

ISSN 1998-7927(print) ISSN 2664-6498 (online)

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2026-300-2-96-106>

УДК 66.017

## ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ГІДРОЛІЗАТІВ ТЕТРАЕТОКСИСИЛАНІВ РІЗНОГО ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Тихонов П.С., Свідерський В.А.

### FEATURES OF THE TECHNOLOGY FOR OBTAINING HYDROLYSATES OF TETRAETHOXYSILANES FOR VARIOUS FUNCTIONAL PURPOSES

Tykhonov P.S., Sviderskyi V.A.

Актуальність дослідження гідролізатів тетраетоксисилану зумовлена широкими можливостями їх використання у створенні функціональних неорганічних і гібридних матеріалів із керованими властивостями, що застосовуються в матеріалознавстві, будівництві, медицині, енергетиці та захисних технологіях. У роботі узагальнено особливості отримання гідролізатів тетраетоксисилану у золь-гель процесі та проаналізовано основні технологічні параметри, що визначають їх фізико-хімічну стабільність і функціональне призначення. Розглянуто механізми гідролізу та поліконденсації етилсилікату у кислому та лужному середовищах, а також їх вплив на формування силоксанової структури золю. Показано, що співвідношення швидкостей гідролізу і конденсації суттєво залежить від рН середовища: у кислому середовищі гідроліз переважає над конденсацією, що сприяє формуванню однорідних прозорих золь, тоді як у лужному середовищі інтенсифікується конденсація і відбувається швидке утворення просторово зшитої силоксанової сітки та укрупнення частинок. Проаналізовано вплив молярного співвідношення  $H_2O/TEOS$ , типу каталізатора, природи розчинника, температури синтезу та умов перемішування на кінетику реакцій і стабільність системи. Встановлено, що оптимальні значення параметрів синтезу дозволяють контролювати морфологію частинок, ступінь зшивання силоксанової мережі та реологічні властивості гідролізатів. Окрему увагу приділено відмінностям між ТЕОС та етилсилікатом-40, що визначають їх застосування у лабораторних та промислових технологіях. Показано, що контроль складу золю та умов гідролізу дає можливість регулювати властивості кінцевих матеріалів і розширювати сфери їх використання. Узагальнено сучасні напрями застосування гідролізатів ТЕОС,

зокрема у формуванні захисних та антикорозійних покриттів, синтезі кремнеземних наночастинок, аерогелів, функціональних текстильних матеріалів, волокон та композиційних систем. Визначено основні проблеми, пов'язані з підвищенням стабільності золь, обмеженнями використання, відтворюваністю результатів та оптимізацією технологічних режимів золь-гель синтезу. Обґрунтовано перспективи подальших досліджень.  
**Ключові слова:** золь-гель процес, тетраетоксисилан, покриття, гідроліз, поліконденсація.

**Вступ.** Золь-гель процес — це «м'яка» мокра хімічна технологія, яка дозволяє синтезувати матеріали при низьких температурах, що зменшує споживання енергії на відміну від традиційних високотемпературних методів синтезу кераміки та покриттів. До його переваг ще відносяться легка масштабованість у промисловості, порівняна екологічна безпечність, внаслідок меншої кількості токсичних речовин та універсальність застосування. Стабільні гідролізати ТЕОС (тетраетоксисилану) у золь-гель технології десятки років є основою для отримання широкого спектра поліфункціональних матеріалів: від захисних покриттів на металах, склі, сонячних панелях, дереві до порошків різної дисперсності та зв'язуючих і просочуючих систем. Продукти відповідного гідролізу і конденсації в золь-гель синтезі корисні завдяки своїй бар'єрній і корозійній стійкості, особливо за можливості досягнення супергідрофобного стану шляхом

текстування поверхні, біомедичній сумісності, біостійкості, здатності до утворення гібридних органо-, неорганічних покриттів, підвищеній термостабільності.[1,2,3,4]. У процесі отримання стабільних гідролізітів можна систематично вивчати зв'язок умов синтезу і властивостей кінцевого матеріалу. Дослідження процесів гідролізу та конденсації ТЕОС у часі допомагає зрозуміти структурну еволюцію золю на молекулярному та нанорівнях і підібрати технологічні режими для подальшого прикладного використання. Можливість модифікації функціональними групами та введення добавок дозволяє розробляти інноваційні, гібридні матеріали з заданими хімічними та механічними властивостями, що має високу актуальність і науково-практичну значущість для матеріалознавства та інженерії.

**Постановка проблеми.** Попри значний обсяг досліджень, присвячених золь-гель системам на основі ТЕОС, у сучасній літературі відсутній узгоджений підхід до визначення критеріїв стабільності гідролізітів та їх класифікації залежно від умов синтезу і функціонального призначення. Дані щодо впливу рН, молярного співвідношення компонентів, типу каталізатора, розчинника та температури подаються фрагментарно, а результати різних авторів часто є складними для порівняння через відмінності у методиках проведення експериментів і характеристик отриманих систем. У більшості робіт увага зосереджується або на фундаментальних механізмах гідролізу і конденсації, або на прикладних аспектах застосування матеріалів, тоді як комплексний аналіз взаємозв'язку «умови синтезу – структура золю – властивості кінцевого продукту» представлений обмежено. Крім того, недостатньо систематизовані дані щодо довготривалої стабільності гідролізітів, впливу умов зберігання та реологічних характеристик на подальше використання систем у покриттях, порошках і композиційних матеріалах. У зв'язку з цим актуальним є узагальнення сучасних підходів до отримання стабільних гідролізітів ТЕОС та аналіз факторів, що визначають їх фізико-хімічну стабільність.

**Мета.** Метою даної оглядової статті є узагальнення сучасних наукових підходів до отримання стабільних гідролізітів тетраетоксисилану у золь-гель процесі, встановлення закономірностей впливу технологічних параметрів синтезу на фізико-хімічну стабільність золь і властивості кінцевих

матеріалів. У межах поставленої мети передбачається здійснити аналіз сучасних літературних даних щодо механізмів гідролізу та конденсації ТЕОС у різних середовищах, узагальнити вплив основних параметрів процесу — зокрема рН, молярного співвідношення прекурсорів, природи каталізатора, типу розчинника й температури — на поведінку золю та його стабільність у часі. Також даною роботою передбачено оглянути різноманітні застосування таких гідролізітів.

