

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ

Сумський державний університет

Факультет технічних систем та енергоефективних технологій

Кафедра «Прикладне матеріалознавство та технології конструкційних
матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ О. П. Гапонова

« _____ » _____ 2021 року

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА

зі спеціальності 132 «Матеріалознавство»

Тема «Підвищення експлуатаційних властивостей епоксидних смол
модифікуванням нанотрубками»

Студентка гр. Мт.м-01	_____	Марченко К. С.
Керівник	_____	Гапонова О. П.
Консультант з економічної частини	_____	Берладір Х. В.
Консультант з охорони праці	_____	Говорун Т. П.
Нормоконтроль	_____	Дегула А. І.

Суми 2021

Сумський державний університет
Факультет технічних систем та енергоефективних технологій
Кафедра «Прикладне матеріалознавство та технологія конструкційних
матеріалів»
Спеціальність 132 «Матеріалознавство»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ О. П. Гапонова

«___» _____ 2021 року

**ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ МАГІСТРА**

Марченко Катерини Станіславівни

1. Тема проєкту «Підвищення експлуатаційних властивостей епоксидних смол модифікуванням нанотрубками» затверджена Наказом по університету № 0917-VI від 24 листопада 2021 р.
2. Термін здавання студентом закінченого проєкту _____
3. Вихідні дані до проєкту: матеріал – епоксидна смола та наповнювач (нанотрубки різних виробників) _____
4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, що їх належить розробити):
 1. Аналіз літературних джерел та вибір основних напрямів дослідження
 2. Загальна методика та основні методи дослідження
 3. Експериментальні дослідження та загальні результати
 4. Економічна частина
 5. Охорона праці, довкілля та техніка безпеки
5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) _____

Консультанти з проєкту, із значенням розділів проєкту, що їх стосуються

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Охорона праці	Говорун Т. П.		
Економічна частина	Берладір Х. В.		
Нормоконтроль	Дегула А. І.		

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ пор.	Назва етапів дипломного проєкту	Термін виконання етапів проєкту	Примітка
1.	Літературний огляд наявних публікацій	25.10.21- 31.10.21	
2.	Оцінка впливів режимів змішування на однорідність розподілу нанотрубок у композиті на основі епоксидної смоли	01.11.21- 03.11.21	
3.	Дослідження впливу ступеню диспергування на структуру та механічні властивості композиту	04.11.21- 15.11.21	
4.	Визначення економічної доцільності нової технології модифікування нанотрубками	16.11.21- 19.11.21	
5.	Огляд заходів безпеки праці та охорони навколишнього середовища при роботі на ділянці отримання композиційних матеріалів	20.11.21- 22.11.21	
6.	Оформлення кваліфікаційної роботи	23.11.21- 01.12.21	

6. Дата видачі завдання _____

Студент _____
(підпис)

Керівник проєкту _____
(підпис)

АНОТАЦІЯ

Марченко Катерина Станіславівна «Підвищення експлуатаційних властивостей епоксидних смол модифікуванням нанотрубками». – Рукопис.

Кваліфікаційна робота на здобуття кваліфікації магістра зі спеціальності 132 – Матеріалознавство. – Сумський державний університет, Суми, 2021.

Кваліфікаційна робота присвячена дослідженню підвищення властивостей епоксидних смол шляхом модифікування нанотрубками. Оцінено вплив режимів змішування на однорідність розподілу нанотрубок у композиті на основі епоксидної смоли. В роботі також досліджено вплив ступеня диспергування на структуру та механічні властивості композиту.

Об'єктом дослідження є технологія підвищення експлуатаційних властивостей епоксидних смол.

Предмет дослідження – експлуатаційні властивості епоксидних смол, модифіковані нанотрубками.

У роботі було застосовано мікроскопічний, фрактографічний, емпіричний метод дослідження, оскільки тема впровадження нанотехнологій не є ґрунтовно вивченою та потребує вдосконалення як з боку теоретичних, так і практичних розробок. Цей метод було застосовано для вибору технології модифікування епоксидної смоли нанотрубками.

За результатами роботи зроблено висновки та пропозиції щодо технології диспергування нанотрубок.

Ключові слова: ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ, ДИСПЕРГУВАННЯ, АГЛОМЕРАТИ, В'ЯЗКІСТЬ, УДАРНА В'ЯЗКІСТЬ.

РЕФЕРАТ

Записка: 83 стор., 23 рис., 19 табл., 75 джерел.

Об'єктом дослідження є технологія підвищення експлуатаційних властивостей епоксидних смол.

Метою дослідження є підвищення властивостей епоксидних смол шляхом модифікування нанотрубками.

У роботі було застосовано **емпіричний метод дослідження**, оскільки тема впровадження нанотехнологій не є ґрунтовно вивченою та потребує вдосконалення як з боку теоретичних, так і практичних розробок. Цей метод було застосовано для вибору технології модифікування епоксидної смоли нанотрубками.

Практичне значення одержаних результатів полягає в удосконаленні технології отримання композиційних матеріалів на основі епоксидних смол армуванням нанотрубками. Матеріали з покращеними властивостями забезпечать підвищення ресурсу роботи деталей та покриттів.

ЗМІСТ

ВСТУП	9
РОЗДІЛ 1 ПЕРСПЕКТИВИ СТВОРЕННЯ НАНОКОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ, ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ, ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ	11
1.1. Актуальність дослідження термопластичних матеріалів	11
1.2. Одержання та властивості нанокompозитів на основі термопластичних полімерів, наповнених вуглецевими нанотрубками.....	14
1.3. Вплив природи та геометрії наночастинок на властивості армованих (наповнених) матеріалів	18
1.4. Вплив додавання вуглецевих нанотрубок на фізико-механічні характеристики високонаповнених полімерних систем	19
1.5. Дослідження механічних характеристик гумотехнічних виробів, модифікованих вуглецевими нанотрубками	21
1.6. Антифунгальні властивості нанокompозитів	25
1.7. Вплив вуглецевих нанотрубок на властивості композиційних матеріалів	33
Висновки до розділу	40
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ	41
2.1. Вихідні матеріали.....	41
2.2. Методика вивчення структури композитів	47
2.3. Методика визначення механічних властивостей композитів.....	49
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	59
Висновки до розділу	65
РОЗДІЛ 4 ЕКОНОМІЧНИЙ РОЗДІЛ.....	67
4.1. Склад витрат на проведення НДР	67
Висновки до розділу	69

РОЗДІЛ 5 ОХОРОНА ПРАЦІ, ДОВКІЛЛЯ І ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ.....	71
5.1 Захист органів дихання.....	75
5.2 Засоби захисту рук	76
5.3 Екологічна безпека.....	77
ВИСНОВКИ.....	80
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	82

САНІТАР

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

БВНТ – багат шарові вуглецеві нанотрубки

ВМС – високомолекулярні хімічні сполуки

ВНТ – вуглецеві нанотрубки

ГПКМ – гібридні полімерні композиційні матеріали

КС – ударна в'язкість

НМ – наноматеріали

НЧ – наночастинки

ПК – полімерні композити

ПКМ – полімерні композиційні матеріали

ПНК – полімерні нанокомпозити

ПФА – показник фунгістатичної активності

ТМА – метод термомеханічного аналізу

УЗ – метод ультразвукового диспергування

SWNT – single wall nanotubes (одностінні нанотрубки)

кГ/см² – кілограм-сила на квадратний сантиметр

МПа – МегаПаскаль

ВСТУП

Сучасний етап науково-технічного розвитку визначається пошуком шляхів створення матеріалів з покращеним комплексом властивостей. Завдяки успіхам в області нанотехнологій стало можливим істотно покращити властивості композиційних полімерних матеріалів. Безсумнівно, застосування наноматеріалів у 21 столітті не тільки призведе до покращення рецептури та технології отримання композиційних полімерних матеріалів, але і дозволить вирішити ряд важливих технічних завдань та забезпечити зростаючу потребу різних галузей народного господарства в композиційних матеріалах широкого спектра властивостей. Особливості нанокомпозитів роблять їх досить перспективними матеріалами у недалекому майбутньому.

Наноматеріали розширюють можливості використання епоксидних смол у якості деталей та покриттів. Відомо, що епоксидна смола не відрізняється високою міцністю, проте модифікація нанотрубками змінює її властивості. За рахунок підвищення в'язкості композиції на основі епоксидної смоли відрізняються підвищеними експлуатаційними характеристиками.

Метою дослідження є підвищення властивостей епоксидних смол шляхом модифікування нанотрубками.

Завдання:

- виконати аналіз літературних джерел, що стосуються питання технологічних особливостей створення нанокомпозитів та впливу модифікування на їх властивості;
- оцінити вплив режимів змішування на однорідність розподілу нанотрубок у композиті на основі епоксидної смоли;
- дослідити вплив ступеню диспергування на структуру та механічні властивості композиту;

- визначити економічну доцільність нової технології модифікування нанотрубками;
- запропонувати заходи безпеки праці та охорони навколишнього середовища при роботі на ділянці отримання композиційних матеріалів.

Об'єктом дослідження є технологія підвищення експлуатаційних властивостей епоксидних смол.

Предмет дослідження – експлуатаційні властивості епоксидних смол, модифіковані нанотрубками.

У роботі було застосовано **емпіричний метод дослідження**, оскільки тема впровадження нанотехнологій не є ґрунтовно вивченою та потребує вдосконалення як з боку теоретичних, так і практичних розробок. Цей метод було застосовано для вибору технології модифікування епоксидної смоли нанотрубками.

Наукова новизна полягає у виборі передових матеріалів (нанотрубок) для армування епоксидних смол з метою підвищення експлуатаційних властивостей композитів.

Практичне значення одержаних результатів полягає в удосконаленні технології отримання композиційних матеріалів на основі епоксидних смол армуванням нанотрубками. Матеріали з покращеними властивостями забезпечать підвищення ресурсу роботи деталей та покриттів.

Апробація результатів. Результати дослідження доповідалися на VIII Всеукраїнській науково-технічній конференції «Сучасні технології у промисловому виробництві» (м. Суми, 20–23 квітня 2021 р.).

РОЗДІЛ 1

ПЕРСПЕКТИВИ СТВОРЕННЯ НАНОКОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ, ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ, ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ

1.1. Актуальність дослідження термопластичних матеріалів

Полімери є добре відомими матеріалами, які застосовуються протягом багатьох років. Це універсальний матеріал, який легко вписується в будь-яку необхідну програму. Проте є кілька аспектів області полімерів, які слід добре враховувати: окремий полімер не може задовольнити вимоги для завчасних застосувань. Тому полімерні композити привернули увагу всього світу [1].

Композит складається щонайменше з двох частин, одна – армуючий матеріал, а друга – матриця. У полімерних композитах в якості матриці широко використовуються термореактивні та термопластичні смоли. Реактопласти мають низьку в'язкість, тоді як термопласти мають можливість переробки та повторного використання. По суті, всі комерційно важливі полімери мають передові застосування. Полімерні композити є галуззю, яка швидко розвивається.

Перш за все, полімером називаємо високомолекулярні хімічні сполуки (ВМС), макромолекули яких утворені з безлічі мономерних ланок. Молекули полімерів характеризуються великою молекулярною масою, від декількох тисяч до декількох мільйонів атомних одиниць маси [2]. Існує кілька варіантів класифікації полімерів, які наведено в таблиці 1.1.

