечує отримання переважно мікро- та наночастинок, а не безперервних волокон. Тому для створення високопористих волокнистих структур частіше застосовують електроформування або відцентрове формування волокон [1, 5, 6].

Сучасні тенденції розвитку розпилювального сушіння. Упродовж останніх років технологія розпилювального сушіння активно розвивається у напрямку отримання нанорозмірних частинок, стабілізації біологічних препаратів, створення сухих форм вакцин, інгаляційних лікарських систем та впровадження інструментів штучного інтелекту для керування технологічними процесами. Ці тенденції пов'язані зі зростанням вимог до ефективності, стабільності та персоналізації фармацевтичних препаратів [7, 8].

Одним із найперспективніших напрямів є використання технології нанорозпилювального сушіння, яка дозволяє отримувати частинки субмікронного та нанометрового діапазону з вузьким розподілом за розміром. На відміну від традиційного розпилювального сушіння, нанорозпилювальне сушіння використовує мембранні розпилювачі та електростатичні колектори, що забезпечує високу ефективність уловлювання дрібнодисперсних частинок і можливість роботи з обмеженими кількостями високовартісних АФІ [8].

Завдяки такому підходу вдається покращити розчинність малорозчинних активних фармацевтичних інгредієнтів, підвищити біодоступність препаратів та створювати нові системи доставки лікарських речовин на основі наночастинок [7, 9].

Сучасні дослідження дедалі частіше спрямовуються на використання розпилювального сушіння для інкапсуляції біологічних молекул, таких як білки, пептиди, моноклональні антитіла, ферменти та нуклеїнові кислоти. Формування захисної полімерної матриці навколо активної речовини дозволяє зменшити її деградацію під час зберігання та транспортування. Особливу увагу приділяють підбору стабілізуючих допоміжних речовин (сахароза, манітол, амінокислоти тощо), які захищають структуру біологічних молекул від денатурації під час сушіння [9]. Це відкриває перспективи для створення термостабільних біофармацевтичних препаратів із тривалим терміном придатності [7].

Одним із найбільш успішних напрямків комерційного використання розпилювального сушіння є створення сухих порошків для інгаляційного введення. Метод дозволяє отримувати частинки з діаметром 1–5 мкм, що забезпечує ефективне проникнення препарату до нижніх відділів дихальних шляхів [4, 8].

Сучасні дослідження зосереджені на створенні інгаляційних форм на основі наноліпідних систем, біофармацевтичних препаратів та вакцин, а також на для підвищення ефективності доставки лікарських засобів системної дії у легені [4].

Новітнім напрямом розвитку технології є застосування штучного інтелекту та машинного навчання для прогнозування характеристик ТДС, оптимізації параметрів сушіння та масштабування виробництва. Традиційні підходи до моделювання процесу часто потребують значних обчислювальних ресурсів, тому все більшої популярності набувають

гібридні моделі, які поєднують методи комп'ютерної гідродинаміки із алгоритмами машинного навчання [8].

Сучасні дослідження також розглядають використання систем PAT (Process Analytical Technology) та методи інтерпретації рішень штучного інтелекту (Explainable AI) для контролю критичних параметрів процесу в режимі реального часу. Такі підходи можуть суттєво скоротити витрати на розробку лікарських форм та підвищити відтворюваність виробництва [7].

Відцентрове формування волокон. Відцентрове формування волокон є сучасною технологією отримання мікро- та нановолокон, у якій для витягування полімерних струменів використовується відцентрова сила, що виникає під час швидкого обертання головки з полімерним розчином або розплавом.

На відміну від електроформування, де основною рушійною силою є електростатичне поле, у відцентровому формуванні утворення волокон відбувається внаслідок перевищення відцентрової сили над силами поверхневого натягу. Коли швидкість обертання досягає критичного значення, полімерний розчин або розплав викидається через отвори ротора у вигляді тонких струменів, які під час руху розтягуються та тверднуть внаслідок випаровування розчинника або охолодження розплаву [5, 6].

Залежно від типу вихідного матеріалу розрізняють [6, 10]:

- формування волокон із полімерного розчину;
- формування волокон безпосередньо з полімерного розплаву.

Технологія дозволяє отримувати волокна діаметром від кількох сотень нанометрів до декількох мікрометрів. Морфологія та розміри волокон визначаються швидкістю обертання, в'язкістю системи, концентрацією полімеру, розміром сопел та умовами навколишнього середовища.

Однією з головних переваг відцентрового формування є висока продуктивність процесу, що робить технологію перспективною для промислового виробництва волокнистих матеріалів [5, 6].

Істотною перевагою є також відсутність необхідності використання високої напруги. Це зменшує енергоспоживання, підвищує безпеку процесу та дозволяє працювати з матеріалами, які мають недостатню електропровідність для електроформування [5].

Попри численні переваги, відцентрове формування має певні обмеження. Одним із головних недоліків є менш точний контроль за діаметром волокон, ніж при електроформуванні. Розмір волокон значною мірою залежить від реологічних властивостей полімерної системи та швидкості обертання ротора, що ускладнює отримання матеріалів із вузьким розподілом за діаметром.