#### Виклад основного матеріалу.

Гідролітична поліконденсація етилсилікату досить складний, хоча і вивчений, процес паралельних і послідовних реакцій. Вважається, що початкові етоксигрупи(–OEt) заміщуються на гідроксильні(–OH), утворюючи силанолі (–Si–OH), або кремнієві кислоти які є нестабільними й переходять в силосанові(Si–O–Si) сполуки, безпосередньо формуючими полімерну 3D сітку. Через комплексність цього процесу завжди утворюється суміш складних продуктів.[5]

Первинний етап - гідроліз, є реакцією нуклеофільного заміщення першого порядку типу  $S_N2-Si$ , що характеризуються перехідним станом, в якому атом силіцію є п'ятикоординаним. Відбувається шляхом атаки молекули води на атом силіцію, що призводить до утворення силанолів (–Si–OH) і одночасного вивільнення етанолу. У водно-спиртовому середовищі без каталізатора реакція йде дуже повільно, тому для прискорення застосовують кислотний або лужний каталіз[5].

У кислому середовищі гідроліз тетраетоксисилану ініціюється протонуванням атома кисню в етоксигрупі або силосанового містка при атомі силіцію в олігомерах. Протонування підвищує електрофільність силіцію, роблячи його більш чутливим до нуклеофільної атаки молекули води. Внаслідок цього відбувається заміщення –OEt груп на –OH з утворенням силанолів і виділенням етанолу. Реакція проходить послідовно — від частково гідролізованих форм до повного перетворення  $Si(OR)_4$  у  $Si(OH)_4$ . (Рис. 1)

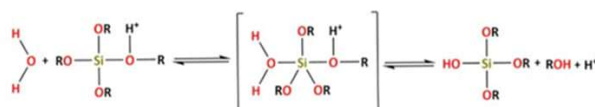


Рис. 1. Схема протікання гідролізу ТЕОС в кислому середовищі [6]

Конденсація у кислотному середовищі відбувається переважно через реакцію між протонуваними силанольними групами. Утворення Si–O–Si містків супроводжується виділенням води або спирту. Механізм зазвичай проходить через електрофільну активацію силанольної групи, що сприяє формуванню відносно лінійних або слабкорозгалужених полімерних ланцюгів[7]. (Рис. 2).

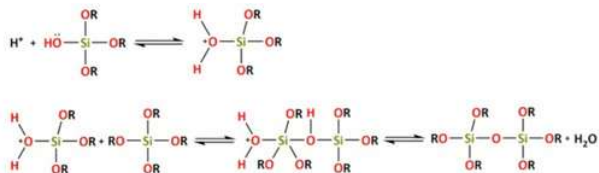


Рис. 2. Схема протікання конденсації ТЕОС в кислому середовищі [6]

Через те що конденсація відбувається повільніше, ніж гідроліз, формується більш однорідна мережа з меншим ступенем локальної агрегації. У результаті переважно виникають прозорі золі з невеликим розміром кластерів. Такі умови є сприятливими для формування тонких однорідних прозорих плівок і покриттів із низькою пористістю.

У лужному середовищі гідроліз відбувається за участю гідроксид-йонів, які безпосередньо атакують атом силіцію. На відміну від кислотного механізму, тут не відбувається попереднього протонування — реакція йде через нуклеофільний механізм з утворенням пентакоординованого перехідного стану. У цих умовах гідроліз і конденсація часто відбуваються майже одночасно. Як тільки утворюється силанольна група, вона швидко перетворюється в силанолят аніон і вступає в реакцію конденсації, що значно скорочує період існування окремих гідролізованих мономерів. (Рис.3).

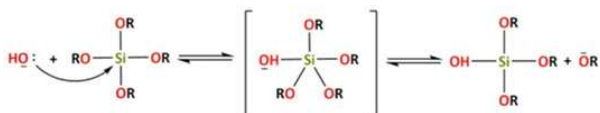


Рис. 3. Схема протікання гідролізу ТЕОС в лужному середовищі [6]

Конденсація в лужному середовищі проходить через депротонувати силанольні групи (Si–O<sup>-</sup>), які є сильними нуклеофілами. Це значно підвищує швидкість утворення Si–O–Si зв'язків. Припускають, що відбувається полімеризація за іонним механізмом. У

результаті формується тривимірна сітка з високим ступенем зшивання вже на ранніх стадіях процесу[7]. (Рис. 4)

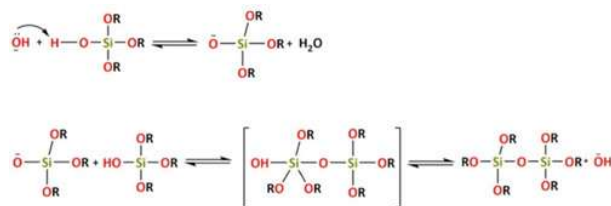


Рис. 4. Схема протікання конденсації ТЕОС в лужному середовищі [6]

Поверхневий заряд частинок визначає стабільність гідролізатів у процесі реакцій. Ізоелектрична точка кремнезему знаходиться в межах приблизно рН 2–3 залежно від умов синтезу, іонної сили та ступеня конденсації частинок. У цій області сумарний поверхневий заряд частинок SiO<sub>2</sub> прямує до нуля, що означає мінімальне електростатичне відштовхування між ними. Саме тому поблизу ізоелектричної точки зростає схильність до агрегації та коагуляції, а колоїдна стабільність є найнижчою. При відхиленні рН у кислу або лужну сторону поверхня набуває відповідно позитивного (Si–OH<sub>2</sub><sup>+</sup>) або негативного (Si–O<sup>-</sup>) заряду, що підвищує електростатичну стабілізацію золю[5,7,8].

