

Л. І. МЕЛЬНИК

кандидат технічних наук, доцент,
доцент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
ORCID: 0000-0001-5139-3105

О. М. ШНИРУК

асистент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
ORCID: 0000-0001-7840-6201

А. С. ОШЕГА

студентка кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
ORCID: 0009-0009-4626-0899

КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ВУЛКАНІЧНИХ НАПОВНЮВАЧІВ З РІЗНОВИДАМИ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ

У статті наведено результати досліджень в області структуроутворення полімерних композитів із підвищеним вмістом мінеральних наповнювачів. При цьому як наповнювачі використовувались попутні продукти видобутку вулканічних порід – перліт і цеоліт родовищ Закарпаття, а як зв'язуючі – водні дисперсії сополімерів двох типів – Policril 590 та Latex 2012. Теоретичною передумовою впливу на формування структури та відповідно на властивості композитів стали відомі генетичні особливості складу та будови досліджуваних наповнювачів. При розробці нових полімерних композитів важливу роль відіграє вибір системи наповнювач-зв'язуюче. Використання, при створенні об'ємних композитів в якості матриці водних дисперсій полімерів є маловивченою темою, що потребує поглиблених досліджень. Тому метою даного дослідження було вивчення процесів формування структури композитів та способів її регулювання за рахунок варіювання видів наповнювача і полімерної матриці та їх масового співвідношення. В свою чергу це впливало і на властивості композитів.

В ході дослідження було зосереджено увагу на процесах формування структури композитів та аналізі взаємодії в системі наповнювач-полімерна матриця. Вивчено вплив типу сполучень полімерного зв'язуючого з наповнювачами на розвиток порової структури і фізико-механічні властивості композитів. Результати досліджень показали, що застосування різних типів сполучень досліджуваних компонентів дозволяє ефективно регулювати такі властивості композитів, як водопоглинання, яке змінювалося в інтервалі від 2,6 до 14,2 мас. %, відкрита пористість – від 3,58 до 21,35%, залишкова деформація – від 0,1 до 0,3, та Модуль Юнга – від 19,7 до 677,5 МПа, що відкриває широкі можливості для налаштування характеристик композитів під конкретні застосування.

Ключові слова: композит, наповнювач, перліт, цеоліт, латекс, склад, структура, пористість.

L. I. MELNYK

PhD, Associate Professor at the Department of Chemical Technology
of Composite Materials
National Technical University of Ukraine
“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”
ORCID: 0000-0001-5139-3105

O. M. SHNYRUK

Assistant at the Department of Chemical Technology
of Composite Materials
National Technical University of Ukraine
“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”
ORCID: 0000-0001-7840-6201

A. S. OSHEGA

Student at the Department of Chemical Technology of Composite Materials
National Technical University of Ukraine
“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”
ORCID: 0009-0009-4626-0899

COMPOSITES BASED ON VOLCANIC FILLERS WITH VARIOUS POLYMER MATRIX TYPES

The article presents the results of the research in the field of structure formation of polymer composites with an increased content of mineral fillers. At the same time, by-products of volcanic rock extraction – perlite and zeolite from Transcarpathian deposits – were used as fillers, and as binders – aqueous dispersions of copolymers of two types – Policril 590i and Latex 2012. The theoretical prerequisite for the influence on the formation of the structure and, accordingly, on the properties of the composites became known genetic features of composition and structure of the investigated fillers. In the development of new polymer composites, the choice of the filler-binder system plays an important role. The use of polymers in the creation of volumetric composites as a matrix of aqueous dispersions is a poorly studied topic that requires in-depth research. Therefore, the purpose of this study was to study the processes of forming the structure of composites and how to adjust it by varying the types of filler and polymer matrix and their mass ratio. In turn, this affected the properties of composites.