Особливо актуальне вивчення термопластичних матеріалів або термопластів. Термопласти складаються з лінійного або розгалуженого ланцюга молекули, що мають міцні внутрішньомолекулярні, але слабкі міжмолекулярні зв'язки. Вони можуть бути змінені під дією тепла і тиску і є напівкристалічними або аморфними за структурою. Для термопластичних полімерів характерна невелика усадка (1...3%), їх можна не лише плавити, але й розчиняти, вони зручні в переробці, не складні у виробництві тощо.

Таблиця 1.1

Класифікація полімерів [2]

№	Варіант класифікації	Перелік
1.	За хімічним складом	органічні (поліетилен), неорганічні (силікати) і елементоорганічні
2.	Залежно від походження	природні, штучні (модифіковані) і синтетичні
3.	За складом мономерних ланок	гомополімери і гетерополімери (або сополімери)
4.	Залежно від будови головного ланцюга	гомоцепні і гетероцепні полімери
5.	За просторовою будовою мономерних ланок	стереорегулярні і нестереорегулярні (або атактичні)
6.	За будовою макромолекул	лінійні, розгалужені, сходові і тривимірні зшиті (сітчасті, просторові)
7.	Залежно від реакції отримання	полімеризаційні і поліконденсаційні
8.	По відношенню до нагрівання	термопластичні (поліетилен, полівінілхлорид, полістирол) і термореактивні полімери (епоксидні смоли)

Полімерні нанокompозити є важливою категорією матеріалів, що демонструють чіткі фізико-хімічні властивості, які недоступні для компонентів, що діють окремо. Ці нанокompозити останнім часом викликають інтенсивний дослідницький інтерес завдяки їх перспективному потенціалу для широкого спектру застосувань у реабілітації навколишнього

середовища та у вирішенні різноманітних екологічних проблем. Було виявлено, що низка матеріалів має виняткові та унікальні властивості – наприклад міцність, жорсткість, теплопровідність – якщо вони присутні в їх наноформі. У полімерних нанокомпозитах найважливішою темою є дисперсія нанонаповнювачів у об'ємній полімерній матриці. Відомо використання таких наповнювачів, як скло, деревина, шовк, вуглецеві волокна та інші вуглецеві матеріали. Рівномірний розподіл нанонаповнювачів призводить до покращення властивостей отриманих полімерних нанокомпозитів. Але схильність наноматеріалів до агломерації через сильні сили Ван-дер-Ваальса між частинками призводить до погіршення властивостей полімерних нанокомпозитів. Встановлено, що для кращого диспергування наноматеріалів у полімерних матрицях наноматеріали можуть бути модифіковані та функціоналізовані. Модифікація поверхні та функціоналізація наноматеріалів покращують міжфазну взаємодію або сумісність між полімерною матрицею та наповнювачем, що призводить до кращої дисперсії для розробки високоефективних нанокомпозитів для передових застосувань[3].

Таким чином, складно переоцінити значення полімерів з точки зору їх практичного застосування. У сучасному світі практично не знайдеться жодної сфери життя людини і суспільства, науки і бізнесу де не застосовувався б хоча б один вид полімерів.

Найбільш активне застосування полімерні матеріали отримали у виробництві автомобілів, машин і обладнання; в авіаційній та аерокосмічній індустріях; в індустрії розробки і створення медичних апаратів та інвентарю. Зупинимось на деяких з напрямків практичного використання полімерних матеріалів більш докладно.

1.2. Одержання та властивості нанокompозитів на основі термопластичних полімерів, наповнених вуглецевими нанотрубками

Декілька типів нанорозмірного наповнювача вже давно є комерційно важливими, включаючи наповнювачі на основі вуглецю. Найпоширенішим з них є сажа, яка знайшла широке промислове застосування, особливо в автомобільних шинах. Навіть з такою добре відпрацьованою технологією можливі подальші технічні досягнення, і Degussa-Hüls розробила наноструктуровану сажу під назвою ECORAX, поверхня якої складається з менших і більш неупорядкованих кристалів графіту, ніж у звичайної сажі. Збільшена поверхнева активність в результаті покращує взаємодію наповнювач-полімер і зменшує опір коченню, а отже, витрату палива (приблизно на 2%) і викиди вихлопних газів [4].

Іншим важливим типом вуглецевого наповнювача є вуглецеві нанотрубки (ВНТ) та нановолокна. Розробка одностінкових вуглецевих нанотрубок, так званих Buckytubes, набула широкого розголосу. Хоча вони ще дещо віддалені від великомасштабного комерційного виробництва, відповідні багат шарові вуглецеві нанотрубки відомі вже деякий час і, крім того, є доступні в практичних комерційних кількостях. Шари складаються з графітового вуглецю, а трубки зазвичай мають внутрішній діаметр прибіл. 5 нм і зовнішній діаметр бл. 10 нм . Виробляються також нановолокна діаметром до 200 нм (наприклад, Pyrograf-III від Applied Sciences Inc., Огайо, США) [5]. Волокна Pyrograf-III отримують шляхом піролізу вуглеводнів у присутності металевого каталізатора, який може залишатися вбудованим на кінці волокна. Частка графітових структур в нанотрубках і волокнах може змінюватися в досить широкому діапазоні з супутніми змінами поверхневих енергій. Нанотрубки, як правило, мають високу чистоту і забезпечують низьке газовиділення під час обробки. У порівнянні з вуглецевими волокнами та композитами, посиленними сажею, отримані нанокompозити мають набагато меншу тенденцію до виділення частинок під час використання. Через електропровідність вуглецевих нанотрубок і

нановолокон, нанокомпозити мають значно знижений поверхневий опір порівняно з ненаповненим полімером. Ці властивості впливають на потенційні можливості застосування композитів.

Нанотрубки використовуються в композитах з різними матричними смолами, включаючи поліаміди, поліефіри, полікарбонати та їх суміші, полістирол та високоефективні полімери, такі як поліфеніленсульфід (PPS), PEI та поліефірекетон (PEEK) [6]. Найближчим часом очікується поширення на поліолефінові системи. Ефективне диспергування нанотрубок у полімері необхідне для досягнення необхідних властивостей. Додавання нанотрубок до полімерної системи призводить до збільшення в'язкості під час обробки, і цей ефект може варіюватися від невеликого до значного; однак у порівнянні з введенням вуглецевого волокна плинність розплаву може бути значно покращена. Механічні властивості композиту, що повідомляються, зазвичай зіставні з властивостями композитів на основі звичайних наповнювачів і волокон, включаючи в деяких випадках зниження ударної в'язкості. Хоча модуль вуглецевих нанотрубок дуже високий, це ще не призвело до значних покращень модуля композитного матеріалу з причин, які не вивчені до кінця.

У роботі [7] проведено аналіз новітніх дослідів щодо ПНК, наповнених ВНТ, й опрацьовано технологічні задачі, які поставлені перед науковцями.

Насамперед, концепції і способи диспергування та функціоналізації ВНТ і ефект стану поверхні ВНТ на ознаки ПНК, наповнених ВНТ. Крім того описано способи отримання та перспективи використання ПНК, наповнених ВНТ.

Далі розглянуто досягнення та проблеми зарубіжних вчених в розробці наноматеріалів та нанотехнологій, зокрема вуглецевих нанотрубок.

Дисперсні композити, посилені частинками мікронних розмірів з різних матеріалів, є найбільш часто використовуваними композитами серед матеріалів повсякденного використання. Частинки зазвичай додаються, щоб посилити модуль еластичності матриці. При зменшенні розмірів частинок до нанометровій шкали можна отримати нові властивості матеріалу [8].

Частинки мікронних розмірів розсіюють світло, інакше прозора матриця стає матовою. Наганума і Кагава показали в своєму дослідженні SiO_2 / епоксикомполімерів, що зменшення розміру частинок призводить до значного збільшення коефіцієнта пропускання видимого світла [9]. Сингх і інші вивчали зміна ізломостійкості поліефірної смоли внаслідок додавання частинок алюмінію діаметром 20, 3,5 і 100 нм [10]. Лопез і колеги вивчали модуль еластичності і міцність композитів на основі складного вінілового ефіру з додаванням 1, 2 і 3 вагових відсотків частинок алюмінію з розмірами 40 нм, 1 мкм і 3 мкм. Для всіх розмірів частинок модуль композиту збільшується монотонно відповідно до вагових фракцій частинок [11]. Однак міцність всіх композитів нижче міцності чистої смоли через нерівномірний розподіл розмірів частинок і агрегації частинок.

В роботі Томпсона і його колег по металооксидним / поліімідним нанокompозитним плівкам також відзначаються подібні труднощі обробки. В їх роботі використовувалися олово-сурм'яні оксиди (11-29 нм), оксид індію та олова (17-30 нм) і оксид Ітіро (11-44 нм) в двох зносостійких поліімідів: TOR-NC і LaRC TMCP-2. Нанорозмірні добавки призводять до збільшення жорсткості, порівнянному або нижче міцності і подовження, і більш низькою динамічної жорсткості (модуль зберігання) [12].

Аш та інші [13] вивчали механічну поведінку композитів на основі корпускулярних ПолиМет метакрилатів алюмінію. Вони прийшли до висновку, що коли існує слабкий інтерфейс частка/матриця, режим податливості склоподібних, аморфних полімерів змінюється з кавітаційного на зсувний, що призводить до переходу від крихкості до еластичності. Така поведінка обумовлена збільшенням мобільності полімерного ланцюга внаслідок присутності більш дрібних частинок, а також здатністю послаблювати тривісну напругу, викликану погано пов'язаними частками більшої величини.

Великий огляд відносин структура-властивість в термопластичних композитах наночастинок / напів-кристал подано в роботі Каргера-Коксіса і Зенга [14, 15]

Файнеган і колеги [16] вивчили технічну обробку та властивості нанокompозитів на основі вуглецевого нановолокна / поліпропілену. У своїй роботі вони використовували цілий ряд вирощених нановолокон. Вуглецеві нановолокна, які були отримані в процесі більш тривалої газової фази обробки сировини, були менш графітовими, але краще приклеювалися до поліпропіленової матриці, причому композити проявляли поліпшену міцність на розрив.

Окислення вуглецевого нановолокна, як виявилось, підсилює прилипання до матриці і збільшує міцність на розрив композиту, однак збільшений період окислення погіршує властивості волокон і їх композитів. Феніган і інші [17] прийшли до висновку, що тенденція до зміни жорсткості в залежності від обсягу волокна є протилежною тенденцією щодо втрати фактора і демпфірування в композитах з домінуванням матриці.

Ма і співробітники [18], а також Сандлер і колеги [19] скрутили полімерні волокна, використовуючи в якості зміцнення вуглецеві нановолокна. Межа міцності при стисканні і скручує модуль нанокompозитних волокон були значно вище, ніж для волокон без зміцнення.