Ще одним недоліком є складність отримання ультратонких нановолокон діаметром менш ніж 100 нм. У більшості випадків відцентрове формування забезпечує отримання волокон мікронного або субмікронного діапазону, тоді як для створення надтонких нановолокон перевага часто залишається за електроформуванням. Також під час процесу можливе утворення дефектів у вигляді крапель або агломератів, особливо при недостатній концентрації полімеру чи неоптимальних параметрах обертання [5, 6].

Сучасні тенденції у технології відцентрового формування волокон. Одним із найбільш активно досліджуваних напрямів є відцентрове формування волокон із розплаву у якому волокна формуються без використання органічних розчинників. Такий підхід є екологічно безпечнішим, спрощує очищення готового продукту та полегшує масштабування виробництва. Особливий інтерес викликає отримання волокон із полілактиду (PLA), полікапролактону (PCL), полігліколіду (PGA) та інших термопластичних полімерів [10, 11].

Використання розплавів також дозволяє зменшити залишковий вміст розчинників у готовому матеріалі, що є важливим для фармацевтичного і медичного застосування [10].

Значна кількість сучасних досліджень присвячена використанню біорозкладних полімерів, таких як PLA, PCL, PGA та їх кополімерів. Такі матеріали поєднують достатні механічні властивості з біосумісністю та здатністю поступово деградувати в організмі без утворення токсичних продуктів. Біорозкладні волокна розглядаються як перспективна основа для систем доставки лікарських засобів, тканинної інженерії та регенеративної медицини [5, 6, 12].

Одним із найбільш перспективних напрямів є розробка систем для захисту та регенерації пошкоджених тканин на основі відцентрово сформованих волокон. Завдяки великій питомій площі поверхні та здатності інкорпорувати антимікробні й протизапальні агенти такі матеріали забезпечують оптимальні умови для загоєння ран [5, 12].

Останніми роками значно розширюється застосування відцентрово сформованих волокон для створення фільтраційних мембран. Такі матеріали характеризуються високою проникністю, розвиненою пористою структурою та можливістю регулювання розміру пор. Вони використовуються для очищення води, повітря, затримування мікроорганізмів, виготовлення антимікробних фільтрів та захисних матеріалів. Висока продуктивність процесу робить технологію особливо привабливою для масштабного виробництва фільтраційних систем [5, 6].

Окрему увагу приділяють розробці волокон типу «ядро – оболонка», багатошарових волокнистих систем та гібридних матеріалів, отриманих шляхом комбінування відцентрового формування з електроформуванням [5].

Особливий інтерес становлять багатокомпонентні волокнисті структури з натуральними полімерними компонентами, срібними наночастинками та біоактивними сполуками, які демонструють виражені антибактеріальні властивості та сприяють регенерації тканин [12].

Вагомий внесок у розвиток технології відцентрового формування волокон у фармацевтичній галузі зроблено українськими дослідниками. Проведені роботи продемонстрували можливість отримання вискорозчинних ТДС на основі полімерних носіїв і малорозчинних АФІ, зокрема німесулідів та гесперидину. Встановлено, що формування волокон дозволяє зменшити кристалічність субстанцій, підвищити швидкість розчинення та забезпечити покращені біофармацевтичні характеристики. Це відкриває широкі перспективи використання цієї технології для створення лікарських препаратів нового покоління [13, 14].

Електроформування. Електроформування є одним із найбільш перспективних методів отримання мікро- та нановолокон. Метод базується на використанні електростатичних сил для витягування тонких полімерних струменів із розчину або розплаву з подальшим формуванням безперервних волокон діаметром від десятків нанометрів до кількох мікрометрів [1, 3, 15].

Ключовим етапом процесу є утворення конуса Тейлора. Під дією високої напруги заряд накопичується на поверхні полімерної краплі. Коли електростатичні сили перевищують сили поверхневого натягу, крапля набуває конічної форми, а з вершини конуса викидається тонкий заряджений струмінь полімеру [3, 15].

У процесі руху до колектору струмінь зазнає численних відхилень траєкторії струменя, що супроводжуються його інтенсивним розтягуванням та зменшенням діаметра. Одночасно відбувається випаровування розчинника або охолодження розплаву, внаслідок чого формуються тверді волокна, які осідають на колекторі у вигляді нетканого волокнистого мату [1, 3].

Основними елементами установки є джерело високої напруги, капіляр або голка, система подачі розчину та колектор для збору волокон [1].

Головною перевагою електроформування є можливість отримання волокон нанометрового діапазону, що значно перевищує можливості більшості інших технологій формування волокон [1, 3].

ТДС отримані даним методом характеризуються надзвичайно великою питомою поверхнею, що сприяє ефективній адсорбції, швидкому розчиненню лікарських речовин та підвищенню швидкості масообміну [1, 15].

Важливою перевагою є можливість контролю структури волокон. Шляхом зміни складу розчину та параметрів процесу можна регулювати діаметр волокон, пористість, орієнтацію, морфологію поверхні та швидкість вивільнення лікарських речовин [1, 17].

