



Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія
 Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry
 ISSN 2306-871X (Print),
 ISSN 2313-4984 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 547.724

INFLUENCE OF THE NATURE OF SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES ON RHEOLOGY OF HIGH-FILLED PASTELIKE COMPOSITIONS ON A BASE ON LIQUID DIENE RUBBER AND DISPERSE FILLER

Alexander B. Surovtcev,^{1*} Kristina I. Kovalenko,¹ Nikolay Ya. Kuzmenko,² Sergey G. Bondarenko¹

¹Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72, Gagarin Ave., Dnipropetrovsk, 49010, Ukraine

²Ukrainian State University of Chemical Technology, 8, Gagarin Ave., Dnipropetrovsk, 49005, Ukraine

Received 11 November 2013; revised 29 November 2013; accepted 10 December 2013

Abstract

Results of researches on reception of pastelike high-filled compositions and estimation of their rheological properties with use cone – plate rheometer are presented. Liquid diene rubber with end hydroxyl groups (as binding), surface-active substance (PEAHENS) and disperse filler are entered into structure of compositions. The estimation of sedimentation firmness of compositions and their fluidity in the range of pressure of shift 1 – 30 кПа and temperatures from 30 to 50°C is executed. By results of an estimation of influence of concentration dependence of PEAHENS on a viscosity indicator it is shown that its introduction in a pastelike composition at level 0.5 мас. % is expedient. For considered in work low polar liquid diene rubber more effective decrease in viscosity of a pastelike composition provide polyoxypropylene, especially on the average an interval of pressure of shift which basically can be used in practice. Slightly concede them titanorganic derivatives of oligomer polyoxypropylene. The greatest effect of decrease in viscosity for compositions will reach at use oligomer polyoxypropylene with molecular weight 480, in this case viscosity of a composition is at level of 10 Pa·s for rather wide interval of pressure of shift.

Keywords: high-filled pastelike compositions, liquid diene rubber, disperse filler, surface-active substances, polyoxypropylene, rheological properties.

ВПЛИВ ПРИРОДИ ПАР НА РЕОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИСОКОНАПОВНЕНИХ ПАСТОПОДІБНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ ОЛІГОМЕРНОГО КАУЧУКУ Й ДИСПЕРСНОГО НАПОВНЮВАЧА

Олександр Б. Суровцев,^{1*} Христина І. Коваленко,¹ Микола Я. Кузьменко,² Сергій Г. Бондаренко¹

¹Дніпропетровський національний університет імені Олеса Гончара,
 просп. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ, 49010, Україна

²Український державний хіміко-технологічний університет, просп. Гагаріна, 8, Дніпропетровськ, 49005, Україна

А н о т а ц і я

Наведено результати досліджень щодо одержання пастоподібних високонаповнених композицій і оцінки їх реологічних властивостей із використанням ротаційного віскозиметра «Реотест» на системі конус – площина. До складу композицій уведено олігомерний каучук СКД-ГТР як зв'язувальну поверхнево-активну речовину (ПАР) і дисперсний наповнювач. Виконано оцінку седиментаційної стійкості композицій і їх текучості в інтервалі напруг зсуву 1 – 30 кПа й температур від 30 до 50°C. За результатами оцінки впливу концентраційної залежності ПАР на показник в'язкості доведено, що доцільно його вводити в пастоподібну композицію на рівні 0.5 мас. %. З'ясовано, що для розглянутого у статті малополярного олігомерного дієнового каучуку більш ефективно зниження в'язкості пастоподібної композиції забезпечують поліпропіленгліколи, особливо в середньому інтервалі напруг зсуву, який в основному може бути використаний на практиці. Продемонстровано, що їм несуттєво поступаються титанорганічні похідні олігомерних поліоксипропіленгліколів. Доведено, що найбільший ефект зниження в'язкості для композицій можна досягнути у разі використання олігомерного поліпропіленгліколю із молекулярною масою 480, у даному випадку в'язкість композиції перебуває на рівні 10 Па·с для досить широкого інтервалу напруг зсуву.