Вуглецеві нанотрубки виготовляються з використанням різних технологій. Морфологія нанотрубок володіє значним ступенем мінливості. Еластичні і властивості міцності нанотрубок добре вивчені як аналітично, так і експериментально. Кіан і колеги, а також Срівастава і колеги [20] показують варіативність результатів, отриманих в результаті аналітичного прогнозування, а також експериментальних вимірювань

Зазначені авторами позитивні моменти в розвитку наноструктурованих матеріалів з новими фізичними властивостями, що не може не стимулювати дослідження в цій області, спрямовані на створення макроскопічних композиційних матеріалів, розробку нанорозмірних структур. Перш, ніж ці

нові властивості зможуть повністю втілитися в макроскопічних композитах, потрібні значні фундаментальні дослідження. Зміна розмірів зміцнюючого армування встановлює нові завдання перед технологією виготовлення, складанням специфікацій для цих сполук, а також вимагає додаткового дослідження механіки процесу, так як взаємодії тепер відбуваються в масштабі атома. Властивості наноструктурованих з'єднань залежать від структури і розміру. Таким чином, розуміння співвідношення структури і властивості дозволить створювати нанорозмірні багатофункціональні матеріали для технічного застосування, починаючи з структурних і функціональних матеріалів, і закінчуючи біоматеріалами. Широке застосування нанокомпозитів також вимагає підвищення масштабів виробництва. Нарешті, є потреба обліку соціальних наслідків широкого застосування нанотехнології, невід'ємну частину якої становлять нанокомпозити.

1.3. Вплив природи та геометрії наночастинок на властивості армованих (наповнених) матеріалів

На сьогоднішній день в області нанотехнологій сформувалися два потужні напрямки в синтезі неорганічних наноматеріалів. Перший напрямок – отримання нанокристалічних матеріалів на основі ультрадисперсних частинок, які умовно можна назвати «наноматеріалами 1-го роду» [21]. Цей рід наноматеріалів можна отримувати в замкнених консервативних системах і процес їх випромінювання може бути описаний в рамках представлень класичної термодинаміки. Другий напрямок отримання синергетичних наноматеріалів або «наноматеріалів 2-го роду», що вивчаються новою областю науки, що має назву синергетика. У цьому випадку процес синтезу наноматеріалів досягається в дисипативних системах та в екстремальних умовах, дуже далеких від термодинамічної рівноваги. При цьому в матеріалі можливий перебіг складних та маловивчених на сьогодні самоорганізуючих процесів, в результаті яких виникають наноструктури, що раніше не існували

в природі. В галузі нанотехнологій проблемою самоорганізуючих процесів у наноречовині займається супрамолекулярна хімія. Даний розділ хімії вивчає не окремі молекули, а взаємодії між молекулами, які здатні впорядкувати молекули речовини певним способом, створюючи нові матеріали з новими характеристиками [22].

Далі розглянуто досягнення та проблеми зарубіжних вчених в розробці наноматеріалів та нанотехнологій, зокрема вуглецевих нанотрубок.

1.4. Вплив додавання вуглецевих нанотрубок на фізико-механічні характеристики високонаповнених полімерних систем

В якості об'єкта для аналізу розглянуто високонаповнена полімерна композиція, що має комбіновану матрицю: полістирол – 5%, ДБФ (дибутилфталат) – 5%, СКФ (мастильний матеріал) – 32–3%. Ступінь наповнення становить 87% (за масою) [23]. Як наномодифікатор розглянуто продукт марки TUBALL, що містить не менше 75% одностінних нанотрубок. Введення їх до складу композиції здійснювалося шляхом попереднього змішування з частинками наповнювача в апараті типу «п'яна бочка» протягом 7 хвилин.

З одержаних композицій були виготовлені шнурові елементи діаметром 8,5 мм шляхом плунжерної екструзії. Ступінь стиснення складала 0,88. Швидкість руху траверси 20 мм/хв. Оцінка фізико-механічних показників здійснювалася з використанням універсальної випробувальної машини «Quasar 100» зі швидкістю навантаження 10 мм/хв [24].

Праналізувавши фізико-механічні характеристики зрозуміло, що запровадження наномодифікатора дозволяє підвищити опір матеріалу стискаючим навантаженням (рис.1.1).

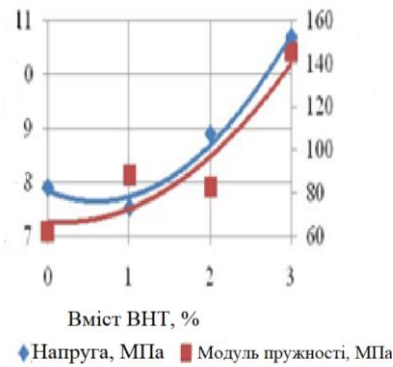


Рисунок 1.1 – Вплив вмісту ВНТ на фізико-механічні характеристики при стисканні

Введення 3% одностінних нанотрубок призводить до збільшення показника міцності у 1,35 раза. Підвищення навантажень, що витримуються, можливо обумовлюється підвищенням щільності структурної сітки внаслідок вбудовування нанодисперсних частинок між більшими частинками основного наповнювача, що призводить до підвищення жорсткості матеріалу в 2,36 разів [25].

Шляхом апроксимації результатів отримано залежності впливу вмісту одностінних нанотрубок на показники опірності композиції навантаженням при стисканні:

$$\begin{aligned} \sigma &= 0,536\omega^2 \\ &- 0,638 + 7,834; \\ E &= 9,296\omega^2 \\ &- 3,324\omega + 66,69, \end{aligned}$$

де σ – міцність, МПа, E – модуль пружності, МПа, ω – масова частка компонента.

Далі наведено дані випробувань на розтяг, які показали зниження фізико-механічних показників із збільшенням вмісту ВНТ у матеріалі (рис. 1.2).

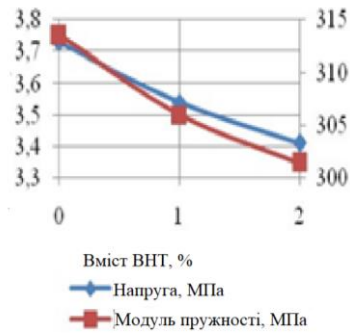


Рисунок 1.2 – Вплив вмісту ВНТ на фізико-механічні характеристики при випробуванні на розрив

Введення 2% одностінних нанотрубок призвело до зниження жорсткості на 4% та опору розтягування на 9%. Формування елементів високонаповнених композицій методом екструзії призводить до орієнтації структурної сітки матеріалу [26].

Введення малої кількості нанотрубок недостатньо для утворення у структурі матеріалу орієнтованих довжиномірних армуючих включень, що зумовлює зниження фізико-механічних показників вздовж довжини зразка.

Таким чином, введення ВНТ у дисперснонаповнені полімерні системи до 3% надає анізотропічний вплив на фізико-механічні показники: показник міцності на стиск збільшується в 1,35 раз, за одночасного зниження опору розтягуванню на 9%.

1.5. Дослідження механічних характеристик гумотехнічних виробів, модифікованих вуглецевими нанотрубками

Як наповнювач каучуку використовувалися багатопарові вуглецеві нанотрубки Graphistrength (корпорація Arkema) діаметром 10-15 нм та довжиною 1-10 мкм (рис. 1.3) [27].

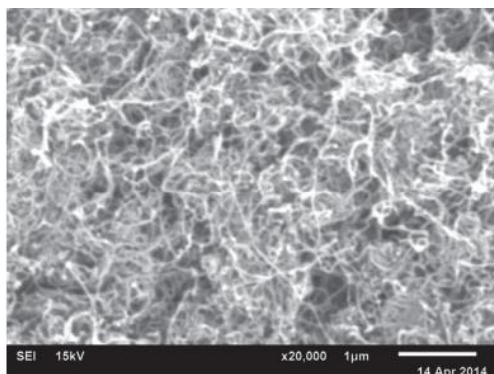


Рисунок 1.3 – Зображення БВНТ, отримане за допомогою растрового електронного мікроскопа *JEOL JSM-6610LV*

У центральній заводській лабораторії ВАТ «Омський каучук» було виготовлено два зразки синтетичного каучуку СКМС-30АРК з БВНТ та без них. Зразки каучуку виготовлялися за методикою сольової коагуляції за регламентом заводу. Для додавання вуглецевих нанотрубок у каучук виготовлялася спеціальна суспензія. При безпосередньому додаванні ВНТ в емульсію ВНТ осаджувалися в колоїдному розчині, і лише невелика частина їх потрапляла в каучук. Щоб цього не відбувалося, окремо виготовлялась спеціальна суспензія. При додаванні цієї суспензії в емульсію вуглецеві нанотрубки брали участь у процесі утворення каучуку, а невелика частина ВНТ залишалася у розчині [28].

Зразок із 4 мас. % БВНТ було досліджено під растровим електронним мікроскопом (РЕМ). Перед скануванням зразка під мікроскопом було проведено таку підготовку зразка:

1. Занурення зразка в рідкий азот;
2. Вилучення зразка з рідкого азоту з подальшим його зломом;
3. Магнетронне напилення платини на зразок (проведено на обладнанні *JFC-1600*, величина іонного струму 30 мА).

Потім зразок поміщався на мідну підкладку в растровий електронний мікроскоп *JEOL JSM-6610LV*, під яким розглядалася область зламу зразка (рис. 1.4) [28].

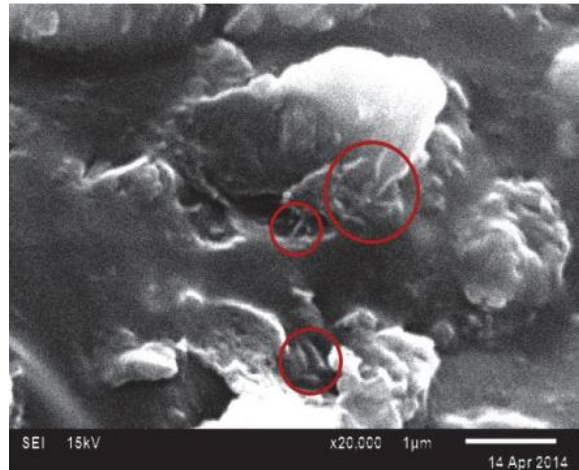


Рисунок 1.4 – РЕМ-зображення зразка СКМС-30АРК з ВНТ

На рис. 1.4 колами виділено передбачувані області скупчень БВНТ. При використанні РЕМ можна отримати якісніші зображення ВНТ, але при цьому потрібен або більший вміст ВНТ, або більше наближення, недоліком якого є складність налаштування для великих наближень та обмеженість наближення.

Для вивчення механічних характеристик синтетичного каучуку марки СКМС-30АРК були проведені експерименти, що порівнюють механічні властивості чистого каучуку та каучуку, наповненого нанотрубками [29].

Були виміряні такі характеристики, як на в'язкість по Муні, жорсткість та еластичне відновлення за Дефо.

Результати випробувань виражають значення підібраної величини навантаження. Еластичне відновлення характеризується різницею між висотою зразка, визначеної через 30 с після зняття навантаження, та висотою зразка, стисненого під навантаженням.

За допомогою розривної машини було визначено умовну міцність при розтягуванні, відносне подовження при розриві та відносну залишкову деформацію після розриву. Для розривної машини виготовляється зразок у вигляді лопатки. Зафіксувавши два кінці лопатки, лопатку розтягували розривною машиною до розриву, потім знімалися свідчення. Наведена таблиця містить дані, отримані при випробуванні зразків (табл. 1.2) [30].