Отримані матеріали також характеризуються високою пористістю, що забезпечує хороший транспорт кисню, поживних речовин та біологічних рідин. Це особливо важливо для тканинної інженерії, ранових покриттів та систем доставки лікарських засобів [1, 15].

Незважаючи на численні переваги, електроформування має низку обмежень.

Найбільш суттєвим недоліком є невисока продуктивність процесу. У класичних одно-голкових системах швидкість утворення волокон є відносно низькою, що ускладнює промислове застосування технології [15, 17].

Більшість процесів електроформування потребують використання органічних розчинників, які можуть бути токсичними, легкозаймистими та вимагати додаткового контролю залишкових кількостей у готовій продукції [1, 15].

Ще одним обмеженням залишається складність масштабування виробництва. Перехід від лабораторних до промислових установок потребує забезпечення стабільності одночасного формування великої кількості струменів без погіршення якості волокон [1, 17].

Сучасні досягнення електроформування. Протягом останніх років розвиток електроформування був спрямований на підвищення продуктивності, створення складних багатофункціональних волокнистих структур, мінімізацію використання органічних розчинників та інтеграцію технології з цифровими методами керування процесами [1, 3, 17].

На відміну від класичного електроформування, де для екструзії полімерного розчину застосовується голка, безголковий метод виключає використання сопел. Роль дозатора в ньому виконує рухомий диск, струна або конусна поверхня, які вкриваються тонкою плівкою рідкого полімеру. Завдяки впливу потужного електричного поля на цій поверхні генерується множина паралельних струменів, що суттєво підвищує продуктивність синтезу нановолокон. [17].

Саме безголковий метод сьогодні розглядається як один із ключових шляхів промислового впровадження електроформованих матеріалів [1, 17].

Значну увагу також привертає коаксіальне електроформування, у якому використовуються концентрично розташовані капіляри для одночасної подачі двох різних рідин [17, 18].

У результаті формуються волокна типу «ядро – оболонка», що дозволяє:

- захищати нестабільні активні речовини;
- контролювати швидкість вивільнення препаратів;
- забезпечувати багатостадійне вивільнення лікарських засобів;
- інкапсулювати біологічні молекули та вакцини.

Подальшим розвитком коаксіальної технології стало багатоструменеве електроформування, у якому використовуються три та більше рідких потоків [3, 17].

Такі системи дозволяють отримувати складні багатошарові волокна та створювати сучасні системи доставки лікарських засобів з програмованим профілем вивільнення. Особливий інтерес вони викликають у розробці комбінованих препаратів, де необхідне послідовне або вибіркове вивільнення кількох активних компонентів [3].

Важливим сучасним напрямом є електроформування волокон із розплаву, де замість полімерних розчинів використовуються полімерні розплави [1, 3].

Основною перевагою підходу є повна або майже повна відмова від органічних розчинників, що підвищує безпечність процесу та спрощує регуляторне затвердження медичних і фармацевтичних продуктів. Крім того, метод дозволяє отримувати високочисті біомедичні матеріали для імплантатів та тканинної інженерії [1, 15].

Окремий напрям розвитку пов'язаний із формуванням тривимірних структур – 3D-електроформування. Традиційне електроформування зазвичай забезпечує формування відносно тонких ТДС із невеликою кількістю вільного простору між волокнами, що може обмежувати клітинну інфільтрацію.

Комбінування електроформування з 3D-друком, формуванням пористої структури з керованим укладанням волокон дозволяє створювати об'ємні матриці, які імітують позаклітинний матрикс тканин. Такі структури активно досліджуються для регенерації кісткової, хрящової, судинної та нервової тканин [1, 15].

Найновішим напрямом є використання штучного інтелекту та машинного навчання для розробки та керування процесом електроформування [15].

Алгоритми машинного навчання застосовуються для:

- прогнозування фізико-хімічних властивостей отриманих волоконних матеріалів;
- встановлення взаємозв'язку між параметрами процесу та характеристиками кінцевого продукту;
- вибору напруги, швидкості подачі та відстані до колектору;
- автоматичного виявлення дефектів волокон;
- мінімізації кількості експериментів шляхом віртуальної оптимізації параметрів процесу;
- масштабування виробництва, тобто забезпечення відтворюваності характеристик продукції під час переходу від лабораторного до промислового виробництва.

Поєднання електроформування із системами реального часу та ШІ-моделями розглядається як один із найбільш перспективних напрямів розвитку персоналізованих медичних і фармацевтичних технологій наступного покоління [18].

Порівняння технологій отримання мікро- та наноструктурованих систем для фармацевтичного застосування [1, 3, 6, 7].