During of the research, attention was focused on the process of forming the structure of composites and the analysis of interaction in the filler-polymer matrix system. The influence of the type of combination of polymer and binder with fillers on the development of the pore structure and physical and mechanical properties of composites was studied. The results of the research showed that the use of different types of combinations of the studied components allows you to effectively regulate such properties of composites as water absorption, which changed in the interval from 2.6 to 14.2 wt%, open porosity – from 3.58 to 21.35%, residual deformation – from 0.1 to 0.3, and Yungai Modulus – from 19.7 to 677.5 MPa, which opens up wide possibilities for adjusting the characteristics of composites for specific applications.

Key words: composite, filler, perlite, zeolite, latex, composition, structure, porosity.

Постановка проблеми

Полімерні композиційні матеріали (ПКМ) представляють собою унікальну групу композитів, які включають у своєму складі полімерну матрицю та наповнювач. Ці матеріали поєднують в собі переваги обох складових – матриці та наповнювачів, завдяки чому мають високі експлуатаційні характеристики. Їх застосовують у широкому спектрі галузей, включаючи авіаційну промисловість, машинобудування, будівництво, електроніку, виробництво спортивних товарів та інші.

Вибір компонентів для створення композитів, призначених для конкретних завдань, є предметом численних досліджень [1–2]. Значний інтерес викликають дослідження, спрямовані на використання вулканічних порід, що широко розповсюджені у світі та Україні, зокрема перліту та цеоліту [3–4].

Наповнювачі, як перліт і цеоліт, вже добре вивчені та описані в науковій літературі. Ці вулканічні наповнювачі надають ряд переваг композитам на їх основі, а саме: знижують густину, покращують теплоізоляційні властивості, надають стійкості до дії вогню, вологи та хімічну стійкість.

Проте, їх комбінація з латексними полімерними матрицями вимагає подальших досліджень. Особливо важливим у цьому контексті є вибір полімерного зв'язуючого. Він істотно впливає на властивості полімерних композитних матеріалів, включаючи такі, як міцність, жорсткість, термічна стійкість, хімічна стійкість та інші.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Відомо, що введення цеолітів у полімер покращує функціональні властивості полімерних композиційних матеріалів (ПКМ). У роботі [5] при введенні механоактивованого цеоліту в політетрафторетилен (ПТФЕ)

зафіксовано підвищення деформаційно-міцних показників і зносостійкості ПКМ на основі ПТФЕ та активованого цеоліту порівняно з ПКМ зі неактивованим цеолітом. Структурні дослідження ПКМ, проведені з використанням скануючої електронної та силової мікроскопії, ІЧ-спектроскопії та рентгенодіфрактометрії, підтверджують атомну трансформацію надмолекулярної структури ПТФЕ з ламелярної у сферолітну під впливом активованих частинок цеолітів. Таким чином, очевидна залежність функціональних показників ПКМ від рівня адгезійної взаємодії полімерної матриці з наповнювачем, що, у свою чергу, пов'язана з такою характеристикою наповнювача, як мікропористість. Аналогічну дію демонструє і перліт. Дослідження [6] показали значний вплив перлітового нанонаповнювача на механічні та термічні властивості композитів з поліетиленовою матрицею, а також відмічено збільшення модуля пружності зі збільшенням концентрації наповнювача. Декілька наукових груп досліджували вплив розміру часток перліту на механічні та електричні властивості композиту на основі поліпропілену та встановили, що менший розмір перліту може призвести до підвищення механічних властивостей полімерних композитів за рахунок усадки [7].

Формулювання мети дослідження

Під час розробки наповнювачів різного походження виникає можливість комплексного вирішення завдань якості композитів та збереження ресурсів. Проте виготовлення нових видів наповнювачів потребує уважного врахування особливостей їхнього фізико-хімічного складу, який впливає на характеристики систем та властивості композиційного матеріалу. Це є головною метою даної роботи у контексті композитів на основі перліту та цеоліту з полімерним зв'язуючим.

Викладення основного матеріалу дослідження

Дослідження було зосереджене на композитних матеріалах, створених на основі водних дисперсій сополімерів та вибраних наповнювачів. У якості наповнювачів використовувались перліт з Березівського родовища та цеоліт з Сокириницького родовища (Закарпатська область), Україна. Деталі їх хімічного та мінералогічного складу були представлені в наших попередніх дослідженнях [8].