Таблиця 1.2

Результати випробувань зразків із гуми на основі каучуку з БВНТ

Назва показників	Норма за ГОСТ 15627-79	Контрольний зразок	Зразок з БВНТ
Вязкість за Муні, од.	46-57	51	57
Жорсткість за Дефо, гс/еластичне відновлення, мм	не нормується	750/3,1	780/3,2
Умовна міцність при розтязі МПа(кгс/см ²)	24,7 (280)	28,7 (293)	28,8 (294)
Відносне подовження при розриві, %	550-750	500	463

Продовження таблиці 1.2

Відносна залишкова деформація після розриву, %	20	10	8
Модуль пружності при 300%-вій деформації, МПа (кгс/см ²)	не нормується	14,5 (148)	17,0 (173)

З таблиці видно, що в'язкість, жорсткість та еластичне відновлення каучуку збільшується з додаванням нанотрубок. Умовна міцність при розтягуванні мало змінюється, відносна залишкова деформація після розриву зменшується на 2%. Збільшення цих характеристик є невисоким, але й відсотковий вміст БВНТ за масою також незначний. Модуль розтягування при 300% деформації збільшується на 2,5 МПа (25 кгс/см²). Відносне

подовження при розриві зменшується на 37% з додаванням 4 мас. % БВНТ. Жорсткість матеріалу збільшується, відносно подовження зменшується. Модуль пружності при деформації 300% зростає, тобто величина сили, яку потрібно прикласти для розтягування матеріалу, збільшується, отже, матеріал став жорсткішим, що відповідає попереднім показникам [30].

Таким чином, досліджено механічні характеристики гумотехнічного виробу на основі каучуку марки СКМС-30АРК, наповненого БВНТ.

Гумотехнічні вироби з подібними механічними властивостями можна практично використовувати у взуттєвій та кабельній продукції. Еластичне відновлення таких виробів збільшується на 3,2%, тобто матеріал, схильний до навантаження, краще входить у вихідне становище. Це покращує експлуатаційні властивості, наприклад у подошви взуття [31].

Отже, модифікування каучуку марки СКМС-30АРК нанотрубками; додавання БВНТ у кількості 4% покращує такі механічні характеристики:

- жорсткість по Дефо збільшується на 4%;
- еластичне відновлення збільшується на 3,2%;
- відносно подовження при розриві зменшується на 37%;
- модуль пружності при деформації 300% збільшується на 17% (з 14,5 до 17 МПа).

1.6. Антифунгальні властивості нанокompозитів

Розглядаючи властивості нанокompозитів під іншим кутом, неможливо не звернути увагу на антифунгальні властивості цих матеріалів. Так, у роботі [32] представлені відомості про протигрибкову дію нанокompозитного матеріалу на основі акрилатів і функціональних наночастинок. Вивчення активності матеріалу проводили методом дифузії в агар, як тестоб'єкта використовували штам гриба *Candida albicans* (*C. albicans*). Показано антифунгальну дію полімерної матриці, яке може бути посилене введенням оксиду цинку.

Використання полімерних матеріалів зі спеціальними, модифікованими властивостями – біополімерів – в перманентних ранових пов'язках, біоімплантатів і т.д. є одним із сучасних трендів медицини [32]. Композиції, які використовуються для цих цілей, повинні поєднувати пористість, властиву акриловим полімерам, з можливістю виготовлення заданих виробів методом 3D-принтинга [33].

Одна з важливих наукових проблем, вивчення якої необхідно для створення біополімерів – це біосумісність матеріалу і наявність антимікробних властивостей широкого спектру дії [34]. Широкий спектр бактеріо- та мікростатичної дії по відношенню до різних типів мікроорганізмів і тривалу, пролонговану дія протягом декількох місяців можна забезпечувати введенням в полімер біоактивних наночастинок [35].

Проте є ряд робіт, де досліджується бактерицидна дія наночастинок [36] різних типів, про їх дію і, особливо, механізми дії на мікроорганізми відомо вкрай мало, тому на майбутнє важливим вбачається вивчення цієї теми.

Порівняно достатньо вивчені наночастинок благородних металів [37], бактеріостатичний ефект яких проявляється тільки при прямому контакті іонів з мікроорганізмом і пов'язаний з пригніченням синтезу ДНК.

Аналіз робіт вказує, що є відомості про антимікробну дію цинку, хоча механізм цього феномена не вивчений [38]. Антигрибкову дію розглянутих вище наночастинок, таких як срібло, золото, цинк, кремній, раніше не досліджували [39]. У зв'язку з цим метою подальших досліджень є вивчення впливу ряду наночастинок, введених в акрилові полімери, на зростання мікроскопічних грибів-будників мікозів [40].

Денисюк та інші вивчили протигрибкову активність зразків нанокомпозитів, що була проведена методом дифузії в агар. Зразки нанокомпозитів поміщали в чашки Петрі з агаризованим середовищем Сабуро, засіяним тест-культурою гриба *C. albicans*. Посіви інкубували протягом 24 год в термостаті при 35°C. Потім проводили візуальну оцінку

наявності зон пригнічення росту гриба навколо дисків з нанокompозитів. Вимірювали діаметри зон відсутності росту і діаметри дисків. Розраховували показник фунгистатичної активності (ПФА) зразка нанокompозита як відношення діаметра зони відсутності росту навколо диска до діаметру диска.

На рисунку 1.5 представлені результати дослідження впливу нанокompозитів на зростання *S. albicans*.

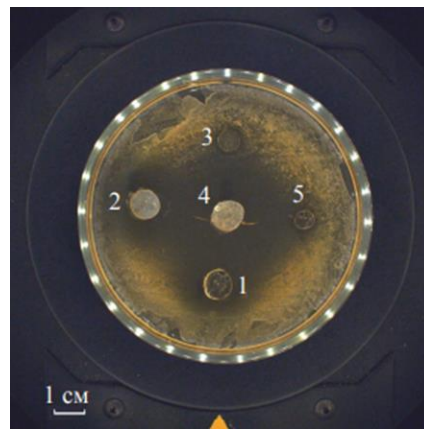


Рисунок 1.5 – Зони затримки росту *S. albicans* навколо дисків з нанокompозитів: 1 - Bis / Car; 2 - Bis / Car + SiO₂; 3 - Bis / Car + Ag; 4 - Bis / Car + ZnO; 5 - Bis / Car + Au

Таким чином, Денисюк та його колеги встановили протигрибковий ефект для всіх композицій складу Bis / Car. Наявність противогрибкового ефекту для всіх композицій складу Bis / Car може бути пояснено дисоціацією полімеризованої в складі композиції карбонової кислоти 2-карбоксіетилакрилат (Car), що призводить до зменшення рН. Це може надавати згубну дію на гриби.

Таким чином, було отримано висновок що вступ оксиду цинку посилює антифунгальну дію нанокompозиту (рис.1.6).

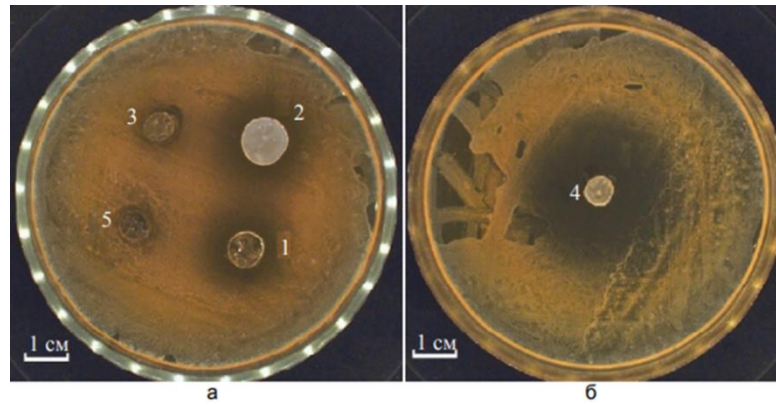


Рисунок 1.6 – Зони пригнічення росту *C. albicans* щодо зразків наноккомпозитів на основі: 1 - Bis / Car; 2 - Bis / Car + SiO₂; 3 - Bis / Car + Ag; 5 - Bis / Car + Au (а); 4 - Bis / Car + ZnO (б)

Проте при оцінці отриманих результатів слід врахувати набагато більшу хімічну активність наночастинок в порівнянні з мікронними порошками, обумовлену високою поверхневою енергією наночастинок розміром 2-10 нм [41].

Отже, автори зазначають, що можливі хімічні реакції або десорбція атомів з поверхні, що неможливо для мікронних кристалів тієї ж речовини. Так, раніше було показано, що малорозмірні (2-6 нм діаметром) наночастинок ZnO реагують зі слабким розчином лимонної кислоти з утворенням ацетату цинку, в той час як більш великі наночастинок стійкі до карбонової кислоти і не розчиняються в ній.

Питанням біосумісності стоматологічних матеріалів, модифікованих наночастиками кремнію і срібла займалися Каліврадджиян Є.С., Чиркова Н.В., Рижова І.П., Примачева Н.В.

Вчені провели дослідження з метою вивчення властивостей цинк-фосфатних і акрилових композицій, модифікованих нанорозмірними частинками кремнію і срібла [3].

У роботі [3] проведено вивчення токсико-гігієнічних властивостей стоматологічних матеріалів, модифікованих нанорозмірними частинками

кремнію і срібла, на 150 білих щурах самцях. Вивчено біосумісність матеріалів.

У стоматологічному матеріалознавстві останніх років одним з перспективних напрямків є розробка вітчизняних матеріалів, що володіють комплексом поліпшених або нових властивостей. До них відносяться новітні типи матеріалів, такі як наноцементи, полімерні нанокомпозити та нанополімери, які можуть бути використані не тільки в ортопедичній практиці, а й у інших розділах стоматології [42].

На думку Каліврадживян та його колег актуальною науковою задачею є розробка біосумісних, високоміцних і високотехнологічних нанопластмас для базисів знімних протезів, а також наноцементів для фіксації незнімних стоматологічних конструкцій. Існує два основних напрямки розробки матеріалів: створення нових високотехнологічних і модифікація добре зарекомендувавших себе недорогих, але при цьому не менш ефективних матеріалів [42].

Нанорозмірні частинки пористого кремнію у вигляді різних сполук входять до складу різних лікарських і косметичних препаратів. Нанокремній, стимулюючи процеси проліферації і регенерації, прискорює оновлення епідермісу і відновлює функції клітин дерми – фібробластів [43]. У воді кремній пригнічує бактерії, що викликають бродіння і гниття, тримає в облозі важкі метали, нейтралізує хлор, адсорбує радіонукліди. Біоактивні нанорозмірні частинки кремнію можуть проникати в глибокі шари шкіри, очищати їх і забезпечувати захист, зберігає природну проникність і дихальну здатність шкіри. Однак системна токсичність нанорозмірних частинок кремнію для тварин і людини вивчена недостатньо. Широта спектра його застосування ставить їх на одне з перших місць в списку наночастинок, які потребують детального вивчення біологічних властивостей [43].