Таблиця 1

Порівняльна характеристика розпилювального сушіння, відцентрового формування волокон та електроформування

Характеристика	Розпилювальне сушіння	Відцентрове формування волокон	Електроформування
Основний принцип	Висушування розпиленних крапель	Формування волокон під дією відцентрової сили	Формування волокон під дією електростатичних сил
Кінцевий продукт	Мікро- та наночастинки	Мікро- та нановолокна	Мікро- та нановолокна
Типовий розмір	1 - 100 мкм	0,2 - 10 мкм	20 - 1000 нм
Питома поверхня	Середня	Висока	Дуже висока
Пористість	Низька–середня	Висока	Дуже висока
Контроль морфології	Середній	Середній	Високий
Продуктивність	Висока	Дуже висока	Низька–середня
Масштабування	Промислово реалізоване	Добрі перспективи	Обмежене
Необхідність високої напруги	Ні	Ні	Так
Використання розчинників	Можливе	Можливе	Часто необхідне
Отримання ТДС	Відмінне	Обмежене	Добре

Закінчення табл. 1

Характеристика	Розпилювальне сушіння	Відцентрове формування волокон	Електроформування
Отримання ультратонких нановолокон	Неможливе	Обмежене	Найкраще
Основні переваги	Продуктивність, масштабування	Висока продуктивність, низька вартість	Контроль структури, нанорозмірність
Основні недоліки	Температурний вплив	Менший контроль діаметра	Низька продуктивність
Фармацевтичні застосування	Аморфні дисперсії, вакцини, інгаляційні порошки	Покриття для загоювання ран, доставка ліків	Контрольоване вивільнення, тканинна інженерія

Аналіз та порівняння технологій. Розпилювальне сушіння є найбільш промислово освоєною технологією серед розглянутих методів. Головними перевагами цього підходу є висока продуктивність, добра відтворюваність процесу, можливість масштабування та широке використання у виробництві лікарських засобів. Особливе значення метод має для отримання аморфних ТДС, що дозволяють покращувати розчинність і біодоступність малорозчинних АФІ. Водночас технологія переважно забезпечує формування мікрочастинок, а не волокнистих структур, що обмежує можливість створення високопористих матеріалів із надзвичайно великою питомою поверхнею [2, 6].

Відцентрове формування волокон є перспективним методом, що дозволяє одержувати значні кількості мікро- та нановолокон і характеризується кращими перспективами масштабування для промислового виробництва. Крім того, нижча вартість обладнання та простота конструкції підвищують економічну привабливість технології. Однак контроль діаметра волокон та їх морфології залишається менш точним порівняно з електроформуванням, а отримання ультратонких нановолокон є складнішим завданням [5, 6].

Електроформування забезпечує найвищий рівень контролю над структурою ТДС. Метод дозволяє отримувати волокна нанометрового діапазону з дуже великою питомою поверхнею та високою пористістю. Сучасні модифікації технології, значно розширюють можливості створення складних систем доставки лікарських речовин і біомедичних конструкцій.

Разом із тим електроформування все ще має обмеження, пов'язані з відносно низькою продуктивністю, використанням органічних розчинників та складністю масштабування процесу до промислового рівня. Але серед сучасних технологій отримання мікро- та наноструктурованих матеріалів саме електроформування демонструє найбільш динамічний розвиток та привертає значну увагу наукової спільноти. Аналіз сучасної наукової літератури свідчить про постійне зростання кількості публікацій, присвячених електроформованим ТДС, що пов'язано з широкими можливостями модифікації даного методу [1, 3, 15].

Дослідження показало, що електроформовані нановолокна на основі полікапролактону та желатину з дексаметазоном забезпечують контрольоване вивільнення препарату та ефективну протизапальну дію. Отримані результати підкреслюють важливість оптимізації розподілу лікарської речовини у волокнистій структурі та демонструють потенціал електроформованих ТДС для перев'язувальних засобів в імуномодельюючій терапії ран [14].

Популярність електроформування у фармацевтичній технології обумовлена його здатністю поєднувати процес формування носія лікарської речовини з одночасною інкапсуляцією активних фармацевтичних інгредієнтів. На відміну від багатьох традиційних

методів, електроформування дозволяє отримувати аморфні ТДС та системи з розвинуеною пористою структурою, що сприяють підвищенню швидкості розчинення і біодоступності лікарських препаратів [1, 3].

Так, для гесперидину [14] було показано, що включення АФІ до електроформованих нановолокон на основі полівінілпіролідону та гідроксипропіл- β -циклодекстрину забезпечує суттєве покращення його фармацевтичних властивостей, зокрема більш ніж восьмиразове підвищення розчинності та понад дев'ятикратне збільшення проникності через модель біологічної мембрани. Такі результати підтверджують високу ефективність електроформування для створення ТДС малорозчинних лікарських речовин.

Особливого значення технологія набуває в умовах розвитку персоналізованої медицини. Сучасні тенденції фармацевтичної розробки спрямовані на створення індивідуалізованих лікарських форм із можливістю точного підбору дози та профілю вивільнення активної речовини. Завдяки гнучкості процесу електроформування можна легко змінювати склад волокон, їхню морфологію, діаметр та архітектуру, адаптуючи систему доставки до конкретних терапевтичних потреб пацієнта. Перспективним напрямом є також використання електроформування для доставки біологічних препаратів. Дана перевага набуває особливої актуальності у зв'язку зі зростанням частки біотехнологічних препаратів на світовому фармацевтичному ринку [3, 15].

Значну увагу привертає розробка мукоадгезивних систем доставки лікарських речовин на основі електроформованих ТДС. Висока пористість та розвинена поверхня таких матеріалів забезпечує ефективний контакт зі слизовими оболонками та пролонгований час утримання препарату в місці введення. Подібні системи можуть використовуватися для букального, назального та офтальмологічного введення лікарських засобів [1, 3].