Для створення матриці в якості композиту використовувались водні дисперсії сополімеру Latex 2012 та полімеру Policril 590, характеристики яких також були описані в раніше опублікованих роботах [9].

В ході дослідження було застосовано широкий спектр фізико-хімічних методів для аналізу та оцінки властивостей отриманих композитних матеріалів. Для вивчення поверхні зразків використовували оптичний мікроскоп з цифровою камерою моделі H5D від компанії Delta Optical (Шанхай, Китай). Програмне забезпечення, що застосовувалось для цього, було «ScopeTek View» версії 1.0.0.1 від ScopeTek Optics Electronics (Ханчжоу, Китай). Характеристики пористої структури зразків були визначені на зразках, з яких було видалено повітря, використовуючи метод адсорбції-десорбції азоту (N₂) при низькій температурі (T = -196 °C) за допомогою приладу Quantachrome NOVA-2200e для аналізу площі поверхні та розмірів пор (США). Обробка результатів проводилась з використанням програми ASiQwinTM V 3.0. Специфічну площу поверхні (SBET, м²/г) вимірювали багаточисельним методом BET (Брунауер-Емметт-Теллер) [10]. Загальний об'єм пор (VP, см³/г) був розрахований на основі максимального об'єму адсорбованого азоту при відносному тиску P/P₀».

Результати випробувань демонструють, що фізико-механічні властивості композитних матеріалів істотно залежать від типу та концентрації використовуваних наповнювачів. Зокрема, було виявлено, що з підвищенням концентрації наповнювачів перліту та цеоліту в композитах спостерігається збільшення водопоглинання та зниження середньої густини. Однак ступінь цих змін варіюється в залежності від використаного наповнювача. Порівняльний аналіз показав, що композити на основ акрилової дисперсії (Policril 590) з різними наповнювачами мають різні рівні водопоглинання. Зокрема, використання цеоліту як наповнювача призводить до водопоглинання в діапазоні від 3,35 до 9,28 мас.%, що є вищим, ніж у випадку використання перліту, де водопоглинання коливається від 2,63 до 8,41%. Заміна зв'язуючого на Latex 2012 показує схожу тенденцію, але з незначним збільшенням значень водопоглинання: для композитів з перлітом водопоглинання змінюється від 3,42 до 8,59 мас.%, тоді як для композитів з цеолітом – від 3,91 до 14,16 мас.%.

Аналіз структури зразків композитів виявив лінійну залежність між зростанням пористості та концентрацією наповнювача (табл. 1).

При порівнянні композитів на основі дисперсії Policril 590 зі перлітом як наповнювачем, було виявлено, що відкрита пористість зі збільшенням концентрації перліту коливається від 3,58% до 13,55%, що є трохи нижчим порівняно з композитами на основі цеоліту (4,84–15,46%). Заміна зв'язуючого на Latex 2012 зберігає аналогічну тенденцію зростання пористості, але значення збільшуються до 4,67–14,38% для перліту та 5,29–21,35% для цеоліту.

Окрім того, для композитів з перлітом при переході від зв'язуючого Policril 590 до Latex 2012 спостерігається збільшення загальної пористості відповідно з 7,64 до 35,72% проти 5,42–31,73%. У випадку використання цеоліту зі зміною зв'язуючих матеріалів від Policril 590 до Latex 2012, відзначено зменшення загальної пористості відповідно 11,50–34,03% проти 7,23–28,76%.