Ключові слова: високонаповнені пастоподібні композиції, олігомерний каучук, дисперсний наповнювач, поверхнево-активні речовини, поліпропіленгліколи, реологічні властивості.

*Corresponding author: Tel.: +380676333617; fax: +380563749841; e-mail address: absurov@mail.ru

© 2014 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: 10.15421/081415

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПАВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ПАСТООБРАЗНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРНОГО КАУЧУКА И ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Александр Б. Суровцев,^{1*} Кристина И. Коваленко,¹ Николай Я. Кузьменко,² Сергей Г. Бондаренко¹

¹Днепропетровский национальный университет имени Олеса Гончара,
просп. Гагарина, 72, Днепропетровск, 49010, Украина

²Украинский государственный химико-технологический университет, пр. Гагарина, 8, Днепропетровск, 49005, Украина

А н н о т а ц и я

Приведены результаты исследований по получению пастообразных высоконаполненных композиций и оценке их реологических свойств с использованием ротационного вискозиметра «Реотест-2» на системе конус – плоскость. В состав композиций ввели олигомерный каучук СКД-ГТР в качестве связующего поверхностно-активного вещества (ПАВ) и дисперсного наполнителя. Выполнена оценка седиментационной стойкости композиций и их текучести в интервале напряжений сдвига 1–30 кПа и температур от 30 до 50°C. По результатам оценки влияния концентрационной зависимости ПАВ на показатель вязкости показано, что целесообразно его введение в пастообразную композицию на уровне 0.5 мас. %. Выяснено, что для рассмотренного в статье малополярного олигомерного диенового каучука более эффективное снижение вязкости пастообразной композиции обеспечивают полипропиленгликоли, особенно в среднем интервале напряжений сдвига, который в основном может быть использован на практике. Продемонстрировано, что незначительно уступают им титанорганические производные олигомерных полиоксипропиленгликолей. Доказано, что наибольший эффект снижения вязкости для композиций может быть достигнут при использовании олигомерного ППГ с молекулярной массой 480, в данном случае вязкость композиции находится на уровне 10 Пас для весьма широкого интервала напряжений сдвига.

Ключевые слова: высоконаполненные пастообразные композиции, олигомерный каучук, дисперсный наполнитель, поверхностно-активные вещества, полипропиленгликоли, реологические свойства.

Введение

Перспективным и актуальным направлением развития ракетной техники является создание двигательных установок, работающих на пастообразном топливе для обеспечения регулируемого режима работы. Подобные двигатели позволяют осуществлять многократный запуск и выключение, а также управление тяговыми характеристиками для оперативного маневрирования по траектории полета [1; 2]. Кроме того, интерес к пастообразным топливам обусловлен технологичностью их изготовления и большей безопасностью по сравнению с жидким и твердыми топливом [3]. При использовании такого топлива возможно осуществление многократного изменения (до 80 раз) энергетических параметров при регулировании [4], что связано с нелинейным законом зависимости расхода топлива от перепада давления, определяемым неньютоновским течением системы.

Основные требования, предъявляемые к пастообразным топливам, высокая степень наполнения (вплоть до 90 мас. %, для обеспечения высоких энергетических характеристик) при сохранении однородности и способности к течению под нагрузкой; высокая плотность; композиционная однородность и стойкость при температурах от –10 до +50°C; седиментационная устойчивость при хранении; низкая чувствительность к ударно-кинетическому воздействию [3; 4].

В композиции пастообразного ракетного топлива основным компонентом должен быть окислитель (кислородсодержащий высокодисперсный компонент), в качестве которого наиболее эффективен в использовании перхлорат аммония, имеющий высокий кислородный баланс и достаточную физико-химическую стабильность. Последний находится в смеси с горючесвязующим компонентом, представляющим собой неотверждаемый низкомолекулярный или высокопластифицированный полимер, имеющий свойства неньютоновской жидкости и обеспечивающий способность композиции к течению под нагрузкой. Для повышения энергетических характеристик пастообразная композиция может также включать до 15 мас. % порошкообразных металлов (например, алюминия, магния, титана, бора) или других порошкообразных и жидких веществ с высокой энтальпией образования. В состав пастообразной композиции кроме указанных компонентов также вводят технологические добавки [5], которые обеспечивают требуемые реологические характеристики и определенную скорость горения.