Швидкість й тип процесів залежать від кислотності середовища. У сильноокислій області швидкість гідролізу є відносно високою, тоді як конденсація відбувається повільніше, що сприяє накопиченню силанольних груп і формуванню дрібних, менш зшитих структур. У проміжній зоні (близько нейтрального рН) швидкість гідролізу проходить через мінімум, де конденсація активізується, що змінює механізм структурування. У лужному середовищі (рН > 7) концентрація OH<sup>-</sup> різко прискорює нуклеофільну атаку на Si–OR та Si–OH групи, тому швидкість конденсації значно перевищує швидкість гідролізу. Це веде до швидкого формування зшитої мережі та укрупнення частинок. Ефективний плівкоутворювальний золь утворюється за умови повнішого гідролізу та обмеження конденсації[8]. (Рис. 5)

Встановлення і вимірювання рН є не такою простою задачею. Так як реакція відбувається не у водному середовищі, а зазвичай у суміші води й спирту, то звичайний індикаторний папір буде давати похибку, через те що він змочується спиртом. Але, його можна використовувати при

оцінці рН суміші води й каталізатора, необхідного для реакції, при чому слід вважати що при змішуванні з алкоксисилановим розчином він змінюватиметься. Тому кращим буде вимірювання потенціометрично, з калібруванням на відповідну суміш розчинників. Крім цього, стандартна шкала кислотності визначена для водних систем і не враховує специфічного впливу змішаного розчинника на активність іонів водню, враховуючи каталізатори різної сили. Наприклад, для розчинів сильних кислот у присутності гідролізованого ТЕОС величина рН практично відповідає  $-\log(c_{\text{Кислоти}})$  і слабо залежить від складу розчинника, що дозволяє використовувати скориговане значення рН як наближену характеристику активності протонів. Натомість у системах зі слабкими кислотами виміряне значення рН відображає не лише активність  $\text{H}^+$ , але й зміну констант дисоціації під впливом водно-спиртового середовища, що необхідно враховувати при інтерпретації кінетичних даних гідролізу та конденсації ТЕОС[9].

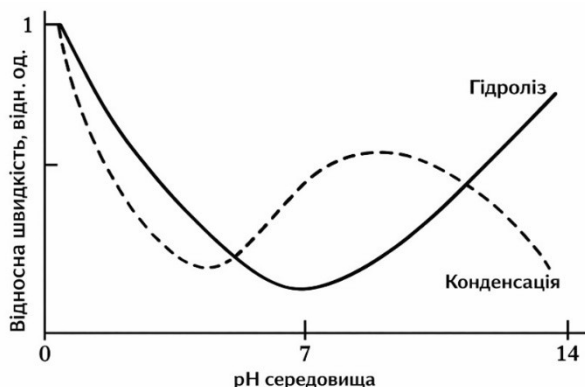


Рис. 5. Залежність відносних швидкостей гідролізу та конденсації від рН розчину [8]

Рівень рН визначає швидкість процесу і домінування гідролізу або конденсації при заданих умовах. Навіть невелика зміна цього параметру суттєво змінює якість утвореного продукту. Традиційно для отримання прозорих та однорідних тонких плівок обирають слабкокислий каталіз[10]. У лужних умовах отримують більш щільні, сферичні або монодисперсні частинки кремнезему, характерні для Штобер-подібних систем; такі матеріали застосовують як наповнювачі, абразиви, носії каталізаторів, пігменти, а також для одержання порошків і покриттів із підвищеною механічною міцністю[11].

Проте, два розчини з однаковим рН можуть мати різний час гелеутворення, залежно від природи протиіона, за інших рівних параметрів. Тому різні каталізатори неоднозначно можуть впливати на реакційне середовище[5]. Наприклад, найчастіше для кислотного каталізу застосовують сильні мінеральні кислоти  $\text{HCl}$  або  $\text{HNO}_3$ , у яких швидкість гідролізу достатньо контрольована порівняно з конденсацією. Причому нітратна сповільнює поліконденсацію шляхом утворення полімерів типу  $\text{Si-O-NO}_2$ [12]. У гідролізатах ТЕОС з  $\text{HF}$  та  $\text{H}_3\text{PO}_4$  конденсація відбувається приблизно на три порядки швидше, ніж в інших. Це пов'язано з каталізуючою дією аніона  $\text{F}^-$  і з утворенням донорно-акцепторних зв'язків між  $\text{H}_3\text{PO}_4$  та сусідніми силосановими ланцюгами. Ці містки можуть зближувати сусідні ланцюги один з одним і стерично полегшувати конденсацію між зв'язками  $\text{Si-OH}$  (або  $\text{SiOEt}$ ). Однак, ця проблема заслуговує на подальші дослідження[9]. Щодо лужного каталізу, часто використовується водний розчин амоніаку[13,14], або ж його сучасний аналог, більш м'який і водночас гідрофобізуючий агент – гексаметилдисилазан[15,16].

Вибір прекурсура значно впливає на синтез гідролізатів. Доступно декілька варіантів, які містять тетраетил ортосилікат. Найчастіше використовуються ЕТС-40, ЕТС-32 і ТЕОС. Етилсилікат-40 (ЕТС-40) відрізняється від тетраетоксисилану тим, що є сумішшю олігоетоксисилосанів різної розгалуженості, в тому числі і циклічних[17] із вмістом близько 40 %  $\text{SiO}_2$  в перерахунку, тоді як ТЕОС — це індивідуальна мономерна сполука  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  з теоретичним виходом близько 28 %  $\text{SiO}_2$ . Для більш точного визначення складу зазвичай проводиться хроматографічний аналіз фракцій отриманих під час вакуумної дистиляції. Завдяки попередньо сформованим зв'язкам  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ , ЕТС-40 має вищу в'язкість, менші леткість і усадку під час гідролізу та конденсації. Це зменшує тріщиноутворення і внутрішні напруження у товстих шарах покриттів, а також забезпечує кращі зв'язувальні властивості щодо мінеральних і металевих наповнювачів[18].

У практичному застосуванні ТЕОС переважно використовують як чистий прекурсор у контрольованих золь-гель процесах, для синтезу тонких плівок, наноструктур і функціональних покриттів, де важлива керована кінетика гідролізу. Натомість ЕТС-40 більш придатний для промислових

систем — зокрема як неорганічне зв'язувальне в ливарному виробництві, цинк-силікатних антикорозійних фарбах та термостійких покриттях — де необхідні підвищений вихід  $\text{SiO}_2$ , менша леткість і стабільність при формуванні масивних або товстошарових матеріалів.