Вказані особливості підкреслюють значення вибору полімерного зв'язуючого з різною в'язкістю для формування порової структури композитних матеріалів. Аналіз структури зразків виявив (рис. 1), що використання

Таблиця 1

Склад і властивості композиційного матеріалу

Склад композиту	Концентрація наповнювача, С, мас. %	Показники				
		Водопоглинання через 24 год, %	Відкрита пористість, %	Загальна пористість, %	Середня густина, г/см3	Стираність, г/см2
Policril 590 + Перліт	65	2,63	3,58	7,67	1,36	0,026
	75	6,45	9,02	17,70	1,40	0,026
	85	7,08	11,13	30,99	1,57	0,026
	90	8,41	13,55	35,72	1,61	0,034
Latex 2012 + Перліт	65	3,42	4,67	5,42	1,37	0,015
	75	4,16	5,96	13,87	1,43	0,016
	85	7,89	12,67	24,43	1,61	0,040
	90	8,59	14,38	31,73	1,67	0,060
Policril 590 + Цеоліт	65	3,35	4,84	11,50	1,44	0,011
	75	3,73	5,64	20,61	1,51	0,013
	85	8,21	13,27	30,01	1,61	0,017
	90	9,28	15,46	34,03	1,66	0,022
Latex 2012 + Цеоліт	65	3,91	5,29	7,23	1,35	0,012
	75	6,36	9,32	19,76	1,46	0,013
	85	13,90	20,41	24,70	1,47	0,026
	90	14,16	21,35	28,79	1,51	0,045

зв'язуючого з вищою в'язкістю (Policril 590) при однаковій концентрації наповнювача, сприяє збільшенню пористості у композитів.

Оптична мікроскопія, як метод аналізу, надала важливі візуальні докази щодо різниці в поровій структурі композитів, підтверджуючи, що зміна в'язкості зв'язуючого матеріалу значно впливає на характеристики пористості (рис. 1).

У рамках дослідження зосередилися на вивченні енергетичного стану поверхні частинок наповнювача, що є ключовим у визначенні їхньої взаємодії з різними типами полімерних зв'язувальних речовин.

У процесі аналізу структури композитних матеріалів, виходячи з модифікованої класифікації де Бура, встановлено, що ізотерми сорбції азоту (N₂) (рис. 2) для досліджуваних зразків відповідають ізотермам типу II (b) [12].