У ході дослідження на кафедрі ортопедичної стоматології ВГМА ім. Н. Н. Бурденко була розроблена акрилова композиція, яка представляє собою дрібнодисперсний, пофарбований в рожевий колір порошок, який є

суспензійним і щепленим сополімером метилового ефіру метакрилової кислоти, і рідина, що містить сшивагент – демітакриловий ефір дифенолопропана. В порошок додані нанорозмірні частинки кремнію в обсязі 0,1%. Для підвищення ефективності ортопедичного лікування знімними протезами нами використаний метод сріблення порошку полімеру. Полімеризація здійснювалася на водяній бані при температурі 100°C [44].

Були проведені токсико-гігієнічні, фізико-хімічні дослідження властивостей зразків наномодифікованих композицій для оцінки їх біосумісності. Проведено хронічний експеримент на 150 білих щурах самцях, з масою тіла 210 ± 5 г, яким під внутрішньоочеревинному наркозом тіопенталу натрію (30мг / кг) внутрішньом'язово, в область стегна, були імплантовані зразки цинкфосфатного цементу, модифікованого нанорозмірними частинками кремнію, базисного акрилового полімеру Фторакса і акрилового полімеру, модифікованого наночастинками кремнію [45]. Тварини в ході експерименту були розподілені на групи (табл. 1.3).

Таблиця 1.3

Розподілення тварин на групи

№ групи	Експериментальні тварини (білі щури самці)	Кількість тварин (білі щури самці)
1	контрольна	30

Продовження таблиці 1.3

2	з внутрішньом'язовими імплантатами з акрилового полімеру «Фторакс»	30
3	з внутрішньом'язовими імплантатами з модифікованого нанорозмірними частинками кремнію акрилового полімеру	30

4	тварини з внутрішньом'язовими імплантатами цинк-фосфатного цементу, модифікованого нанорозмірними частинками кремнію	30
5	тварини з внутрішньом'язовими імплантатами цинк-фосфатного цементу «Вісцін»	30

У терміни 7, 14, 21 діб і 1, 3, 6 місяців по 5 щурів з кожної групи піддавали евтаназії (під наркозом, шляхом кровопускання) згідно ДСТУ ISO 10993.1-99 [29].

В результаті експерименту автори провели інфрачервону фурьеспектроскопію, що дозволила зареєструвати зміни, які виникають в ході реакції кристалізації при модифікації цинк-фосфатного цементу нанорозмірними частинками кремнію. Згідно спектрограмі (рис.1.5) в зразках досліджуваного нового матеріалу утворювалося більшу кількість зв'язаної води в порівнянні з вихідним матеріалом. В області хвильових чисел в діапазоні від 600 до 620 см⁻¹ на графіку модифікованого матеріалу з'являється пік, який може відповідати утворення силіко-фосфатного гелю.

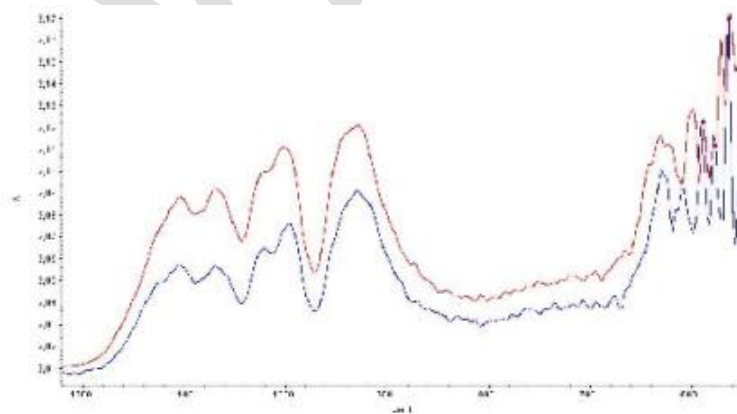


Рисунок 1.5 – Спектрограми досліджуваних зразків: верхня – вихідний матеріал, нижня – модифікований матеріал

Як результат було помічено, що при модифікації цинк-фосфатного цементу нанорозмірними частинками кремнію в співвідношенні 0,06% по

масі до порошку відбувалися найбільш позитивні зміни в кристалізованому стані в порівнянні з вихідним матеріалом: зростала міцність на стиск на 15%, збільшувалася сила адгезії до дентину зуба в 2,5-3 рази, збільшувалася загальний час твердіння, а отже, і робочий час на 20-40 секунд, зменшувалася величина екзотермічної реакції на 2,5-3°C.

Таблиця 1.4

Отримані показники

Назва показників	Акриловий полімер	Модифікований акриловий полімер
Межа міцності при розриві, МПа	71	78
Модуль пружності, МПа	2040	2085
Міцність на згин, МПа	67	72
Показник тріщиностійкості K1	1.2	1.4

Отримані вченими результати фізико-механічних досліджень дозволили судити про поліпшення основних фізико-механічних властивостей акрилового полімеру, модифікованого нанорозмірними частинками кремнію, в порівнянні з акриловим полімером (табл. 1.4) [45].

Проведені авторами токсико-хімічні дослідження показали новий ефект – нанорозмірний кремній забезпечує більш глибоку ступінь полімеризації акрилових пластмас і блокує повністю залишковий мономер, який є основним токсичним агентом [46].

Отже, проаналізувавши статті, можна зробити висновок, що було встановлено протигрибкову дію нанокompозиту на основі 2-карбокситилакрилат і бісфенол А гліцеролата з ZnO в складі. Також у ході дослідження було з'ясовано, що відбуваються найбільш позитивні зміни в кристалізованому стані в порівнянні з вихідним матеріалом, а, отже, отримані результати досліджень щодо вивчення модифікованих і полімерних

матеріалів наночастинками кремнію свідчать про їх потенційно кращу біосумісність [45].

1.7. Вплив вуглецевих нанотрубок на властивості композиційних матеріалів

Питанню отримання нанокомпозитів з наповнювачем присвячено багато досліджень. Актуальним є дослідження електропровідності [47], міцнісних характеристик, а також можливості застосування матеріалу в конструкціях. Важливим питанням є економічна ефективність, надання конструкційним матеріалам функціональності з використанням ВНТ.

Євсєєв Н. Є., Сізова А. А., Плешаков Д. В. у своїй роботі [48] запропонували простий метод отримання полімерних нанокомпозитів з великим вмістом наповнювача. Нанокомпозити отримували в результаті переходу колоїдного розчину дрібнодисперсного полімеру, що має вигляд скла, в пластифікаторі в гель. Об'єктами дослідження були сополімер метилметакрилату і метакрилової кислоти ВІТАН, сумішевий пластифікатор ЕДОС і вуглецеві нанотрубки. У лабораторних умовах отримані композити містять 40 мас.% нанотрубок. Електропровідність таких композитів в ~ 50 раз більше результатів наведених в літературі для систем з неорієнтованими нанотрубками [48].

Отримання нанокомпозитів включало в себе наступні стадії:

1) Змішування полімеру ВІТАН, пластифікатора ЕДОС та ВНТ. Змішування проводили у лабораторній склянці при кімнатній температурі. При кімнатній температурі ВІТАН знаходиться в склоподібний стан. Дифузія пластифікатора в полімер утруднена. В результаті змішування отримували колоїдний розчин (пасту) полімеру ВІТАН та ВНТ у пластифікаторі ЕДОС. Реологічні характеристики паст представлені в таблиці 1.5. Паста легко переміщуються та формуються.

2) Паста виливали в тефлонову форму та термостатували протягом 2 годин при температурі 80 °С. Полімер ВІТАН розкльовувався і інтенсивно

набухав у пластифікатор ЕДОС. Після охолодження отримували нанокompозити, механічні властивості яких показані у табл. 1.5[48]. Для покращення механічних властивостей до системи додавали епоксидну смолу УП610. Смола реагує з карбоксильними групами полімеру ВІТАН утворюючи хімічну сітку і збільшуючи розривну напругу та деформацію.

Таблиця 1.5

Реологічні властивості паст та механічні властивості композитів

Концентрація ВНТ в композиті, мас.%	Вязкість пасти, Па с*	Розривна міцність, МПа	Розривна деформація, %
0	12	0,17	630
10	116	0,41	327
20	264	0,38	231
30	571	0,39	125
40	1020	0,20	42
40	-	0,37**	98**

*Швидкість зсуву 10 с^{-1}
 **Властивості композита після затвердіння УП-610

Також вимірювали електропровідність композиту, що містить 40 мас.% нанотрубок.

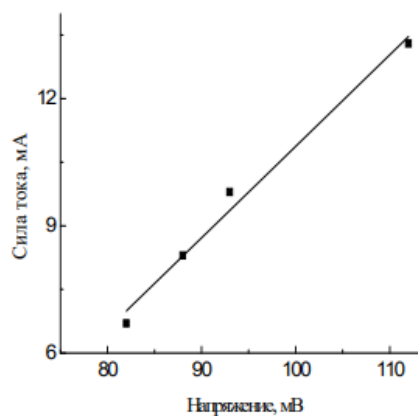


Рисунок 1.7 – Вольт-амперна характеристика нанокompозиту, що містить 40 мас.% ВНТ

На рисунку 1.7 показана вольт-амперна характеристика, а в таблиці 1.6 електропровідність композиту порівнюється з літературними даними [48].

Таблиця 1.6

Електропровідність нанокompозитів

Зв'язуючі	Концентрація нанотрбуок, %	Електропровідність, См/см
Полівінілхлорид	0,7	10^{-4} [9]
Поліамід	2,2	$0,5 \cdot 10^{-8}$ [10]
	2,7	$1,5 \cdot 10^{-5}$ [10]
	4,5	$0,66 \cdot 10^{-3}$ [10]
Епоксидна смола, система затвердіння	6,0	10 [11]
ВИТАН, ЕДОС, УП-610	40	455

Завдяки високій концентрації ВНТ електропровідність композиту в ~ 50 разів більше результатів наведених у літературі для систем із неорієнтованими нанотрубками.

Кондрашов та його колеги [49] аналогічно вищезгаданому дослідженню дослідили функціональність композиційних матеріалів шляхом введення в них вуглецевих нанотрбуок. Завдання створення композиційних матеріалів конструкційного призначення з функціональними властивостями має свою специфіку, оскільки надання матеріалам необхідного рівня функціональних властивостей не повинно призводити до зниження їх фізико-механічних та експлуатаційних характеристик. Автори статті з'ясували, що збільшення концентрації ВНТ призводить до підвищення електропровідності,

однак цей процес супроводжується збільшенням модуля пружності та падінням деформації подовження. Якщо для поліетилену цей критерій не призводить до зниження міцнісних характеристик, то у випадку з поліамідом відбувається падіння ударної в'язкості. Що суттєво обмежує сферу застосування матеріалу в конструкціях. Аналогічних ефект зміни фізико-механічних властивостей відмічено для полікарбонату, поліметилакрилату та поліаміду [49].

Також науковці розглянули різні варіанти оптимізації розподілу ВНТ за обсягом нанокompозиту. Автори роботи [50] виготовили нанокompозит «полівінілхлорид (ПВХ) ВНТ» способом гарячого пресування полімерної крихти ПВХ, на поверхню якої з допомогою кульового млина були нанесені ВНТ.