Крім цього необхідно враховувати співвідношення субстрату й реагенту в реакції. Молярне співвідношення  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  ( $r$ ) є одним із ключових параметрів, що визначає кінетику гідролізу та механізм структуроутворення в золь-гель процесі. При гідролізі, кількість води на одну етоксильну групу 0,5 моль, заведено вважати стехіометричною нормою для подальшої конденсації в  $\text{SiO}_2$ -структуру. За низьких значень  $r$  ( $\approx 1-2$ ) швидкість гідролізу обмежена, а конденсаційні реакції відносно переважають, що сприяє формуванню лінійних або слабо розгалужених полімерних структур, з неповним заміщенням гідроксильних груп, придатних для прозорих покриттів і монолітних матеріалів. При середніх значеннях  $r$  ( $\approx 2-4$ ) досягається більш збалансоване співвідношення гідролізу та конденсації, що забезпечує формування тривимірної сітки полікремнієвих кислот з контрольованою пористістю, характерної для ксерогелів і функціональних покриттів [17,19]. Збільшення  $r$  до  $\geq 4$  суттєво прискорює як гідроліз, так і конденсацію, інтенсифікує нуклеацію та сприяє утворенню силікагелю або колоїдних частинок, що використовується для синтезу порошоків і монодисперсних  $\text{SiO}_2$  частинок. Найбільш стабільними є розчини у яких  $r$  є 2-2,5 згідно з експериментальними даними [20].

Оскільки етилсилікати не змішуються з водою, то у випадку ТЕОС найчастіше використовують нижчі спирти — етанол або ізопропанол. Оптимальним є етанол, він є продуктом гідролізу, тому система термодинамічно стабільніша, зменшується фазове розшарування і забезпечується рівномірний гідроліз. Він добре змішується з водою, знижує поверхневий натяг і дозволяє контролювати швидкість реакції. Ізопропанол дає повільніший гідроліз (через більшу стеричну перешкоду і нижчу полярність), що корисно для уповільнення гелеутворення та формування більш однорідних покриттів. Метанол прискорює процес, але є токсичнішим і частіше застосовується в лабораторії, ніж у промисловості. Для ЕТС-40 також переважно застосовують етанол, іноді ацетон оскільки він забезпечує добру сумісність з наявними

олігомерами та контроль в'язкості. У промислових покриттях можуть використовувати суміші спиртів або ароматичні розчинники (ксилол, толуол) для зменшення швидкості випаровування та товщини шару, але такі системи менш характерні для класичного золь-гель синтезу [5,7,11,12].

Відомі також методи гідролізу без використання розчинника [17,21], як більш екологічно чисті. Реакція тоді проходить локально на межі фаз, гідроліз відбувається нерівномірно, виникають мікроділянки з різною швидкістю конденсації, що призводить до агрегації частинок і нестабільного гелеутворення. Такі методи мають свої обмеження, наприклад у використанні в оптично прозорих однорідних плівках для сонячних панелей. Додавання спирту робить систему гомогенною, забезпечує рівномірний розподіл води та каталізатора і, відповідно, контрольовану кінетику, тому що золь-гель метод дуже чутливий до умов в мікрооб'ємах. Також розчинник регулює швидкість реакції. Розбавлення знижує локальну концентрацію реагентів, зменшує швидкість нуклеації частинок і дозволяє уникнути миттєвого гелеутворення. Це особливо важливо для формування тонких плівок або стабільних золів з контрольованим розміром частинок. Співвідношення розчинника і мономеру впливає на товщину утворюваних покриттів. Крім того, розчинник зменшує внутрішній напруження при висиханні. Спирт уповільнює випаровування, знижує поверхневий натяг і дозволяє формувати більш однорідну  $\text{Si-O-Si}$  сітку [22].

Процес протікає при відносно низьких температурах, що є вагомою перевагою. Підвищена температура здатна інтенсифікувати тепловиділення, що, своєю чергою, може передчасно ініціювати реакції конденсації вже на початкових стадіях гідролізу. Це сприяє швидкому зростанню частинок, коагуляції та можливому розшаруванню гідролізату і швидкому гелеутворенню. Реакція гідролізу етилсилікату езотермічна, що особливо помітно з сильними кислотами каталізаторами. З огляду на це, в літературі зустрічається охолодження вихідних реагентів попередньо до  $5-10^\circ\text{C}$  [12]. Зниження температури дозволяє зменшити екзотермічний ефект, уповільнити швидкість конденсації та забезпечити більш контрольований і повний перебіг гідролізу. Вирішальним слугує баланс між живучістю розчину і швидкістю процесу. Зазвичай це

кімнатна температура, яка може підтримуватися в середині реактора за допомогою охолоджувальних пристроїв[9].

Стабільність гідролізатів ТЕОС у часі знижується через безперервне протікання реакцій поліконденсації та поступове формування просторової силоксанової сітки: частинки укрупнюються, зростає ступінь зшивання, підвищується в'язкість, і система зрештою переходить у гель. Ступінь однорідності етилсилікатного золю знаходиться в прямій залежності від кінетичних параметрів протікання послідовно-паралельних реакцій гідролізу і поліконденсації етилсилікату. У процесі старіння відбувається структурна перебудова та ущільнення, що додатково зменшує колоїдну стабільність. Перемішування на ранніх стадіях забезпечує однорідність системи, а в більш структурованих золях може тимчасово знижувати в'язкість за рахунок руйнування слабких міжчастинкових зв'язків, однак після зупинки зсуву структура частково відновлюється[5,7]. Якщо перемішування продовжується довше, ніж триває стадія гідролізу, у системі починає домінувати поліконденсація в межах послідовно-паралельного каскаду «гідроліз-поліконденсація», що активізує зшивання силоксанових ланцюгів через місткові зв'язки Si-O-Si та пришвидшує формування тривимірної сітки. Натомість припинення перемішування одразу після завершення гідролізу сприяє інтенсивному росту колоїдних частинок саме полікремнієвої кислоти, причому швидкість їх укрупнення підвищується зі зростанням локальної концентрації кислотного каталізатора. В результаті золь стає структурно неоднорідним: у ньому співіснують асоційовані частинки різного розміру й різного ступеня поліконденсації. За надлишку кислоти формуються переважно зшиті, сітчасті структури, а за її дефіциту — більш лінійні полімерні форми[12].