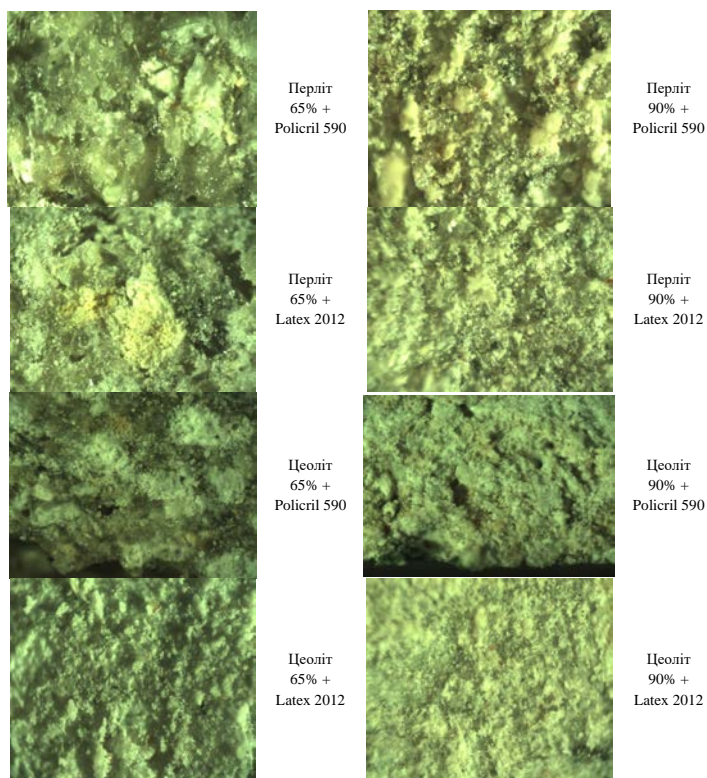


Рис. 1. Оптичний аналіз порової структури композитів

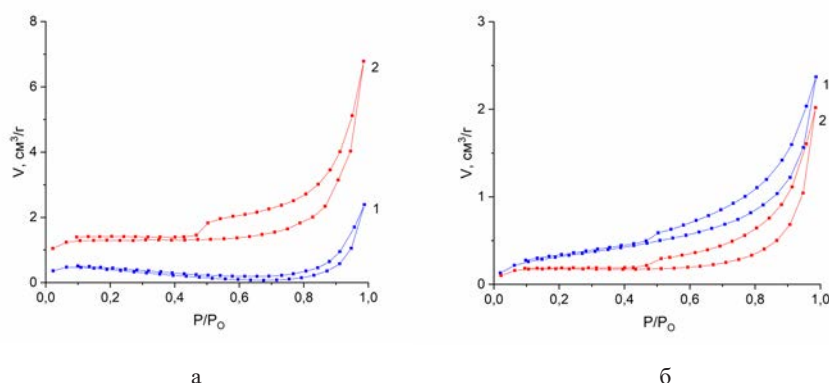


Рис. 2. Ізотерми сорбції азоту (N_2) для систем на основі цеоліту (а) та перліту (б) з використанням зв'язуючого: 1 – Latex 2012, 2 – Policril 590

Наявність капілярної конденсації у структурних компонентах наповнювачів обумовлює утворення вузької петлі гістерезису на ізотермах. Також, обмежений гістерезис свідчить про присутність мікропор в структурі. Параметри, що характеризують пористість зразків, представлені в табл. 2.

Виявлено, що частинки цеоліту, які мають більш розвинену поверхню (у 5,3 рази більшу, ніж у перліту), ефективно взаємодіють із матрицею Latex 2012. Це підтверджує зменшення питомої поверхні композиції з цеолітом та Latex 2012 наі 5,3 рази порівняно з вихідним цеолітом.

При використанні матриці Policril 590, питома поверхня частинок композиту зменшується в 2,2 рази.

У випадку з перлітом, він ефективніше взаємодіє з Policril 590, знижуючи питому поверхню частинок композиту у 2,5 рази, тоді як застосування Latex 2012 призводить до зменшення у 1,8 рази.

Результати аналізу структурних характеристик досліджуваних композитних матеріалів свідчать про значні зміни в їхніх механічних характеристиках. Зокрема, під час вимірювання модуля Юнга, що є показником пружних властивостей матеріалу (рис. 3), стає очевидним суттєвий вплив полімерної основи на характеристики полімерних композитних матеріалів (ПКМ).

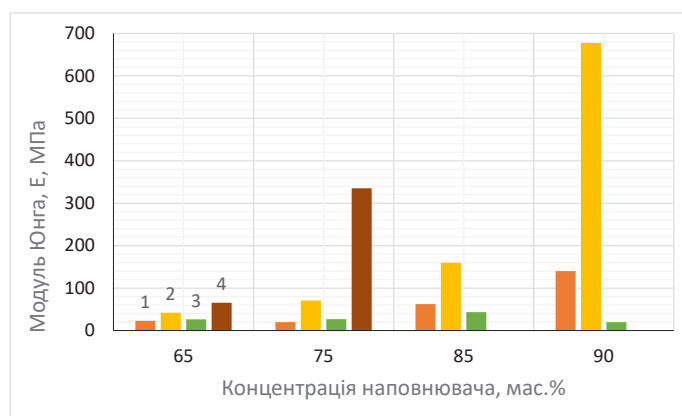


Рис. 3. Залежність Модуля Юнга від концентрації наповнювача для систем: Policril 590 + перліт (1), Latex 2012 + перліт (2), Policril 590 + цеоліт (3), Latex 2012 + цеоліт (4)

Зі зростанням кількості перліту в композитних матеріалах (КМ), спостерігається підвищення модуля пружності (модуля Юнга). Зокрема, у випадку КМ зі зв'язуючим Latex 2012, модуль Юнга значно зростає зі 41,9 МПа при 65 мас.% перліту до 677,5 МПа із 90 мас.% перліту.

Така тенденція спостерігається і для КМ з наповнювачем цеоліт. Проте зростання модуля Юнга при збільшенні вмісту цеоліту не є монотонним. Наприклад, КМ Policril 590+90 мас.% цеоліту демонструє зниження ефективного модуля Юнга, що може вказувати на зниження міцності КМ при такому високому вмісті наповнювача.