Несмотря на разработанные научные подходы к созданию систем на основе дисперсных частиц со связующим материалом, изложенные в работе [6], для пастообразных топливных композиций вопрос о реологических характеристиках пока решается экспериментальным путем из-за качественного многообразия применяемых компонентов, их содержа-

ния, размеров и формы частиц наполнителей, состояния их поверхности, то есть из-за многофакторности задачи.

Проблема, препятствующая широкому использованию пастообразных топлив, их седиментационная нестойкость в процессе хранения из-за недостаточной адгезии к поверхности наполнителя. Поэтому в состав композиций следует вводить ПАВ для улучшения смачивания поверхности твердых наполнителей связующим, а также для снижения вязкости смеси компонентов и увеличения объемной доли окислителя и металла, что повышает удельный импульс топлива. В целом введение ПАВ способствует улучшению технологических и эксплуатационных свойств.

Результаты и их обсуждение

В данной статье проведена экспериментальная оценка реологических свойств пастообразных модельных композиций, в которых вместо реального высокодисперсного окислителя традиционно использован инертный наполнитель с близкими физико-химическими характеристиками – хлорид калия, предварительно высушенный, измельченный и фракционированный (была приготовлена в массовом соотношении 1:1 смесь двух фракций с размером частиц не более 45 мкм и 45 – 63 мкм). В качестве добавки, обеспечивающей повышение энергетических характеристик топлива, использована алюминиевая пудра марки АСД-4 со средним размером частиц 12.3 мкм. Роль связующего в модельной композиции выполнял олигомерный каучук СКД-ГТР с молекулярной массой 2900 [7].

В качестве ПАВ рассмотрены динитрил акриловой кислоты (ДАК), серия олигомерных полиоксипропиленгликолей (ППГ) с молекулярной массой от 280 до 1000, а также титанорганические производные полиоксипропиленгликолей (ТОО₁ и ТОО₂), краткая характеристика которых приведена ниже.

Динитрил адипиновой кислоты $N\equiv C(CH_2)_4C\equiv N$ – жидкость без цвета и запаха; $M_r = 108.14$; $n_D^{25} = 1.4597$; $\rho = 951 \text{ кг/м}^3$; $T_{пл} = +1^\circ\text{C}$; $T_{кип} = +295^\circ\text{C}$.

Олигомерные полиоксипропиленгликоли (ППГ) общей формулы $HO[CH_2(CH_2)_nCHO]_nH$ представляют собой жидкости без цвета и запаха:

ППГ с $M_r = 260$ (ППГ₁): $n = 4.1$; $d_4^{25} = 1012 \text{ кг/м}^3$; $n_D^{20} = 1.4510$; содержание ОН-групп – 13.08 мас. %; гидроксильное число – 520 мг КОН/г;

ППГ с $M_r = 480$ (ППГ₂): $n = 8.27$; $d_4^{25} = 1130 \text{ кг/м}^3$; $n_D^{20} = 1.4705$; содержание ОН-групп – 7.08 мас. %; гидроксильное число – 265 мг КОН/г;

ППГ с $M_r = 1000$ (ППГ₃): $n = 17.2$; $d_4^{25} = 1005 \text{ кг/м}^3$; $n_D^{20} = 1.4551$; содержание ОН-групп – 3.4 мас. %; гидроксильное число – 110 мг КОН/г.

Титанорганические производные полиоксипропиленгликолей формулы $Ti(ORON)_4$ (ТОО₁), R – остаток полиоксипропиленгликоля с $M_r = 260$, $d_4^{25} = 1210.8 \text{ кг/м}^3$; $n_D^{20} = 1.4846$; содержание ОН-групп – 8.46 мас. %; содержание Ti – 5.32 мас. %; $M_r = 843.9$.

$Ti(OR^1ON)_4$ (ТОО₂), R¹ – остаток полиоксипропиленгликоля с $M_r = 1000$, $d_4^{25} = 1001.9 \text{ кг/м}^3$; $n_D^{20} = 1.4557$; содержание ОН-групп – 1.72 мас. %; содержание Ti – 1.06 мас. %; $M_r = 4024$.