**Функціональне призначення.** Розглянуті особливості процесів гідролізу ТЕОС дозволяють прогнозувати конкретні кінцеві властивості продукту та сучасні сфери ефективного використання.

Технологічні режими отримання гідролізатів тетраетоксисилану, а також їх подальше модифікування, витримання і перетворення визначає галузь застосування кінцевого матеріалу. Змінюючи умови синтезу можна впливати на властивості й поведінку отриманих систем в широкому діапазоні. Золь-

гель метод з таким прекурсором дозволяє отримувати наповнювачі для стоматологічних матеріалів, вогнезахисні покриття на тканинах для пожежників. У текстильній промисловості за допомогою просочення можна надавати тканинам водовідштовхувальність, масловідштовхувальність, та самоочищення[23,24]. Розчини на основі кремнезему з ТЕОС, підготовлені за допомогою методу золь-гель, є ідеальними для виробництва волокон за допомогою електропрядіння. Волокна, виготовлені за допомогою цього методу, демонструють вражаючі властивості, включаючи високу термостійкість, хімічну інертність та біосумісність. Крім того, вони мають такі переваги, як електропровідність, механічна міцність та велика площа поверхні, що робить їх дуже перспективними для зберігання енергії та застосування в електроніці[25].

Гідролізати ТЕОС є основою для отримання похідних аерогелів низької щільності ( $0,003-0,5$  г/см<sup>3</sup>) та мінімальної теплопровідності. Висока пористість дозволяє використовувати їх як ефективний адсорбент для збирання залишків фармацевтичних препаратів з доквілля та системах низькоризикової доставки ліків [26]. Гідрогелі на основі тетраетилортосилікату, що мають властивості реагувати на зсувне напруження та вивільняти ліки, можна отримати простим гідролізом з подальшою корекцією об'єму за допомогою водних розчинників та регулюванням рН. Вік гідролізату, який використовується для приготування, впливає на структуру наночастинок і жорсткість тиксогелів. Щобільше, механізм формування або порушення наночастинкової мережі значно впливає на профілі вивільнення включеного лікарського засобу[27].

Отримано гібридне супергідрофобне покриття з кутом контакту  $160^\circ$  і дуже низьким кутом скочування ( $<1^\circ$ ) з високою міцністю за допомогою золь-гель методу. Основними компонентами золю були тетраетил ортосилікат і метилтриетоксисилан як матриця золю, триетоксиктилсилан як прекурсор з низькою поверхневою енергією та наночастинки пірогенного кремнезему для формування шорсткості. Міцність покриття була значно покращена шляхом додавання золів з різними значеннями рН і почергового нанесення їх на скляну підкладку. За рН 4 велика кількість гідроксильних груп зумовила хорошу адгезію до підкладки, а за рН 8 - підвищена конденсація сприяла більшій гідрофобності. В результаті

довговічність супергідрофобних властивостей в умовах прискореного старіння досягла 1500 годин, що вважається високою стійкістю до старіння. Покриття зберегло свою гідрофобність після трьох циклів випробування на відшарування стрічки та 26 хвилин безперервної ерозії суспензією. Щодо золь-гель техніки, дослідження продемонструвало, як підвищити стійкість супергідрофобного покриття, використовуючи лише хімічні властивості золів та доступні матеріали на основі нефтормісних сполук[8].

Плівки  $\text{SiO}_2$  були виготовлені методом нанесення золь-гель системи на алюмінієві листи. Покриття, отримані за допомогою кислотного золю, однорідні й не мали дефектів. Структура покриттів, отриманих за допомогою основного золю, була пористою і містила нанометричні тріщини/отвори. Всі покриття мали хорошу корозійну стійкість, що тісно пов'язано з параметрами процесу нанесення покриття (зольний каталізатор, швидкість вилучення та температура термічної обробки) [28].

Кремнеземні золі, які містять гідрофільні (ОН) або гідрофобні ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) групи, можна отримати шляхом регулювання кількості води, ТЕОС і основного каталізатора, що має значний вплив на ступінь гідролізу та конденсації. Повний гідроліз ТЕОС призводив до конденсації у вигляді двовимірного лінійного ланцюга або тривимірної сітчастої структури з великою кількістю груп ОН. Неповний гідроліз ТЕОС супроводжується утворенням тривимірної сітчастої структури з групами  $\text{OC}_2\text{H}_5$ . Крім того, зі збільшенням кількості основного каталізатора розмір частинок кремнезему збільшувався, а кількість груп з одинарним зв'язком  $\text{OC}_2\text{H}_5$  зростала. Серія плівок кремнезему на поверхні які мали різні кути контакту з водою від  $7,7^\circ \pm 1,5^\circ$  до  $121,6^\circ \pm 1,8^\circ$ , була виготовлена за допомогою розробленого одноступеневого виробничого процесу, використовуючи лише золі кремнезему, отримані з ТЕОС, без будь-яких модифікацій. Поверхня неорганічних неметалевих, металевих і полімерних матеріалів могла підтримувати різну змочуваність. За термічної обробки гідрофобну плівку кремнезему можна було змінити на гідрофільну. Підвищення температури та подовження часу витримки були еквівалентні розриву хімічного зв'язку, що призводило до зміни змочуваності [29].

Гідролізати етилсилікату застосовуються як поверхневі просочувальні склади для обробки аеродромного цементобетону з метою зниження його проникності. Після нанесення вони проникають у поверхневий шар (кілька міліметрів) та в результаті гідролізу і конденсації утворюють додатковий С–S–Н гель, який ущільнює порову структуру, зменшує водопоглинання, проникнення хлоридів і глибину карбонізації[30].