Одним із найбільш активно досліджуваних напрямів останніх років є створення ородисперсних ліків та ороплівок. Електроформовані волокнисті плівки швидко змочуються та розчиняються в ротовій порожнині, забезпечуючи швидке вивільнення активної речовини без необхідності ковтання традиційних таблеток. Такі системи особливо перспективні для дітей, літніх пацієнтів та осіб із порушеннями ковтання [3].

Широкого поширення набули електроформовані ТДС у складі покриттів для загоювання ран. Завдяки структурній подібності до позаклітинного матриксу, високій проникності для газів та здатності інкорпорувати антибактеріальні, протизапальні та регенеративні агенти такі волокнисті мати створюють сприятливі умови для загоєння тканин. Крім того, вони забезпечують захист рани від зовнішнього забруднення та підтримують оптимальне вологе середовище [1, 15].

Електроформування розглядається як перспективна технологія для створення локальних систем доставки імунотерапевтичних агентів у лікуванні раку голови та шиї. Завдяки високій площі поверхні та можливості інкапсуляції біологічно активних молекул у електроформованих ТДС забезпечується контрольоване та таргетоване вивільнення препаратів без системної токсичності. Такий підхід відкриває можливості для персоналізованої медицини, зокрема у випадках позитивних хірургічних країв або складних анатомічних локалізацій пухлин. Інтеграція електроформованих систем з біомаркерами та сучасними методами ендоскопічної доставки може стати основою нової парадигми імуномодельючої терапії, спрямованої на зниження ризику рецидиву та покращення якості життя пацієнтів [19].

Дослідження підтвердило, що трансдермальна гелева система з німесулідом у формі резервуарного пластиру може забезпечити ефективне та безпечне контрольоване вивільнення препарату через шкіру. Оптимальна формула з 40% етанолу та 20% пропіленгліколю продемонструвала найвищі показники проникнення, швидкий початок дії та відсутність подразнювального ефекту. Отримані результати свідчать про потенціал такої системи як

альтернативи пероральним формам німесулід, що дозволяє знизити ризик побічних ефектів з боку шлунково-кишкового тракту та підвищити терапевтичну ефективність [20].

Таким чином, електроформування вже давно вийшло за межі класичної технології одержання нановолокон і перетворилося на універсальну платформу для створення інноваційних фармацевтичних та біомедичних систем. Постійне вдосконалення процесу, свідчить про подальше зростання ролі електроформування у створенні лікарських форм майбутнього [1, 3, 15–18].

Завдяки поєднанню можливості формування нанорозмірних волокон, високої питомої площі поверхні та широких можливостей інкапсуляції активних речовин електроформування сьогодні розглядається як одна з найбільш перспективних платформ для створення фармацевтичних систем нового покоління, здатних забезпечувати ефективну, безпечну та персоналізовану доставку лікарських засобів.

Висновки. У роботі проведено аналіз сучасних технологій отримання мікро- та наноструктурованих систем для фармацевтичного застосування, зокрема розпилювального сушіння, відцентрового формування волокон та електроформування. Встановлено, що кожна з розглянутих технологій має власні переваги, обмеження, загальні та специфічні сфери застосування, що визначають доцільність їх використання залежно від вимог до кінцевого продукту.

Аналіз сучасних публікацій свідчить про зростання наукового інтересу до технології електроформування та можливостей застосування методів штучного інтелекту для оптимізації процесів отримання мікро- та наноструктурованих систем. Це сприяє вдосконаленню технологічних підходів і розширенню потенційних сфер використання зазначених технологій.

Таким чином, усі три розглянуті технології є ефективними інструментами для створення сучасних фармацевтичних систем і мають власні переваги та обмеження. Водночас електроформування привертає значну увагу дослідників завдяки можливості отримання наноструктурованих матеріалів із контрольованими властивостями та широким потенціалом застосування в системах доставки лікарських речовин. Подальший розвиток даної технології поряд з удосконаленням методів розпилювального сушіння та відцентрового формування волокон сприятиме створенню більш ефективних і безпечних лікарських форм відповідно до сучасних потреб фармацевтичної науки та медицини.

References

1. Wang Q., Ji P., Bu T. et al. (2025). Recent Progress in the Application of Electrospinning Technology in the Biomedical Field. *Journal of Functional Biomaterials*, 16(7), 266. DOI: <https://doi.org/10.3390/jfb16070266>.
2. Ordoubadi, M., Wang, H., & Vehring, R. (2023). Mechanistic Formulation Design of Spray-Dried Powders. *KONA Powder and Particle Journal*, 40, 149–171. DOI: <https://doi.org/10.14356/kona.2023012>.
3. Lian, S., Lamprou, D., & Zhao, M. (2024). Electrospinning Technologies for the Delivery of Biopharmaceuticals: Current Status and Future Trends. *International Journal of Pharmaceutics*, 651, 123641. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2023.123641>.
4. Abu Elella, M.H., Al Khatib, A. O., & Al Obaidi, H. (2024). Spray-Dried Nanolipid Powders for Pulmonary Drug Delivery: A Comprehensive Mini