Изучено влияние на реологические свойства модельных высоконаполненных пастообразных композиций таких факторов, как природа ПАВ и величина молекулярной массы (для серии олигомерных полиоксипропиленгликолей). Результаты представлены на рис. 1–6.

На рис. 1 для последующего сравнения показан характер зависимости вязкости η исходного каучука СКД-ГТР в исследованном интервале напряжений сдвига τ от 1 до 30 кПа при температурах 30, 40 и 50°C. На последующих рисунках сравнительные экспериментальные данные приведены только для температуры 50°C.

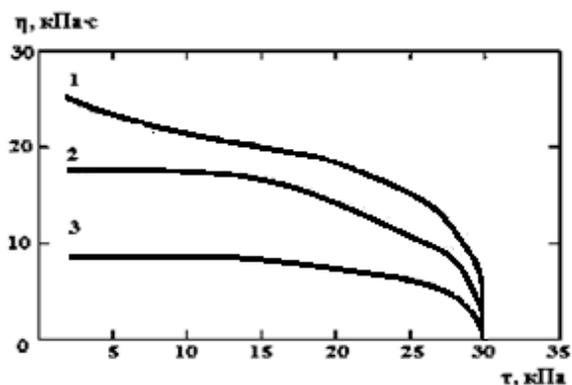


Fig. 1. Influence of pressure of shift τ on viscosity η of liquid diene rubber with end hydroxyl groups at various temperatures:

1 – 30°C; 2 – 40°C; 3 – 50°C

Рис. 1. Влияние напряжения сдвига τ на вязкость η каучука СКД-ГТР при различных температурах:

1 – 30°C; 2 – 40°C; 3 – 50°C

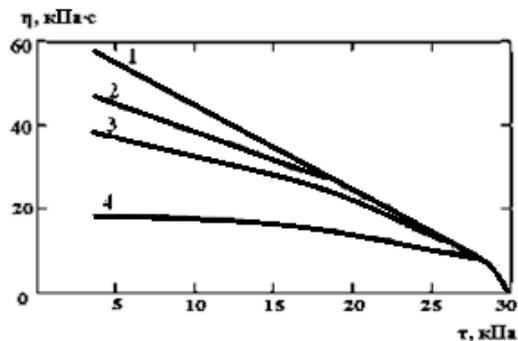


Fig. 2. Pumping out and storage time influence of pastelike compositions on dependence of viscosity η from pressure of shift τ :

1 - without pumping out in 7 days; 2 - without pumping out in 1 day; 3 - without pumping out right after preparations; 4 - after pumping out in 1 day

Рис. 2. Влияние вакуумирования и времени хранения пастообразных композиций на зависимость вязкости η от напряжения сдвига τ :

1 - без вакуумирования через 7 суток; 2 - без вакуумирования через 1 сутки; 3 - без вакуумирования сразу после приготовления; 4 - после вакуумирования через 1 сутки

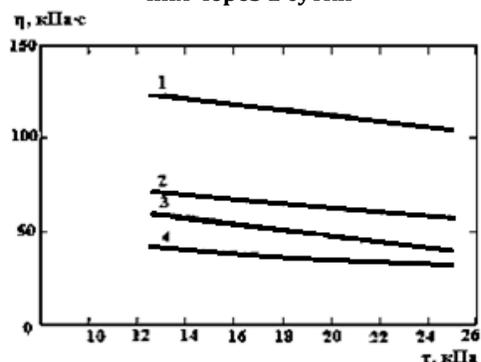


Fig. 3. Influence of maintenance of adipic acid dinitrile on dependence viscosity η the filled composition of liquid diene rubber with end hydroxyl groups from pressure of shift τ (mas. %):

1 - 0.1; 2 - 0.3; 3 - 0.5; 4 - 1.0

Рис. 3. Влияние содержания ДАК на зависимость вязкости η наполненной композиции каучука СКД-ГТР от напряжения сдвига τ (в мас. %):