**Перспективи для майбутніх досліджень і виклики.** У зв'язку із глобальною тенденцією щодо енергоефективності, зменшення відходів при виробництві, а також принципами зеленої хімії, золь-гель процес із неорганічними прекурсорами постає одним із перспективних методів при розробці нових технологічних матеріалів із керованими властивостями на молекулярному рівні. Простота регульованих параметрів синтезу, комерційна доступність прекурсорів, а також можливість масштабованості є привабливою перевагою для багатьох галузей використання гідролізатів етилсилікату як основи. А їх поєднання з наповнювачами й ко-прекурсорами робить можливість створення принципово нових гібридних матеріалів широкого вжитку.

При чому, безперечно, присутні деякі недоліки які лімітують та ускладнюють використання таких систем. До них можна віднести:

- кислотний каталіз золів обмежує їх використання на металах безпосередньо, наприклад на магнієвій підкладці - є потреба в розробці більш м'якого каталізу або використання проміжних шарів.

- висока усадка гелей створює проблеми з розтріскуванням при формуванні покриттів – умови нанесення повинні бути спроектовані відповідним чином, або ж необхідно вводити органічні замісники.

- стійкість в різних середовищах, наприклад у водному також має бути покращена – проведення досліджень і збір експериментальних даних за різних умов.

- висока чутливість до параметрів середовища впливає на без того і так комплексний процес золь-гель синтезу – використання комп'ютерних моделей на фундаментальному рівні дозволить прогнозувати властивості результуючого гідролізату та його застосування.

- обмежений термін зберігання і можливість неконтрольованого гелеутворення –

необхідне створення складів з контрольованою кінетикою.

• окремою проблемою залишається низька відтворюваність результатів, зумовлена чутливістю процесу до незначних змін технологічних параметрів, а також недостатній рівень статистичної обробки експериментальних даних, що ускладнює об'єктивну оцінку стабільності золів і кінетики гелеутворення.

**Висновки.** У статті було представлено актуальність і корисність золь-гель технології отримання гідролізатів тетраетоксисиланів як для науки, так і для специфічних галузей матеріалознавства й інженерії, завдяки чіткій залежності структура-властивості та можливості впровадження в промислових масштабах. На основі проаналізованої літератури оглянуто фундаментальні процеси гідролізу та конденсації ТЕОС. Визначено вплив основних технологічних параметрів синтезу на структуру золю і властивості кінцевого матеріалу. Показано, що властивості та умови отримання гідролізатів визначають їх область застосування. Також продемонстровано проблематику та можливі майбутні напрямки досліджень.

#### Л і т е р а т у р а

- Sol-gel based materials for biomedical applications / G. J. Owens et al. *Progress in Materials Science*. 2016. Vol. 77. P. 1–79. URL: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.12.001>.
- Wang D., Bierwagen G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*. 2009. Vol. 64, no. 4. P. 327–338. URL: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.010>.
- Preparation and characterization of hydrophobic coatings on wood surfaces by a sol-gel method and post-aging heat treatment / L. Qu et al. *Polymer Degradation and Stability*. 2020. P. 109429. URL: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.10.9429>.
- A Review on Transparent Superhydrophobic Coatings for Self-cleaning Solar Cell Panels: Its Fabrication, Robustness and Industrial Implementation / S. S. Ingole et al. *Surfaces and Interfaces*. 2025. P. 106794. URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.106794>.
- Brinker C. J. Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1988. Vol. 100, no. 1-3. P. 31–50. URL: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90005-1).
- Figueira R. B. Hybrid Sol-gel Coatings for Corrosion Mitigation: A Critical Review. *Polymers*. 2020. Vol. 12, no. 3. P. 689. URL: <https://doi.org/10.3390/polym12030689>.
- Hench L. L., West J. K. The sol-gel process. *Chemical Reviews*. 1990. Vol. 90, no. 1. P. 33–72. URL: <https://doi.org/10.1021/cr00099a003>.
- Tuning up Sol-Gel Process to Achieve Highly Durable Superhydrophobic Coating / R. R. Hashjin et al. *Surfaces and Interfaces*. 2022. P. 102282. URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102282>.
- Cihlár J. Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates. 1. Effect of pH and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1993. Vol. 70, no. 3. P. 239–251. URL: [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80298-s](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80298-s).
- Formation and prevention of fractures in sol-gel-derived thin films / E. J. Kappert et al. *Soft Matter*. 2015. Vol. 11, no. 5. P. 882–888. URL: <https://doi.org/10.1039/c4sm02085e>.
- Al-Saadi S., Singh Raman R. K. Silane Coatings for Corrosion and Microbiologically Influenced Corrosion Resistance of Mild Steel: A Review. *Materials*. 2022. Vol. 15, no. 21. P. 7809. URL: <https://doi.org/10.3390/ma15217809>.
- Керамічні, композиційні матеріали та вогнестійкі покриття на основі гібридних гелів : монографія / О. Б. Скородумова та ін. Харків : НУЦЗУ, 2017. 102 с.
- Two-step sol-gel method-based superhydrophobic SiO<sub>2</sub> antireflective coatings with high transmittance and excellent environmental stability / L. Ye et al. *Ceramics International*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.11.381>.
- Superhydrophobic silica antireflective coatings with high transmittance via one-step sol-gel process / J. Xu et al. *Thin Solid Films*. 2017. Vol. 631. P. 193–199. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.03.005>.
- Sol-gel processed silica based highly transparent self-cleaning coatings for solar glass covers / D. Adak et al. *Materials Today: Proceedings*. 2020. Vol. 33. P. 2429–2433. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.331>.
- A simple method for preparation of transparent hydrophobic silica-based coatings on different substrates / F. Wang et al. *Applied Physics A*. 2011. Vol. 106, no. 1. P. 229–235. URL: <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6566-y>.
- Семченко Г., Д. Золь-гель процес у керамічній технології. Харків, 1997. 144 с.
- Cihlár J. Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates. 2. Hydrolysis and polycondensation of ETS40 (ethyl silicate 40). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1993. Vol. 70, no. 3. P. 253–268. URL: [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80299-t](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80299-t).
- Sakka S., Kamiya K. The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films. *Journal of Non-*