Література

1. Wang Q., Ji P., Bu T. et al. Recent Progress in the Application of Electrospinning Technology in the Biomedical Field. *Journal of Functional Biomaterials*. 2025. Vol. 16, No. 7. Article 266. DOI: <https://doi.org/10.3390/jfb16070266>.
2. Ordoubadi M., Wang H., Vehring R. Mechanistic Formulation Design of Spray-Dried Powders. *KONA Powder and Particle Journal*. 2023. Vol. 40. P. 149–171. DOI: <https://doi.org/10.14356/kona.2023012>.
3. Lian S., Lamprou D., Zhao M. Electrospinning Technologies for the Delivery of Biopharmaceuticals: Current Status and Future Trends. *International Journal of Pharmaceutics*. 2024. Vol. 651. Article 123641. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2023.123641>.
4. Abu Elella M. H., Al Khatib A. O., Al-Obaidi H. Spray-Dried Nanolipid Powders for Pulmonary Drug Delivery: A Comprehensive Mini Review.

- Review. *Pharmaceutics*, 16(5), 680. DOI: <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics16050680>.
5. Ahmed, J., Gultekinoglu, M., & Edirisinghe, M. (2024). Recent Developments in the Use of Centrifugal Spinning and Pressurized Gyration for Biomedical Applications. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 16(1), e1916. DOI: <https://doi.org/10.1002/wnan.1916>.
6. Marjuban, S. M. H., Rahman, M., Duza, S. S. et al. (2023). Recent Advances in Centrifugal Spinning and Their Applications in Tissue Engineering. *Polymers*, 15(5), 1253. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15051253>.
7. Wahab, W., Alshamsi, R., Alharsousi, B. et al. (2025). Recent Developments in Pharmaceutical Spray Drying: Modeling, Process Optimization, and Emerging Trends with Machine Learning. *Pharmaceutics*, 17(12), 1605. DOI: <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics17121605>.
8. Jadhav, K., Kole, E., Singh, R. et al. (2024). A Critical Review on Developments in Drying Technologies for Enhanced Stability and Bioavailability of Pharmaceuticals. *Drying Technology*, 42(9), 1415–1441. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373937.2024.2357181>.
9. Pudžiuvėlytė, L., Petrauskaitė, E., Stabrauskienė, J., & Bernatoniene, J. (2025). Spray-Drying Microencapsulation of Natural Bioactives: Advances in Sustainable Wall Materials. *Pharmaceutics*, 18(7), 963. DOI: <https://doi.org/10.3390/ph18070963>.
10. Naeimirad, M., Krins, B., & Gruter, G.-J. M. (2023). A Review on Melt-Spun Biodegradable Fibers. *Sustainability*, 15(19), 14474. DOI: <https://doi.org/10.3390/su151914474>.
11. Naeimirad, M., Krins, B., McLuskie, A. et al. (2025). Physical characterization and biodegradation of fibers produced by melt-spinning of aliphatic polyesters. *Sci Rep*, 15, 24543. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-025-04258-z>.
12. Tran, T. P. A., Luong, A. H., & Lin, W. C. (2024). Characterizations of Centrifugal Electrospun Polyvinyl Alcohol/Sodium Alginate/Tamanu Oil/Silver Nanoparticles Wound Dressing. *IEEE transactions on nanobioscience*, 23(2), 368–377. DOI: <https://doi.org/10.1109/TNB.2024.3371224>.
13. Lisovyi, V. M., & Bessarabov, V. I. (2024). Doslidzhennia tekhnologichnykh aspektiv vyhotovlennia polimernoho kompozytsiinoho materialu metodom vidtsentrovoho formuvannia volokon [Study of technological aspects of manufacture of polymer composite material by centrifugal fiber forming method]. *Technology Audit and Production Reserves*, 2024. Т. 4, № 3(78). С. 22–27. DOI: <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2024.310805>.
- Pharmaceutics*. 2024. Vol. 16, No. 5. Article 680. DOI: <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics16050680>.
5. Ahmed J., Gultekinoglu M., Edirisinghe M. Recent Developments in the Use of Centrifugal Spinning and Pressurized Gyration for Biomedical Applications. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*. 2024. Vol. 16, No. 1. Article e1916. DOI: <https://doi.org/10.1002/wnan.1916>.
6. Marjuban S. M. H., Rahman M., Duza S. S. et al. Recent Advances in Centrifugal Spinning and Their Applications in Tissue Engineering. *Polymers*. 2023. Vol. 15, No. 5. Article 1253. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15051253>.
7. Wahab W., Alshamsi R., Alharsousi B. et al. Recent Developments in Pharmaceutical Spray Drying: Modeling, Process Optimization, and Emerging Trends with Machine Learning. *Pharmaceutics*. 2025. Vol. 17, No. 12. Article 1605. DOI: <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics17121605>.
8. Jadhav K., Kole E., Singh R. et al. A Critical Review on Developments in Drying Technologies for Enhanced Stability and Bioavailability of Pharmaceuticals. *Drying Technology*. 2024. Vol. 42, No. 9. P. 1415–1441. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373937.2024.2357181>.
9. Pudžiuvėlytė L., Petrauskaitė E., Stabrauskienė J., Bernatoniene J. Spray-Drying Microencapsulation of Natural Bioactives: Advances in Sustainable Wall Materials. *Pharmaceutics*. 2025. Vol. 18, No. 7. Article 963. DOI: <https://doi.org/10.3390/ph18070963>.
10. Naeimirad M., Krins B., Gruter G.-J. M. A Review on Melt-Spun Biodegradable Fibers. *Sustainability*. 2023. Vol. 15, No. 19. Article 14474. DOI: <https://doi.org/10.3390/su151914474>.
11. Naeimirad M., Krins B., McLuskie A. et al. Physical Characterization and Biodegradation of Fibers Produced by Melt-Spinning of Aliphatic Polyesters. *Scientific Reports*. 2025. Vol. 15. Article 24543. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-025-04258-z>.
12. Tran T. P. A., Luong A. H., Lin W. C. Characterizations of Centrifugal Electrospun Polyvinyl Alcohol/Sodium Alginate/Tamanu Oil/Silver Nanoparticles Wound Dressing. *IEEE Transactions on Nanobioscience*. 2024. Vol. 23, No. 2. P. 368–377. DOI: <https://doi.org/10.1109/TNB.2024.3371224>.
13. Лісовий В. М., Бессарабов В. І. Дослідження технологічних аспектів виготовлення полімерного композиційного матеріалу методом відцентрового формування волокон. *Technology Audit and Production Reserves*. 2024. Т. 4, № 3(78). С. 22–27. DOI: <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2024.310805>.