1 - 0.1; 2 - 0.3; 3 - 0.5; 4 - 1.0

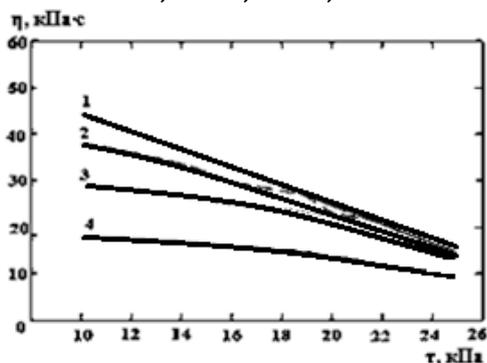


Fig. 4. Influence of maintenance of polyoxypropylene on dependence of viscosity η the filled composition of liquid diene rubber with end hydroxyl groups from pressure of shift (mas. %):

1 - 0.1; 2 - 0.3; 3 - 0.5; 4 - 1.0

Рис. 4. Влияние содержания ППГ 2 на зависимость вязкости η наполненной композиции каучука СКД-ГТР от напряжения сдвига (в мас. %):

1 - 0.1; 2 - 0.3; 3 - 0.5; 4 - 1.0

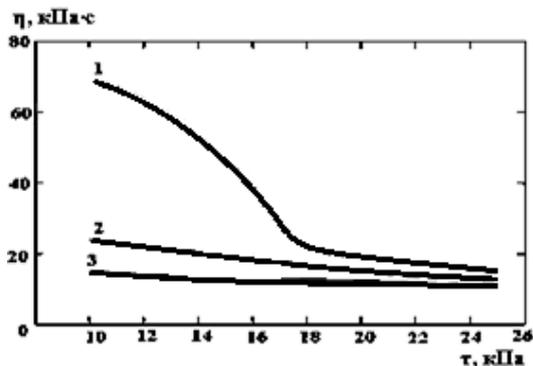


Fig. 5. Influence of molecular weight of polyoxypropylene on dependence of viscosity η the filled composition of liquid diene rubber with end hydroxyl groups from pressure of shift τ :

1 - 1000; 2 - 260; 3 - 480

Рис. 5. Влияние молекулярной массы ППГ на зависимость вязкости η наполненной композиции каучука СКД-ГТР от напряжения сдвига τ :

1 - 1000; 2 - 260; 3 - 480

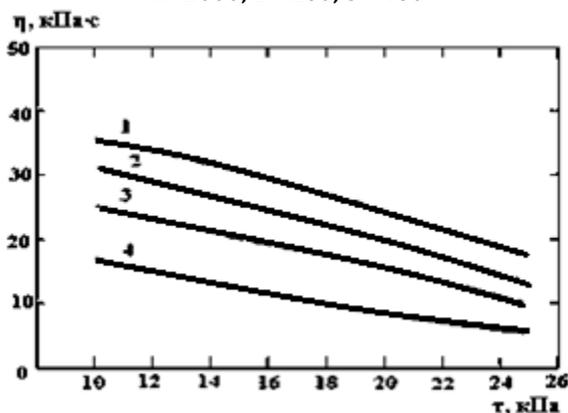


Fig. 6. Influence of maintenance of titanorganic derivatives of polyoxypropylene (TiO_2) on dependence of viscosity η the filled composition of liquid diene rubber with end hydroxyl groups from pressure of shift τ (mas. %):

1 - 0.1; 2 - 0.3; 3 - 0.5; 4 - 1.0

Рис. 6. Влияние содержания TiO_2 на зависимость вязкости η наполненной композиции каучука СКД-ГТР от напряжения сдвига τ (в мас. %):

1 - 0.1; 2 - 0.3; 3 - 0.5; 4 - 1.0

Как для исходного каучука (рис. 1), так и для пастообразных композиций на его основе (рис. 2), в области малых (1 – 2 кПа) и больших (27 – 30 кПа) напряжений сдвига, примененный метод исследований не вполне достоверно описывает реологическое поведение данных систем, что может быть связано: в первом случае с экстремальной зависимостью консистентной постоянной для степенного закона Освальда – де Вилля, а во втором – с выбросом из-под конуса материала композиции при больших скоростях сдвига, то есть происходит срыв потока и фиксируется близкое к нулю значение вязкости.