- Crystalline Solids. 1982. Vol. 48, no. 1. P. 31–46. URL: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(82\)90244-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(82)90244-7).
20. Пашенко О. Поліфункціональні елементорганічні покриття. Київ : Вища шк., 1987. 198 с.
  21. Solvent-Free Process for the Development of Photocatalytic Membranes / R. M. Huertas et al. *Molecules*. 2019. Vol. 24, no. 24. P. 4481. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules24244481>.
  22. Issa A., Luyt A. Kinetics of Alkoxysilanes and Organoalkoxysilanes Polymerization: A Review. *Polymers*. 2019. Vol. 11, no. 3. P. 537. URL: <https://doi.org/10.3390/polym11030537>.
  23. Progress in Sol-Gel Technology for the Coatings of Fabrics / A. P. Periyasamy et al. *Materials*. 2020. Vol. 13, no. 8. P. 1838. URL: <https://doi.org/10.3390/ma13081838>.
  24. Control of the degradation of silica sol-gel hybrid coatings for metal implants prepared by the triple combination of alkoxysilanes / F. Romero-Gavilán et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2016. Vol. 453. P. 66–73. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.09.026>.
  25. TEOS-Based Fiber Fabrication via Electrospinning: Influence of Process Parameters and NMC Doping on Functional Properties / N. Tezgel et al. *Coatings*. 2025. Vol. 15, no. 10. P. 1220. URL: <https://doi.org/10.3390/coatings15101220>.
  26. Silica Aerogels in Nano Drug Delivery Systems: A Comprehensive Review from Preparation to Medical Applications / X. Qian et al. *Gels*. 2025. Vol. 11, no. 11. P. 859. URL: <https://doi.org/10.3390/gels11110859>.
  27. Serban B. A., Barrett-Catton E., Serban M. A. Tetraethyl Orthosilicate-Based Hydrogels for Drug Delivery—Effects of Their Nanoparticulate Structure on Release Properties. *Gels*. 2020. Vol. 6, no. 4. P. 38. URL: <https://doi.org/10.3390/gels6040038>.
  28. Adelhkani H., Nasoodi S., Jafari A. H. Corrosion protection properties of silica coatings formed by sol-gel method on Al: The effects of acidity, withdrawal speed, and annealing temperature. *Progress in Organic Coatings*. 2014. Vol. 77, no. 1. P. 142–145. URL: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.08.011>.
  29. Controlled hydrophilic/hydrophobic property of silica films by manipulating the hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane / X. Yang et al. *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 376. P. 1–9. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.068>.
  30. Li T., Wu Y. Effect of Modified Tetraethyl Orthosilicate Surface Treatment Agents on the Permeability of Airport Pavement Concrete. *Coatings*. 2022. Vol. 12, no. 7. P. 1027. URL: <https://doi.org/10.3390/coatings12071027>.
- ### References
1. Sol-gel based materials for biomedical applications / G. J. Owens et al. *Progress in Materials Science*. 2016. Vol. 77. P. 1–79. URL: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.12.001>.
  2. Wang D., Bierwagen G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*. 2009. Vol. 64, no. 4. P. 327–338. URL: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.010>.
  3. Preparation and characterization of hydrophobic coatings on wood surfaces by a sol-gel method and post-aging heat treatment / L. Qu et al. *Polymer Degradation and Stability*. 2020. P. 109429. URL: <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2020.10.9429>.
  4. A Review on Transparent Superhydrophobic Coatings for Self-cleaning Solar Cell Panels: Its Fabrication, Robustness and Industrial Implementation / S. S. Ingole et al. *Surfaces and Interfaces*. 2025. P. 106794. URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.106794>.
  5. Brinker C. J. Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1988. Vol. 100, no. 1-3. P. 31–50. URL: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90005-1).
  6. Figueira R. B. Hybrid Sol-gel Coatings for Corrosion Mitigation: A Critical Review. *Polymers*. 2020. Vol. 12, no. 3. P. 689. URL: <https://doi.org/10.3390/polym12030689>.
  7. Hench L. L., West J. K. The sol-gel process. *Chemical Reviews*. 1990. Vol. 90, no. 1. P. 33–72. URL: <https://doi.org/10.1021/cr00099a003>.
  8. Tuning up Sol-Gel Process to Achieve Highly Durable Superhydrophobic Coating / R. R. Hashjin et al. *Surfaces and Interfaces*. 2022. P. 102282. URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102282>.
  9. Cihlár J. Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates. 1. Effect of pH and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1993. Vol. 70, no. 3. P. 239–251. URL: [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80298-s](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80298-s).
  10. Formation and prevention of fractures in sol-gel-derived thin films / E. J. Kappert et al. *Soft Matter*. 2015. Vol. 11, no. 5. P. 882–888. URL: <https://doi.org/10.1039/c4sm02085e>.
  11. Al-Saadi S., Singh Raman R. K. Silane Coatings for Corrosion and Microbiologically Influenced Corrosion Resistance of Mild Steel: A Review. *Materials*. 2022. Vol. 15, no. 21. P. 7809. URL: <https://doi.org/10.3390/ma15217809>.
  12. Keramichni, kompozytsiini materialy ta vohnestiiki pokryttia na osnovi hibrydnykh heliv : monohrafiia / O. B. Skorodumova ta in. Kharkiv : NUTSZU, 2017. 102 s.
  13. Two-step sol-gel method-based superhydrophobic SiO<sub>2</sub> antireflective coatings with high transmittance and excellent environmental stability / L. Ye et al.