- and Production Reserves, 4(3(78)), 22–27. DOI: <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2024.310805> [in Ukrainian].
14. Bessarabov, V., Lisovyi, V., Lyzhniuk, V., Kostiuk, V., Smishko, R., Yaremenko, V., Goy, A., Derkach, T., Kuzmina, G., & Gureyeva, S. (2025). Development and characterisation of polymeric solid dispersed systems of hesperidin, obtained by centrifugal fibre formation. *Heliyon*, 11(4), e42702. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2025.e42702>.
15. Teng, Y., Song, L., Shi, J., Lv, Q., Hou, S., & Ramakrishna, S. (2025). Advancing electrospinning towards the future of biomaterials in biomedical engineering. *Regenerative Biomaterials*, 12, rbaf034. DOI: <https://doi.org/10.1093/rb/rbaf034>.
16. Hossain, M. R., Alam, M. M., Esposito Corcione, C., Striani, R., & Alam, M. S. (2026). Electrospun Polycaprolactone/Gelatin Blended Nanofibre Textiles with Controlled Dexamethasone Release for Anti-Inflammatory Wound Dressings. *Polymers*, 18(12), 1495. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym18121495>.
17. Gupta, I., Rumde, P., Vannam, S. S., Patil, T. M., & Pongade, V. V. (2024). A Review On Electrospinning Techniques And Its Applications. *International Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2(10). DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.14000605>.
18. Alli, Y.A., Bamisaye, A., Ige, A.S. et al. (2026). Coaxial electrospinning as a promising technique for fabricating advanced materials for energy storage applications. *Discov Appl Sci*, 8, 88. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42452-025-07641-7>.
19. O'Meara, C. H., Nguyen, T. V., Jafri, Z., Boyer, M., Shonka, D. C., Jr., & Khachigian, L. M. (2024). Personalised Medicine and the Potential Role of Electrospinning for Targeted Immunotherapeutics in Head and Neck Cancer. *Nanomaterials*, 14(1), 6. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano14010006>.
20. Hassam, H., Shoaib, M. H., Yousuf, R. I. et al. (2022). Formulation development and evaluation of nimesulide transdermal gel patch system. *Polym. Bull.*, 79, 5121–5138. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03764-0>.
14. Bessarabov V., Lisovyi V., Lyzhniuk V., Kostiuk V., Smishko R., Yaremenko V., Goy A., Derkach T., Kuzmina G., Gureyeva S. Development and characterisation of polymeric solid dispersed systems of hesperidin, obtained by centrifugal fibre formation. *Heliyon*. 2025. Vol. 11, Issue 4. Article e42702. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2025.e42702>.
15. Teng Y., Song L., Shi J., Lv Q., Hou S., Ramakrishna S. Advancing Electrospinning Towards the Future of Biomaterials in Biomedical Engineering. *Regenerative Biomaterials*. 2025. Vol. 12. Article rbaf034. DOI: <https://doi.org/10.1093/rb/rbaf034>.
16. Hossain M. R., Alam M. M., Esposito Corcione C., Striani R., Alam M. S. Electrospun Polycaprolactone/Gelatin Blended Nanofibre Textiles with Controlled Dexamethasone Release for Anti-Inflammatory Wound Dressings. *Polymers*. 2026. Vol. 18, No. 12. Article 1495. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym18121495>.
17. Gupta I., Rumde P., Vannam S. S., Patil T. M., Pongade V. V. A Review on Electrospinning Techniques and Its Applications. *International Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2024. Vol. 2, No. 10. DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.14000605>.
18. Alli Y. A., Bamisaye A., Ige A. S. et al. Coaxial Electrospinning as a Promising Technique for Fabricating Advanced Materials for Energy Storage Applications. *Discover Applied Sciences*. 2026. Vol. 8. Article 88. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42452-025-07641-7>.
19. O'Meara C. H., Nguyen T. V., Jafri Z., Boyer M., Shonka D. C. Jr., Khachigian L. M. Personalised Medicine and the Potential Role of Electrospinning for Targeted Immunotherapeutics in Head and Neck Cancer. *Nanomaterials*. 2024. Vol. 14, No. 1. Article 6. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano14010006>.
20. Hassam H., Shoaib M. H., Yousuf R. I. et al. Formulation Development and Evaluation of Nimesulide Transdermal Gel Patch System. *Polymer Bulletin*. 2022. Vol. 79. P. 5121–5138. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03764-0>.