Оценка влияния концентрационной зависимости на вязкость композиций (рис. 3) высокополярного ПАВ – динитрила адипиновой кислоты, который эффективно снижает вяз-

кость композиций на основе полярных каучуков [8], – позволяет сделать вывод о том, что наиболее целесообразно его введение в пастообразную композицию на уровне 0.5 мас. %. Тот же уровень эффективной и достаточной концентрации получен и для других соединений, рассмотренных в качестве ПАВ, с использованием которых достигнуто даже более существенное снижение вязкости по сравнению с ДАК, особенно в среднем интервале напряжений сдвига, который в основном может быть использован на практике.

В случае ДАК, для интервала средних напряжений сдвига, вязкость композиций находится на уровне 50 Па·с, а для образцов, содержащих ППГ или ТОО, – на уровне 10 – 20 Па·с (рис. 4 – 6), то есть для рассмотренного малополярного каучука ДАК в качестве ПАВ оказывает в несколько раз менее эффективное действие, чем олигомерные полиоксипропиленгликоли и их титанорганические производные.

Изучение влияния величины молекулярной массы ППГ на реологические свойства композиций показало, что наибольший эффект снижения вязкости для композиций на основе каучука СКД-ГТР достигнут при использовании в качестве ПАВ олигомерного ППГ с молекулярной массой 480. Причем в данном случае вязкость композиции находится на уровне 10 Па·с для весьма широкого интервала напряжений сдвига (рис. 5).

Несколько уступают по эффективности низкомолекулярным полипропиленгликолям в качестве ПАВ рассмотренные титанорганические производные с полиоксипропиленгликолевыми заместителями, имеющими молекулярную массу 200 и 1000 (соответственно ТОО₁ и ТОО₂). Наиболее эффективно действие в качестве ПАВ образца с более короткими олигомерными полиоксипропиленовыми фрагментами (ТОО₁), экспериментальные данные для которого приведены на рис. 6.

Таким образом, проведенные исследования позволяют определить наиболее целесообразный вариант ПАВ для введения в высоконаполненную пастообразную композицию на основе олигомерного малополярного каучука СКД-ГТР с целью обеспечения хороших реологических характеристик при невысоких температурах.

Экспериментальная часть

Состав базовой рецептуры композиций (мас. %): 20 – олигомерный каучук СКД-ГТР; 65 – хлорид калия; 15 – алюминиевая пудра

АСД-4. Рассматриваемые в статье ПАВ вводили в количестве от 0.1 до 1.0 мас. % к массе базовой композиции.

Методика приготовления пастообразных композиций состояла из последовательности следующих операций:

– подогрев навески каучука до 60°C для снижения его вязкости;

– введение навески ПАВ в каучук и тщательное перемешивание смеси компонентов в течение 10 – 20 мин в емкости с подогревом до 60°C лопастной мешалкой с электроприводом;

– постепенное введение небольшими порциями навесок хлорида калия и пудры алюминия при перемешивании к смеси, подогретой до 60°C, на протяжении 30 – 40 мин до получения по визуальной оценке однородной по распределению всех компонентов массы;

– вакуумирование готовой композиции при 50°C (2 ч при остаточном давлении 0.2 кПа).

Касательно методики проведения работы существенными оказались такие моменты, как вакуумирование и время хранения композиций до оценки ее реологических свойств. Показано (рис. 2), что вакуумирование композиций приводит к снижению вязкости за счет удаления газообразных включений. В то же время при длительном хранении имеет место незначительное увеличение вязкости, что может быть обусловлено определенными процессами структурирования в системе. В связи с этим испытания для всех композиций проводились в одинаковых условиях, а именно через 1 сутки после их приготовления и последующего вакуумирования.

Реологические исследования композиций осуществляли с использованием ротационного вискозиметра «Реотест 2» на устройстве, представляющем собой систему конус – плоскость, предназначенную для изучения течения высоковязких жидкостей в интервале напряжений сдвига 135 – 87000 Па.