З аналізу всіх досліджених композиційних матеріалів випливає, що ключовим фактором, який впливає на їх механічні властивості, є вид зв'язуючої речовини та рівень концентрації наповнювача. Наприклад, КМ, із

Таблиця 2

Характеристика порової структури

Зразки	Питома поверхня БЕТ, м ² /г	Загальний об'єм пор при P/P0= до 1, см ³ /г	Середній розмір пор, нм
Перліт	2,20	1,00*10 ⁻³	2,65
Перліт + Policril 590	0,87	3,12*10 ⁻³	7,14
Перліт + Latex 2012	1,21	3,51*10 ⁻³	6,07
Цеоліт	11,68	7,00*10 ⁻³	2,33
Цеоліт + Policril 590	5,39	9,32*10 ⁻³	3,89
Цеоліт+ Latex 2012	2,21	3,94*10 ⁻³	3,34

зв'язуючим Latex 2012, мають вищий модуль Юнга в порівнянні з тими, що є на основі Policril 590. Ця тенденція особливо помітна при збільшенні кількості наповнювача, як перліту так і цеоліту, що вказує на зростання міцності матеріалу.

Висновки

1. Визначено характеристики використання перліту та цеоліту як наповнювачів, вміст яких становив 65–90% за масою. Дослідження проводилося з використанням сополімеру Latex 2012 та полімеру Policril 590 як основних компонентів матриці.

2. Досліджено відмінності в хімічно-мінералогічному складі та властивостях поверхонь перліту та цеоліту, які впливають на формування структури розроблених композитів та їхні фізико-механічні показники.

3. Вивчено, яким чином висока концентрація наповнювачів і різні типи зв'язуючих впливають на порову структуру і властивості композитних матеріалів. Встановлено, що можна досягти підвищеної абразивної стійкості композитів, контролюючи показники водопоглинання (2,63–14,16 мас.%), відкритої пористості (3,58–21,35%), залишкової деформації (0,1–0,3), та Модуля Юнга (19,7–677,5 МПа).

Список використаної літератури

1. Stephen Grove. Composite Materials and Structures for Engineering Students. Independently published, 2018. 397 p.
2. Melnyk L. Research of electrical properties of epoxy composite with carbon fillers. *Technology audit and production reserves*. 2017. Vol. 3. № 1/35. P. 1539–1641.
3. Kilic A., Kahraman E., Kilic Ö. Evaluation of the Use of Perlite in Industry. *Conference: International Congress on Engineering and Architecture*, Alanya, 14–16 November 2018. Alanya (Turkey), 2018. P. 1549–1556.
4. Пащенко О.О., Воронков М.Г., Крупа О.А., Свідерський В.А. Гідрофобний вспучений перліт. К.: Наукова думка, 1977, 204 с.
5. Strzemiecka B., Voelkel A., Kasperkowiak M. Characterization of zeolites as potential new generation fillers in abrasive articles. Physicochemical properties of zeolites and their interactions with resins. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010. Vol. 372. № 1–3. P. 80–85.
6. Barczewski M., Hejna A., Kosmela P., Mysiukiewicz O., Piasecki A., Sałasińska K. High-density polyethylene – expanded perlite composites: structural oriented analysis of mechanical and thermomechanical properties. *Materiale Plastiche*. 2022. Vol. 3. № 59. P. 52–63. <https://doi.org/10.37358/mp.22.3.5605>
7. Spoerk M., Sapkota J., Weingrill G., Fischinger T., Arbeiter F., Holzer C. Shrinkage and warpage optimization of expanded-perlite-filled polypropylene composites in extrusion-based additive manufacturing. *Macromolecular materials and engineering*. 2017. Vol. 10. № 302. P. 1700143.
8. Мельник Л.І., Черняк Л., Свідерський В. Особливості вулканічних порід як матеріалів для полімерних композитів. *Вісник Хмельницького національного університету*. 2022. № 1. Т. 305. С. 14–19. <https://www.doi.org/10.31891/2307-5732-2022-305-1-14-19>
9. Мельник Л., Белоусов О., Свідерський В., Черняк Л. Питання зменшення енергоємності виготовлення пористих композиційних матеріалів. *Будівельні матеріали та виробу*. 2019. № 1–2. Т. 102. С. 48–50. <https://doi.org/10.48076/2413-9890.2021-102-09>
10. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*. 1938. Vol. 60. № 2. P. 309. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
11. Vovchenko L.L., Matzui L.Y., Zhuravkov A.V., Samchuk A.P. Electrical resistivity of compacted TEG and TEG-Fe under compression. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2006. Vol. 67. № 5–6. P. 1168–1172. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.042>.
12. Kuila U., Prasad M. Specific surface area and poresize distribution in clays and shales. *Geophysical Prospecting*. 2013. Vol. 61. No. 2. P. 341–362. <https://doi.org/10.1111/1365-2478.12028>.