ISHCHENKO OLENA

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Professor of the Department of Industrial Pharmacy,
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine;
Leading Researcher, Department of Physical-Organic
Chemistry of Functional Substances and Materials,
L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic
Chemistry and Coal Chemistry
NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-9510-6005>
Scopus Author ID: 57200013816
E-mail: ishhenko.ov@knuutd.edu.ua

YEGANYAN MIKAEL

Postgraduate Student at the
Department of Industrial Pharmacy,
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
<https://orcid.org/0009-0000-1246-6594>
E-mail: yeganyan.mv@knuutd.edu.ua

Olena ISHCHENKO^{1,2}, Mikael YEGANYAN¹

¹ Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

² L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry
and Coal Chemistry NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

SPRAY DRYING, CENTRIFUGAL FIBRE FORMATION AND ELECTROSPINNING IN MODERN PHARMACEUTICAL TECHNOLOGIES

Purpose. The aim of this study was to review and compare modern technologies used for the production of micro- and nanostructured systems for pharmaceutical applications, including spray drying, centrifugal spinning, and electrospinning. Particular attention was paid to their ability to modify the physicochemical properties of active pharmaceutical ingredients, improve bioavailability, and support the development of modern drug delivery systems.

Methodology. The study was based on the analysis, systematization, and comparison of published scientific literature. Recent studies related to the production of micro- and nanostructured materials were reviewed, with a focus on technological principles, material characteristics, and the influence of process parameters on the properties of the final products. The technologies were compared in terms of productivity, scalability, morphology control, impact on active ingredient stability, and potential pharmaceutical applications.

Findings. The literature review showed that spray drying is a well-established and widely used technology for the preparation of amorphous solid dispersions that can improve the solubility and bioavailability of poorly soluble active pharmaceutical ingredients. Centrifugal spinning is characterized by high productivity, does not require high voltage, and has strong potential for industrial scale-up. Electrospinning allows the production of ultrafine fibers with a large specific surface area and precise control of material structure, making it suitable for advanced drug delivery systems with controlled and targeted release. It was found that the choice of technology depends on the properties of the active substance, the requirements of the final dosage form, and the manufacturing process.

Originality. The study provides a comprehensive comparison of three modern technologies for the production of micro- and nanostructured pharmaceutical systems. Their technological features, material characteristics, advantages, limitations, and future development prospects are summarized and discussed from the perspective of pharmaceutical development.

Practical value. The presented results can be used to select appropriate technologies for the development of modern pharmaceutical dosage forms based on micro- and nanostructured systems. The conclusions may be useful for pharmaceutical scientists, formulation developers, and industry professionals involved in improving drug performance and implementing innovative technological approaches in pharmaceutical research and manufacturing.

Keywords: electrospinning; spray drying; centrifugal fiber spinning; solid dispersions; nanofibers; drug delivery systems.

ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖИНІРИНГ

Комп'ютерний набір та макетування

КРИВОНОС Олена

Технічний редактор

ПЛАВАН Вікторія

Відповідальний за поліграфічне виконання

ОВЕЧКІНА Лілія

Підп. до друку 30.09.2026. Формат 60×84 1/8.
Ум. друк. арк. 13,48. Облік. вид. арк. 10,54. Наклад 100 пр. Зам. ____.

Видавець і виготовлювач Київський національний університет технологій та дизайну.
вул. Мала Шияновська, 2, м. Київ, 01011, Україна.

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

Журнал зареєстровано як суб'єкт у сфері друкованих медіа – ідентифікатор R30-05423
(Рішення Національної Ради від 08.08.2024 р. №2520).

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

TECHNOLOGIES AND ENGINEERING

Computer Typesetting & Modeling

KRYVONOS Olena

Technical Editor

PLAVAN Viktoriia

Responsible for printing

OVECHKINA Liliia

Printing proof 30.09.2026. Format 60×84 1/8.
Conditional sheet 13.48. Calculated sheet 10.54. Circulation 100 copies. Order N ____.

KNUTD Instant Printing Department.
Mala Shyianovska Street, 2, Kyiv, 01011, Ukraine.

Certificate KB №24822–14762 ПР від 19.04.2021 р.

Print media identifier R30-05423, 08.08.2024.

Certificate ДК № 993, 24.07.2002.