Ефективність використання такого підходу для створення електропровідних полімерних нанокompозитів продемонстрована авторами роботи [51]. Так, частинки ПВХ, отримані в ході емульсійної полімеризації, поміщали в водну дисперсію ВНТ. Після осушення і дегазації отримані гранули піддавали гарячому пресуванню. Нанокompозит характеризувався низьким порогом перколяції і електропровідністю 48 См/см. В роботі [52] досліджено нанокompозит «емульсійний полістирол/УНТ», отриманий аналогічним способом. Авторами також було встановлено, що використання в якості наповнювача дисперзії з ВНТ дозволяє досягти рекордної електропровідності 10^5 См/см при концентрації наповнювача 2%, в той час як використання серійно виготовлених нанотрубок дозволяє виготовити нанокompозит з електропровідністю $(5-7) \cdot 10^2$ См/см.

Загора А. Г., Кондрашов С. В., Антюфеева Н. В., Пихтін А. А. дослідили вплив технологічних режимів виготовлення епоксинанокompозитів з вуглецевими нанотрубками на їх теплостійкість [53]. Авторами було обрано температурно-тимчасовий режим затвердіння досліджуваних епоксидних композицій, який забезпечив практично повне його протікання. Таким чином,

зміна температури склування в результаті проведених досліджень пояснюється виключно модифікуючою дією вуглецевих нанотрубок.

Показано, що трьохвалковий змішувач грає ключову роль в технологічних режимах виготовлення епоксинанокомпозитів. Нефункціоналізовані багатостінні вуглецеві нанотрубки (Мунте) з його допомогою значно підвищують теплостійкість епоксидних композицій [53].

Неметалеві матеріали активно використовують в якості елементів конструкцій [54]. Вони доповнюють різні металеві сплави, в ряді випадків успішно замінюють їх. Завдяки розвитку хімії полімерів і вдосконалення технологій їх переробки, обсяги виробництва і споживання полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) в світі стрімко ростуть. Помітно розширюється також діапазон областей їх застосування – від спортивного інвентарю до літальних апаратів.

Як вже було відмічено, одним із способів зміни властивостей полімерів і ПКМ є використання нанопоповнювачів. В полімерну матрицю вводять різні нанорозмірні добавки, які впливають на формування структури матеріалу. Модифікація ПКМ на основі епоксидіанових олігомерів малими кількостями наночастинок призводить до підвищення їх фізико-механічних характеристик [54]. Застосування вуглецевих наночастинок дозволяє отримувати гібридні полімерні композиційні матеріали (ГПКМ) з підвищеними, щодо вихідних ПКМ, властивостями: енергією межслойного руйнування і трансверсальної міцністю.

Існують різні технологічні способи диспергування наночастинок в обсязі епоксидного олігомеру [55]. Найбільш поширеними з них є: ультразвукове диспергування, високошвидкісне перемішування, а також каландрування з використанням тривалкового змішувача.

Метод ультразвукового (УЗ) диспергування дозволяє розподіляти ВНТ як в різних розчинниках, так і в низьков'язких епоксидних олігомерах. Автори роботи [56] показали, що високошвидкісне перемішування ВНТ (швидкість обертання 103-104 об/хв) дає можливість досить рівномірно

розподілити ВНТ в епоксидній смолі. Використання даного методу розподілу ВНТ дозволяє уникнути виникнення дефектів і порушення цілісності їх структури.

Диспергувати ВНТ в епоксидному олігомері можна також за допомогою тривалкового змішувача [57]. Крайні вали такого змішувача обертаються в один бік, а середній вал в протилежну. Така конфігурація створює зсувні напруження, завдяки яким первинні агломерати з ВНТ ефективно руйнуються. Ступінь диспергування можна регулювати, змінюючи зазори між валками. Існує ймовірність того, що під впливом високих зсувних напружень відбуваються механохімічні взаємодії, в результаті яких можуть утворюватися ковалентні зв'язки між дефектами на поверхні ВНТ і ланцюгами макромолекул.

Загора та його колеги дослідив вплив нативних (нефункціоналізованих) багатостінних вуглецевих нанотрубок (Мунте) на температуру склування епоксинанокомпозитів [58], отриманих різними технологічними способами, в умовах досягнення практично повної конверсії.

На рисунку 1.8 представлено мікроструктуру вихідного і модифікованого зразків, виконану при різних збільшеннях.

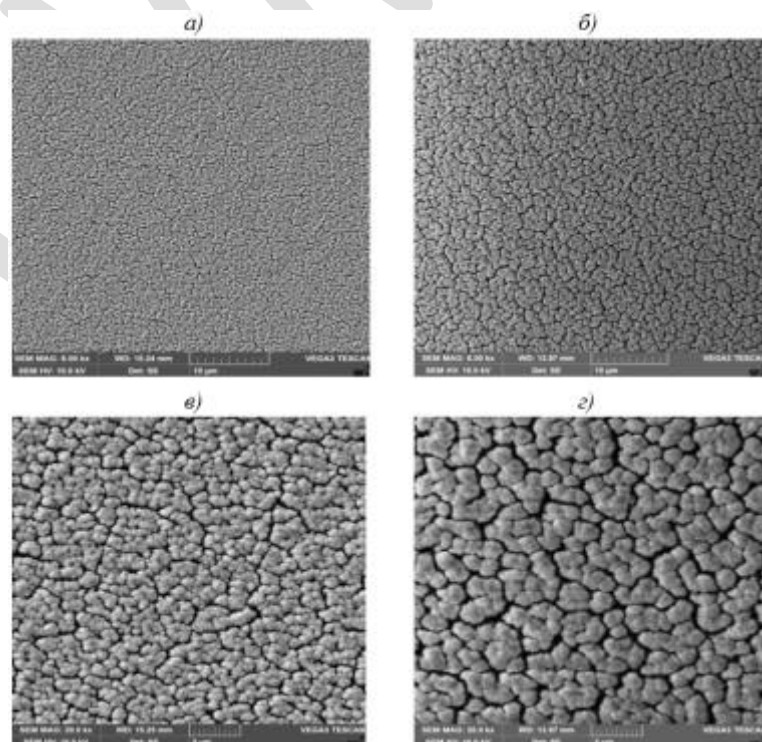


Рисунок 1.8 – Мікрофазова структура зтверджених композицій в початковому стані (А – $\times 6000$; в – $\times 20000$) і містить 0,5% (по масі) Мунте (б – $\times 6000$; г – $\times 20000$)

Як видно з отриманих даних [58]: вихідна епоксидна композиція має ізотропну мікрофазну структуру, яка утворена з агрегатів дисперсних частинок (світлі ділянки) розмірами 1-2 мкм, рівномірно розподілених в дисперсійному середовищі (темні ділянки). Розміри дисперсних частинок складають 0,1-0,2 мкм; в композиції, що містить 0,5% (по масі) Мунте, в порівнянні з вихідним зразком, агрегати дисперсних частинок мікрофазової структури матриці збільшуються до 3 мкм. Розміри самих дисперсних частинок складають 0,2-0,35 мкм.

Отримані методом ДСК результати дослідження впливу ВНТ на температурні параметри хімічної реакції затвердіння і тепловий ефект не корелюють з результатами інших робіт з дослідження впливу ВНТ на реакційну здатність епоксидних композицій. Так, автори робіт [58] показали зрушення температури, при якій швидкість хімічної реакції досягає свого максимального значення в бік більш низьких значень при збільшенні концентрації ВНТ. Тепловий ефект при цьому зменшується. Автори вважають, що ВНТ збільшують теплопровідність одержуваних епоксинанокомпозитів, що і є причиною зсуву. У той же час автори роботи [59] показали зворотний ефект – при збільшенні концентрації ВНТ температура максимальної швидкості хімічної реакції зсувається в бік більш високих температур. Подібний ефект відбувається при додаванні до олігомерів менші, ніж стехіометричної, кількості затверджувача. Найімовірніше, це пов'язано з частковою адсорбцією молекул затверджувача на поверхні ВНТ.

Отже, проаналізувавши роботу Загори А. Г., Кондрашова С. В., Антюфєєвої Н. В., Пихтіна А. А. можна дійти висновку, що нативні Мунте значно не впливають на температурні параметри хімічної реакції затвердіння епоксидної композиції і величину теплового ефекту. Встановлено, що

модифікування епоксидних композицій нефункціоналізованими Мунте при максимальному ступені затвердіння призводить до підвищення температури склування. Визначено вплив різних технологічних способів отримання епоксинаноккомпозита на його теплостійкість. Встановлено, що використання тривалкового змішувача відіграє вирішальну роль при виготовленні епоксинаноккомпозитів. З його допомогою нефункціоналізовані Мунте значно (на 35-43°C) підвищують теплостійкість епоксидних композицій при концентраціях від 0,3 до 3% (за масою).

У ході аналізу статей можна зробити висновок, що збільшення кількості наповнювача (ВНТ) призводить до збільшення електропровідності, а, отже, розширює можливості для застосування конструкційного матеріалу. Однак питання економічної доцільності межує з питанням фізико-механічних властивостей матеріалу і потребує подальшого вивчення.

Висновки до розділу

Таким чином, здійснивши літературний огляд останніх досліджень, можна зробити такі висновки:

- введення ВНТ у дисперснонаповнені полімерні системи до 3% надає анізотропічний вплив на фізико-механічні показники: показник міцності на стиск збільшується в 1,35 раз, за одночасного зниження опору розтягуванню на 9%;
- модифікування каучуків нанотрубками, а саме додавання БВНТ у кількості 4% покращує такі механічні характеристики:
- введення оксиду цинку посилює антифунгальну дію наноккомпозиту
- відбувається покращення основних фізико-механічних властивостей акрилового полімеру, модифікованого нанорозмірними частинками кремнію, в порівнянні з акриловим полімером.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Вихідні матеріали

Вуглецеві частинки, при їх введенні в епоксидну матрицю, ліквідують дефекти структури матеріалу, підвищують його однорідність та щільність зшивки. При цьому відбувається радіальне впорядкування структури полімеру порівняно з обсягом. Важливо, що розміри наночастинок та їх агломераті впливають на тріщиностійкість епоксидної матриці. Зазвичай концентрація наночастинок у матриці коливається від 0,01 до 0,5 мас.%, оскільки подальше збільшення концентрації веде до зростання дефектності сітки, що погіршує механічні властивості матеріалу [59].

Для проведення дослідження було обрано 4 види нанотрубок та один вид активованого вугілля. Деякі характеристики наповнювачів подано у таблиці 2.1. Фотографії наповнювачів при збільшенні 20 та 200 крат представлені у таблиці 2.2.


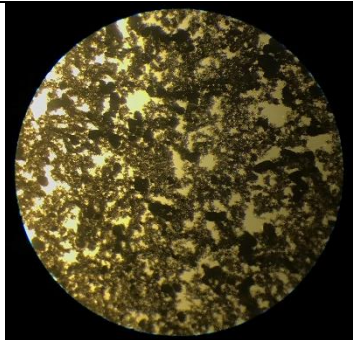
Таблиця 2.1.