Библиографические ссылки

1. Бондаренко С. Г. К оценке энергетической эффективности ракетных двигателей на пастообразном топливе с глубоким дросселированием / С. Г. Бондаренко, П. Г. Хорольский, Л. В. Адамчик // Авиационно-косм. техника и технология. – 2008. – №7 – С. 148–150.
2. Иванченко А. Н. Состояние разработки дросселируемых ракетных двигательных установок на унитарном пастообразном топливе / А. Н. Иванченко, С. Г. Бондаренко // Пробл. высокотемпер. техники. – 2007. – С. 40–50.

3. Bondarenko S. G. Rocket propulsion using unitary paste-like propellant. Experimental investigation of paste-like propellant and results of PRM fire tests / S. G. Bondarenko, V. I. Eliseev, Yu. V. Protsan // Prog. of 61th International Astronautical Congress (IAC-10.C44.1.9.). – Prague, 2010. – P. 27.
4. Іванченко А. М. Особливості ракетної рушійної установки на пастоподібному паливі / А. М. Іванченко // Косм. наука і технологія. – 1999. – Т.5, №4. – С. 3–10.
5. Урьев Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н. Б. Урьев. – М.: Химия, 1980. – 356 с.
6. Залежність реологічних характеристик пастоподібного ракетного палива від дисперсності наповнювача, концентрації наповнювача і ПАР / К. О. Третьяков, О. В. Потупа, С. Г. Огинський та ін. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2006. – №3. – С. 158 – 163.
7. Жидкие углеводородные каучуки / М. М. Могилевич, Б. С. Туров, Ю. Л. Морозов, Б. Ф. Уставщиков. – М.: Химия, 1983. – 200 с.
8. Курочкин А. Ф. Высоконаполненные композиции на основе олигомерного каучука / А. Ф. Курочкин, Н. В. Долматова, А. Б. Суровцев // Все материалы. Энцикл. справ. – 2011. – №1. – С.35–40.
- 2008, no.7, P. 148–150. [in Russian]
2. Ivanchenko, A. N., Bondarenko, S. G. Working out condition of chocking rocket propultion installations on unitary pastelike propellant. Problemi visokotemperaturnoi tehniki, 2007, P.40–50. [in Russian]
3. Bondarenko, S. G., Eliseev, V. I., Protsan, Yu. V. Rocket propulsion using unitary paste-like propellant. Experimental investigation of paste-like propellant and results of PRM fire tests. Prog. of 61-th International Astronautical Congress (IAC-10.C44.1.9.). Prague. Czech Republic, 2010, P. 27.
4. Ivanchenko, A. M. Features of rocket propultion installation on pastelike propellant. Kosmichna nauka i tekhnolohiya, 1999, vol. 5, no. 4, P. 3–10. [in Ukrainian]
5. Uriev, N. B. Vusokokontcenrirovannie dispersnie sistemi. Moscow: Khimiya, 1980, 356 p. [in Russian]
6. Tretiakov, K. O., Potupa, O. V., Oginski S.G., Kurochkin, A. F., Surovtcev, A. B. Dependence of rheological characteristics of pastelike rocket propellant from dispersion of filler, concentration of filler and PEAHENS. Vopr. Khim. Khim. Tekhnol., 2006, no. 3, P. 158–163. [in Ukrainian]
7. Mogilevich, M. M., Turov, B. S., Morozov, Yu. L., Ustavshikov, B. F. Zhidkiye uglevodorodnyye kauchuki. Moscow: Khimiya, 1983, 200 p. [in Russian]
8. Kurochkin, A. F., Dolmatova, N. V., Surovtcev, A. B. High-filled compositions on the base on olygomeriic rubber. All materials. Encyclopaedic reference book, Moscow: Science and technology, 2011, no. 1, P. 35–40. [in Russian]

References

1. Bondarenko, S. G., Horolski, P. G., Adamchik, L. V. To an estimation of power weight efficiency of rocket engines on pastelike fuel with deep choking. Aviat-sionno kosmicheskaya tekhnika i tekhnologiya. –
-