- Ceramics International. 2024. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.11.381>.
14. Superhydrophobic silica antireflective coatings with high transmittance via one-step sol-gel process / J. Xu et al. *Thin Solid Films*. 2017. Vol. 631. P. 193–199. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.03.005>.
  15. Sol-gel processed silica based highly transparent self-cleaning coatings for solar glass covers / D. Adak et al. *Materials Today: Proceedings*. 2020. Vol. 33. P. 2429–2433. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.331>.
  16. A simple method for preparation of transparent hydrophobic silica-based coatings on different substrates / F. Wang et al. *Applied Physics A*. 2011. Vol. 106, no. 1. P. 229–235. URL: <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6566-y>.
  17. Semchenko H., D. Zol-hel protses u keramichnii tekhnologii. Kharkiv, 1997. 144 s.
  18. Cihlár J. Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates. 2. Hydrolysis and polycondensation of ETS40 (ethyl silicate 40). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1993. Vol. 70, no. 3. P. 253–268. URL: [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80299-t](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80299-t).
  19. Sakka S., Kamiya K. The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1982. Vol. 48, no. 1. P. 31–46. URL: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(82\)90244-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(82)90244-7).
  20. Pashchenko O. Polifunktsionalni elementorhanichni pokryttia. Kyiv : Vyscha shk., 1987. 198 s.
  21. Solvent-Free Process for the Development of Photocatalytic Membranes / R. M. Huertas et al. *Molecules*. 2019. Vol. 24, no. 24. P. 4481. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules24244481>.
  22. Issa A., Luyt A. Kinetics of Alkoxysilanes and Organoalkoxysilanes Polymerization: A Review. *Polymers*. 2019. Vol. 11, no. 3. P. 537. URL: <https://doi.org/10.3390/polym11030537>.
  23. Progress in Sol-Gel Technology for the Coatings of Fabrics / A. P. Periyasamy et al. *Materials*. 2020. Vol. 13, no. 8. P. 1838. URL: <https://doi.org/10.3390/ma13081838>.
  24. Control of the degradation of silica sol-gel hybrid coatings for metal implants prepared by the triple combination of alkoxysilanes / F. Romero-Gavilán et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2016. Vol. 453. P. 66–73. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.09.026>.
  25. TEOS-Based Fiber Fabrication via Electrospinning: Influence of Process Parameters and NMC Doping on Functional Properties / N. Tezgel et al. *Coatings*. 2025. Vol. 15, no. 10. P. 1220. URL: <https://doi.org/10.3390/coatings15101220>.
  26. Silica Aerogels in Nano Drug Delivery Systems: A Comprehensive Review from Preparation to Medical Applications / X. Qian et al. *Gels*. 2025. Vol. 11, no. 11. P. 859. URL: <https://doi.org/10.3390/gels11110859>.
  27. Serban B. A., Barrett-Catton E., Serban M. A. Tetraethyl Orthosilicate-Based Hydrogels for Drug Delivery—Effects of Their Nanoparticulate Structure on Release Properties. *Gels*. 2020. Vol. 6, no. 4. P. 38. URL: <https://doi.org/10.3390/gels6040038>.
  28. Adelkhani H., Nasoodi S., Jafari A. H. Corrosion protection properties of silica coatings formed by sol-gel method on Al: The effects of acidity, withdrawal speed, and annealing temperature. *Progress in Organic Coatings*. 2014. Vol. 77, no. 1. P. 142–145. URL: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.08.011>.
  29. Controlled hydrophilic/hydrophobic property of silica films by manipulating the hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane / X. Yang et al. *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 376. P. 1–9. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.068>.
  30. Li T., Wu Y. Effect of Modified Tetraethyl Orthosilicate Surface Treatment Agents on the Permeability of Airport Pavement Concrete. *Coatings*. 2022. Vol. 12, no. 7. P. 1027. URL: <https://doi.org/10.3390/coatings12071027>.
- Tykhonov P.S., Sviderskyi V. A. Features of the technology for obtaining tetraethoxysilane hydrolysates for various functional purposes**
- The relevance of studying tetraethoxysilane hydrolysates is due to their wide range of applications in the creation of functional inorganic and hybrid materials with controlled properties, which are used in materials science, construction, medicine, energy, and protective technologies. The paper summarizes the features of obtaining tetraethoxysilane hydrolysates in the sol-gel process and analyzes the main technological parameters that determine their physicochemical stability and functional purpose. The mechanisms of hydrolysis and polycondensation of ethyl silicate in acidic and alkaline environments, as well as their influence on the formation of the siloxane structure of the sol, are considered. It is shown that the ratio of hydrolysis and condensation rates significantly depends on the pH of the environment: in an acidic environment, hydrolysis prevails over condensation, which contributes to the formation of homogeneous transparent sols, while in an alkaline environment, condensation intensifies and rapid formation of a spatially cross-linked siloxane network and particle enlargement occurs. The influence of the molar ratio of H<sub>2</sub>O/TEOS, the type of catalyst, the nature of the solvent, the synthesis temperature, and the stirring conditions on the reaction kinetics and stability of the system was analyzed. It has been established that the optimal values of the synthesis parameters allow control of the particle morphology, the degree of siloxane network cross-linking, and the rheological properties of the hydrolysates. Particular attention is paid to the differences between TEOS and ethyl silicate-40, which*

*determine their application in laboratory and industrial technologies. It is shown that control of the sol composition and hydrolysis conditions makes it possible to regulate the properties of the final materials and expand their areas of application. The modern directions of application of TEOS hydrolysates are summarized, in particular in the formation of protective and anti-corrosion coatings, the synthesis of silica nanoparticles, aerogels, functional textile materials, fibers, and composite systems. The main problems associated with increasing the stability of sols, restrictions on use, reproducibility of results, and optimization of sol-gel synthesis technological modes are identified. The prospects for further research are substantiated.*

**Keywords:** *sol-gel process, tetraethoxysilane, coatings, hydrolysis, polycondensation;*

**Тихонов Платон Сергійович** – аспірант кафедри хімічної технології композиційних матеріалів хіміко-технологічного факультету, Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", ORCID 0009-0004-7208-6613.

tykhonov.platon@iill.kpi.ua

**Свідерський Валентин Анатолійович** – д.т.н., професор кафедри хімічної технології композиційних матеріалів хіміко-технологічного факультету, Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", ORCID 0000-0002-4457-6875.

xtkm@kpi.ua.

Дата першого надходження статті 22.01.2026.

Дата прийняття статті до друку після рецензування 25.02.2026.

Дата публікації 17.04.2026.



Стаття з відкритим доступом,  
відповідно до умов ліцензії  
[Creative Commons \(CC BY 4.0\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)