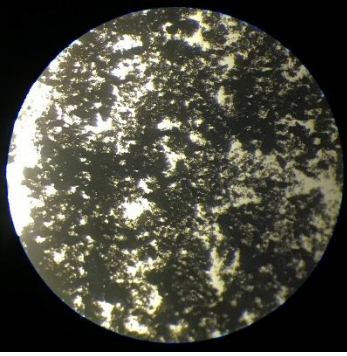

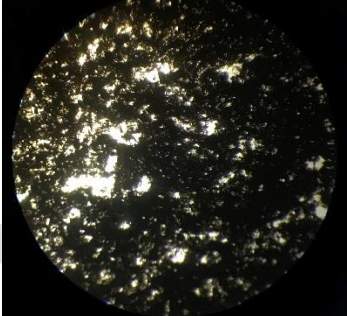

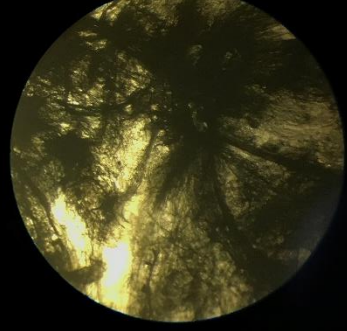
Характеристика матеріалів

№	Назва нанотрубок/актив.вугілля	Країна виробника (штаб-квартира)	Тип матеріалу	Середній розмір агрегату, μm
1.	ARKEMA [60]	Франція	Багатостінні ВНТ	410,000
2.	Нанотрубки «Суми»	Україна, Суми	Багатостінні ВНТ	-
3.	Gt210	Китай	Багатостінні ВНТ	<50
4.	OCSiAl [61]	США	Одностінні ВНТ(SWNT-Single Wall Nanotubes)	>5
5.	Активоване вугілля «МІНДІП» [62]	Україна, Суми	Активоване вугілля	-


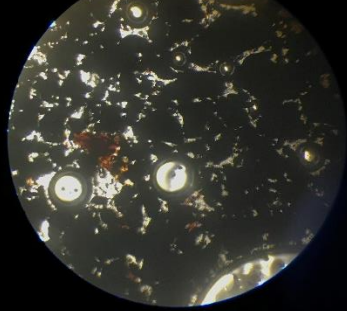
Таблиця 2.2.

Фотографії наповнювачів, що використовувалися для армування композиту

№	Назва нанотрубок/актив.вугілля	Фото наповнювачів, x20	Мастербатчі для виготовлення композицій, x200
1.	ARKEMA		

2.	Нанотрубки «Суми»				
3.	Gt210				
4.	OCSiAl				

Продовження таблиці 2.2

5.	Активоване вугілля «МІНДІП»				
----	-----------------------------------	---	--	--	--

Розглянемо мастербатчі при збільшенні $\times 200$: на знімках помітний світлий простір (епоксидна смола), а темні ділянки – деагломерована

частина нанотрубок, тобто агломерати, що не були зруйновані. Наповнювач Gt210 та «Суми» за однакових умов показали більшу схильність до деагломерації.

Основою для виготовлення мастербатчів обрано епоксидну смолу CHS-ЕРОХУ 531 (країна виробник – Чехія). Характеристики цієї смоли наведено у таблиці 2.3.

Таблиця 2.3.

Характеристика епоксидної смоли CHS-ЕРОХУ 531

Назва	В'язкість (25 ⁰ с, mPas)	Епоксидний індекс (mol/kg)	Епоксидний еквівалент (g/mol)	Колір (Haze n)	Гідроліз уючий хлор(%)	Характеристика. Основна область застосування

Продовження таблиці 2.3

СНС-ЕРОХУ 531	1,5-2,3	5,5-5,7	175-182	max 100	-	Низькомолекулярна епоксидна смола, модифікована біфункціональним реактивним розчинником. Має здатність тверднути при температурі навколишнього середовища або при підвищеній температурі за допомогою відповідного затверджувача. Застосовується в електротехніці, будівництві, литті, як зв'язуюча речовина для клеїв, лакофарбових матеріалів без вмісту розчинника; для виготовлення спортивних снарядів.
---------------	---------	---------	---------	------------	---	--

Епоксидна смола як хімічна речовина належить до олігомерів, тобто складних органічних сполук, що складаються з епоксидних груп. Свої фізичні властивості повною мірою виявляє лише як полімеру. При взаємодії з затверджувачами, як яких виступають аміни, поліаміди, фенолформальдегідні смоли або ангідриди полікарбонових кислот, олігомери утворюють структуру пов'язаних полімерів. Отримують епоксидні смоли шляхом поліконденсації епіхлоргідрину з бісфенолом А або з бісфенолом F. Смоли на основі бісфенолу А зустрічаються найчастіше.

Існує два види модифікації епоксидної смоли: хімічна та фізична. У дослідження використано фізичний спосіб, що передбачає змішування смоли з додатковими компонентами, але без їх вступу в хімічну реакцію. Наявність

у твердому матеріалі каучуку підвищує показник ударної в'язкості, а змішування основного складу з діоксидом титану змінює оптичні властивості епоксидки. Вона стає непрозорою для ультрафіолетового випромінювання.

Щодо способу отримання полімеру, то реагенти для отримання епоксидної смоли приводяться у взаємодію за строго встановленим алгоритмом у спеціальному пристрої – реакторі. До них відносяться: дифенілолпропан, епіхлоргідрин, їдкий натр.

Реактор зроблений з нержавіючої сталі та оснащений пароводяною сорочкою. Усередині нього є мішалка для змішування компонентів. Спочатку завантажуються епіхлоргідрин і в реакторі відбувається його нагрівання до 50°C. Потім запускається мішалка і порціями додається дифенілолпропан. Після повного розчинення вноситься розчин їдкого натру, а температура в реакторі підвищується до 70°C. На наступному етапі активується процес конденсації, що триває близько 2 годин.

Після відключення нагрівання до розчину додається вода. Мішалка при цьому продовжує працювати. Практично готова смола, температура якої становить близько 40°C, відстоюється, в результаті чого відбувається поділ шарів. Верхній шар представлений водою. Її відокремлюють, а смолу знову промивають чистою теплою водою. Таким чином, відбувається вимивання кухонної солі. Цей цикл може повторюватися 5-6 разів. Кожен цикл супроводжується перевіркою наявності солі.

На етапі сушки смолу із реактора не виймають. Температуру всередині резервуару доводять до 50°C, а потім включають холодильник і вакуумний насос. На поверхні води утворюється спінювання, що свідчить про вихід повітря як бульбашок, але в стінках реактора конденсується вода. Після припинення спінювання насос відключають, температура підвищується до 120°C. Про завершення процесу сигналізує відсутність конденсату. Склад смоли візуально оцінюють на прозорість. Готову суміш переливають у алюмінієву тару.

Після змішування із затверджувачем епоксидка застигає. Процес затвердіння може відбуватися двома способами. При використанні кислих затверджувачів (ангідрид малеїновий, ангідрид метилтетрагідрофталевий, ангідрид фталевий, ангідрид додеценілянтарний) необхідно підвищувати температуру суміші до 200°C. Тому такий синтез полімерів називається гарячим затвердінням. Холодне затвердіння відбувається при змішуванні основного складу з амінами (гексаметилендіамін, поліетиленполіамін, метафенілендіамін). Воно може бути виконане в домашніх умовах, так як відбувається при кімнатній температурі або при температурі 70°C.

Залежно від типу затвердіння та від затверджувача, отримують смоли різної консистенції [63]:

- Малеїновий ангідрид дає матеріал як кристалічного білого порошку. Його використовують при виготовленні просочувальних компаундів.
- Фталевий ангідрид утворює лусочки білого, жовтого чи рожевого кольору.
- При додаванні метилтетрагідрофталевого ангідриду виходить біла кристалічна речовина.
- З'єднання з амінами дозволяє отримати білі та прозорі матеріали, що використовуються як заливальні компаунди.

Існує декілька класифікацій епоксидних смол. Різні марки поєднуються в групи за певною ознакою, параметром. Але більшість із цих класифікацій мають суто технічний характер. Наприклад, розрізняють смоли бісфенолові, аліфатичні, новолачні, гліцидилові та аерилэпоксидні.

2.2. Методика вивчення структури композитів

Для вивчення структури композитів використано біологічний мікроскоп МБІ-1 (рис.2.1).



Рисунок 2.1- Біологічний мікроскоп МБІ-1

Також для отримання макрозображень вихідних матеріалів використано макролінзу x20 крат (рис.2.2).



Рисунок 2.2 – Фото макролінзи 20 крат

Для аналізу зображень зразків використано програму IMAGE-PRO (рис.2.3).

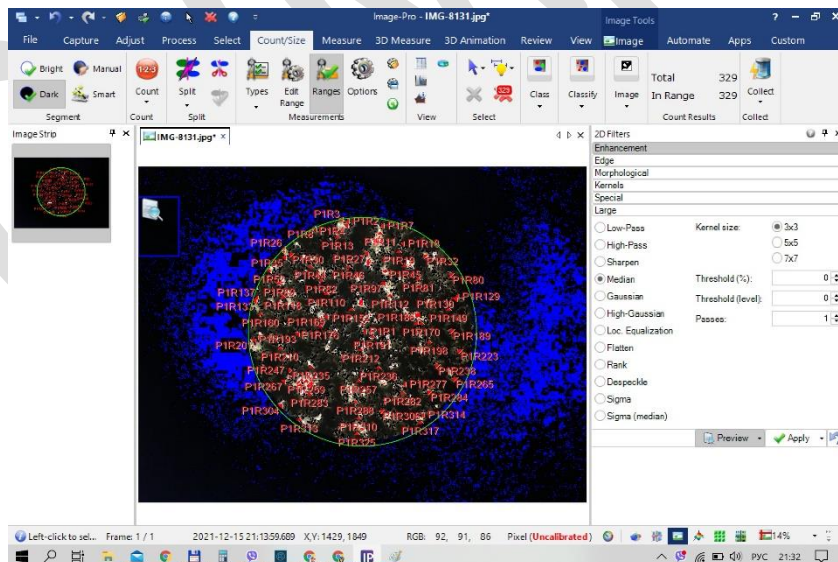


Рисунок 2.3 – Скріншот програми IMAGE-PRO

2.3. Методика визначення механічних властивостей композитів

Процес виготовлення зразків для випробувань на міцність можна розділити на наступні етапи:

1. Виготовлення мастербатчів;
2. Розрахунок формул для отримання 0,1%, 1%, 2% для багатостінних ВНТ та активованого вугілля, 0,001%, 0,01%, 0,1% для одностінних ВНТ(SWNT) з 1%-вих мастербатчів;
3. Заливання у силіконову форму;
4. Дослідження та випробування отриманих зразків.

Аналіз літератури [64,65] показав, що доцільно використовувати в якості наповнювача багатостінні ВНТ у кількості (за масою): 0,1%, 1%, 2%; одностінні ВНТ SWNT у кількості (за масою): 0,001%, 0,01%, 0,1%.

Розглянемо більш детально кожен з етапів. Виготовлення мастербатчів передбачало: зважування та змішування епоксидної смоли, нанотрубок або активованого вугілля у пропорції 100:3, де 100 – це 100 гр епоксидної смоли Ероху 531, а 3 – це 3 гр нанотрубок або активованого вугілля, та 100:1, де 100 – це 100 гр епоксидної смоли Ероху 531, а 1 – це 1 гр одностінних нанотрубок SWNT (OCSiAl).

Розрахунок маси композицій на основі багатостінних ВНТ:

– для отримання 0,1% багатостінних ВНТ 3%-го концентрату на 50 гр композиції виглядає так:

50 гр – 100%

x – 0,1%, де x – 0,05 гр багатостінних ВНТ в 50 гр композиції, тобто 1,6 гр 3%-го концентрату.