References

1. Grove, S. (2018). *Composite Materials and Structures for Engineering Students*, Independently published.
2. Melnyk L. (2017). Research of electrical properties of epoxy composite with carbon fillers. *Technology audit and production reserves*, vol. 3, № 1/35. pp. 1539–1641.
3. Kiliç, A., Kahraman, E., Kil, O. (2018). Evaluation of the Use of Perlite in Industry. *Conference: International Congress on Engineering and Architecture, Turkey, Alanya, November 14–16, 2018. Alanya*, pp. 1549–1556.
4. Pashchenko O.O., Voronkov M.G., Krupa O.A., Sviderskyi V.A. (1977) *Hidrofobnyi vspuchenyi perlit* [Hydrophobic expanded perlite]. K.: Naukova dumka. (in Ukrainian).
5. Strzemiecka B., Voelkel A., Kasperkowiak M. (2010). Characterization of zeolites as potential new generation fillers in abrasive articles. Physicochemical properties of zeolites and their interactions with resins. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 372, № 1–3, pp. 80–85.
6. Barczewski M., Hejna A., Kosmela P., Mysiukiewicz O., Piasecki A., Sałasińska K. (2022). High-density Polyethylene – Expanded Perlite Composites: Structural Oriented Analysis of Mechanical and Thermomechanical Properties. *Materiale Plastiche*, vol. 3, № 59, p. 52–63. <https://doi.org/10.37358/mp.22.3.5605>.
7. Spoerk M., Sapkota J., Weingrill G., Fischinger T., Arbeiter F., Holzer C. (2017). Shrinkage and warpage optimization of expanded-perlite-filled polypropylene composites in extrusion-based additive manufacturing. *Macromolecular materials and engineering*, vol. 10, № 302, pp. 1700143.
8. Melnyk L., Sviderskyi V., Chernyak L. (2022). Osoblyvosti vulkanichnykh porid yak materialiv dlia polimernykh kompozytiv [Features of volcanic rocks as materials for polymeric coposites]. *Herald Of Khmelnytskyi National University*, vol. 305, № 1, pp. 14–19 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2022-305-1-14-19>.
9. Melnyk L., Belousov O., Sviderskyi V., Chernyak L. (2019). Pytannia zmeshennia enerhoiemnosti vyhotovlennia porystykh kompozytsiinykh materialiv [On the issue of reducing the energy intensity of manufacturing porous composite materials]. *Construction Materials and Products*, vol. 102, № 1–2, pp. 48–50 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.48076/2413-9890.2021-102-09>.
10. Brunauer S., Emmett P., Teller E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, № 2, pp. 309. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
11. Vovchenko L.L., Matzui L.Y., Zhuravkov A.V., Samchuk A.P. (2006). Electrical resistivity of compacted TEG and TEG-Fe under compression. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 67, № 5–6, pp. 1168–1172. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.042>.
12. Kuila U., Prasad M. (2013). Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales. *Geophysical Prospecting*, vol. 61, № 2, pp. 341–362. <https://doi.org/10.1111/1365-2478.12028>.