1,6 гр 3%-го концентрату + 10,3 гр затверджувача () + 39,6 гр епоксидної смоли.

– для отримання 1% багатостінних ВНТ 3%-го концентрату на 50 гр композиції:

16,6 гр 3%-го концентрату + 33,4 гр епоксидної смоли + 13 гр затверджувача.

– для отримання 2% багатостінних ВНТ 3%-го концентрату на 50 гр композиції:

33 гр 3%-го концентрату + 5,7 гр епоксидної смоли + 10,3 гр затверджувача.

Розрахунок маси композицій на основі SWNT:

– для отримання 0,001% SWNT було здійснено за допомогою пропорції, де:

50 гр – 100%

x – 0,001%, де x = 0,0005% SWNT.

100 гр епоксидної смоли + 1 гр SWNT = 101 гр = 100%.

101 гр концентрата – 1 гр SWNT

x – 0,0005 гр, де x = 0,05 гр.

Таким чином, для отримання 0,001% одностінних нанотрубок SWNT 1%-го концентрату на 50 гр композиції:

0,05 гр концентрату + 36,95 гр епоксидної смоли + 13 гр затверджувача.

– для отримання 50 гр суміші 0,01% SWNT було здійснено за допомогою пропорції, де:

50 гр – 100%

x – 0,01%, де x = 0,005 гр SWNT в концентраті 50 гр.

Отже, для отримання 0,01% одностінних нанотрубок SWNT 1%-го концентрату на 50 гр композиції:

0,505 гр концентрату + 36,49 гр епоксидної смоли + 13 гр затверджувача.

– для отримання 0,1% одностінних нанотрубок SWNT 1%-го концентрату на 50 гр композиції:

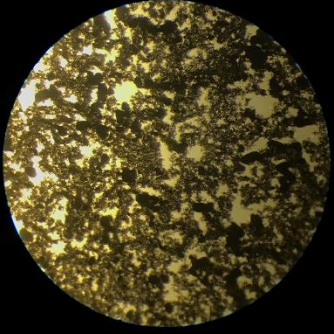
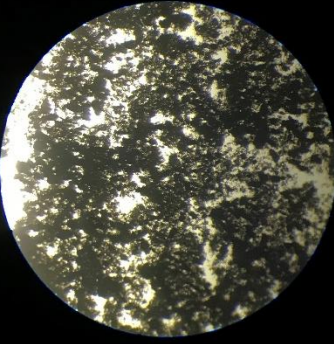
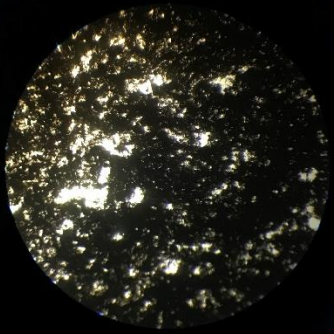
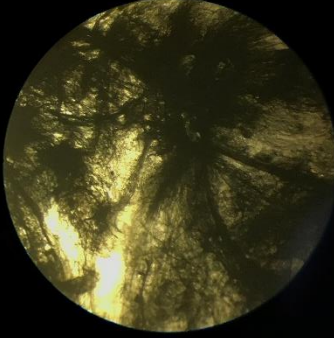
5,05 гр концентрату + 31,95 гр епоксидної смоли + 13 гр затверджувача.

Оскільки вага отриманих зразків (в одній силіконовій формі можливо отримати 4 зразки) не перевищуватиме 4 гр, то доцільно зменшити масу композиції до 20 гр.

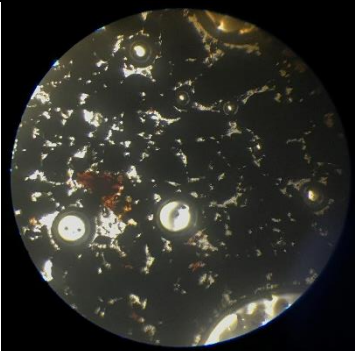
Фото досліджуваних композицій представлені у таблиці 2.4.

Таблиця 2.4

Фото досліджуваних мастербатчів

№	Назва нанотрубок/ актив.вугілля	Мастербатчі для виготовлення композицій x200	
1.	ARKEMA		
2.	Нанотрубки «Суми»		
3.	Gt210		
4.	OCSiAl		

Продовження таблиці 2.4

5.	Активоване вугілля «МІНДІП»			
----	-----------------------------	--	--	--

Отримавши 3%-вий та 1%-вий концентрат відповідно, здійснювали диспергування (перемішування механічним шляхом за допомогою швидкохідного змішувача із додаванням дихлорметану CH_2Cl_2 для отримання більш рідкої суміші, придатної для диспергування). Після механічного перемішування проводили диспергування із застосуванням ультразвуку на установці (УЗДН-1). Загальна тривалість процесу диспергування складала 3 години. Для проведення наступного етапу підготовки матеріалу здійснювали випаровування дихлорметану CH_2Cl_2 шляхом нагрівання суміші протягом 24 годин за допомогою вентилятора.

Окремо проведено експеримент: зроблено 3% мастербатч ARКЕМА, що диспергувався протягом 4 годин. Цю композицію, без отримання 0,1%, 1%, 2% концентрату, залито аналогічно попередньому етапу.

З метою зменшення пористості композиту проводили вакуумування у вакуумній шафі (рис. 2.4). Застосовано двоступеневий вакуумний насос моделі VE225N, граничний вакуум $2 \cdot 10^{-1}$ МПа. Процес заливання відбувався при відносно не глибокому вакуумі 0,039 Мпа, а після заливки силіконова форма знаходилась під вакуумом -0,98 МПа протягом 15-20 хвилин.

Процес вакуумування показаний на рисунку 2.4 та 2.5.



Рисунок 2.4 – Вакуумна шафа та вакуумний насос VE225N: 1 – вакуумна шафа, 2 – насос



Рисунок 2.5 – Фото дегазації композиції вакуумуванням

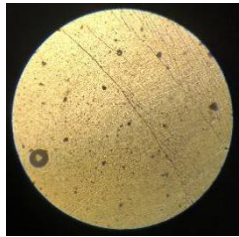
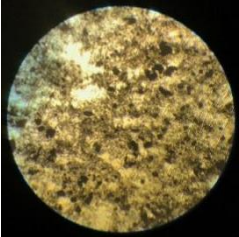
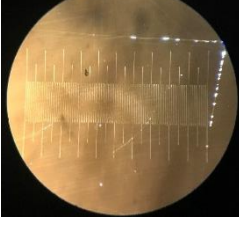
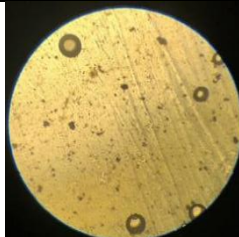
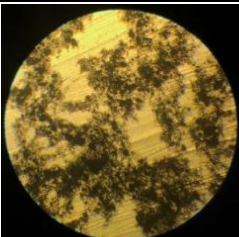
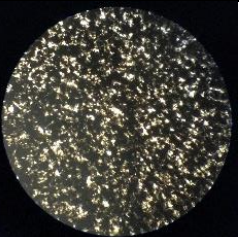
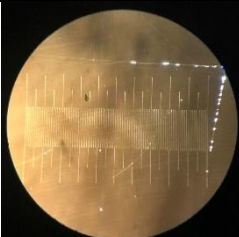

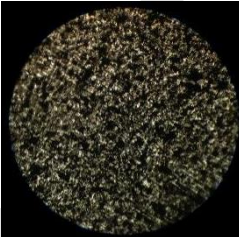
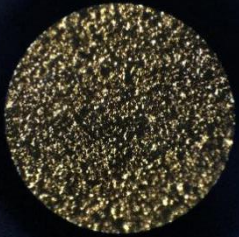
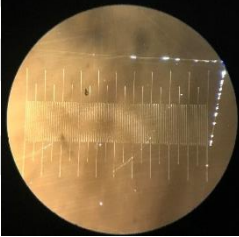
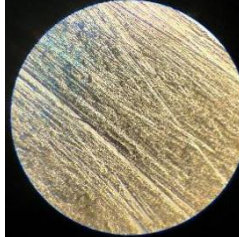
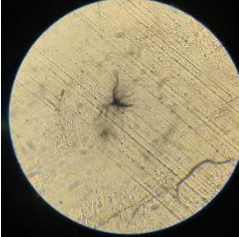

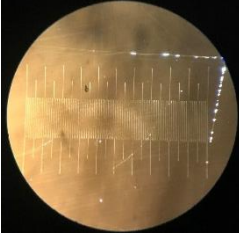
У таблиці 2.5 представлено знімки композицій, що використовувалися для виготовлення зразків. Знімки зроблено з використанням біологічного мікроскопу МБІ-1 (рис.2.1). За допомогою мікрометричної шкали визначено середні розміри агломератів.

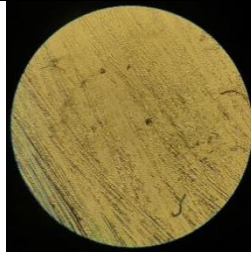
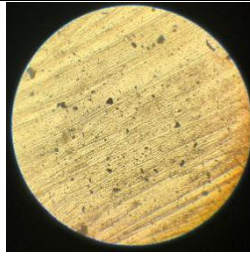
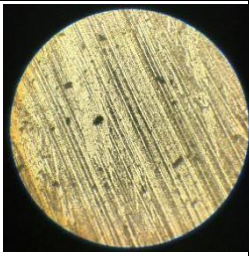
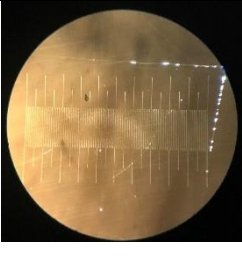
Таблиця 2.5.

Характеристика композицій

Назва матеріалу	Концентрація 0,1%; розмір агломератів, мкм	Концентрація 1%; розмір агломератів, мкм	Концентрація 2%; розмір агломератів, мкм	Мікрометрична шкала

Продовження таблиці 2.5

ARKEMA	 20	 40	зразок не просвічується	
Нанотрубки и «Суми»	 20	 50	 30	
Gt210	 15	 35	 20	
OCSiAl	Концентрація 0,001%; розмір агломератів, мкм	Концентрація 0,01%; розмір агломератів, мкм	Концентрація 0,1%; розмір агломератів, мкм	
	 10	 200	 8000	

Активоване вугілля «МІНДІП»				
	10	30	40	

З таблиці видно, що усі зразки у концентрації 0,1% (крім SWNT) після однакових умов змішування демонструють однаковий розподіл наноб'єктів. Найменшу кількість агломератів показує наповнювач Gt210 (концентрація 1%). Розподіл наноб'єктів по площі поля можна оцінити на 8 по 10ти бальній шкалі. Найбільший розмір агломератів показує наповнювач «Суми» (концентрації 1%,2%).

У ході дослідження виявлено, що нанотрубки ARKEMA в концентраті 2% не дозволяють визначити розмір агломератів через високу щільність покриття предметного скла.

Наступним етапом підготовки зразка є заливання композиції в силіконову форму (рис.2.6). Після вакуумування переміщаємо залиту форму на термокилимоч до повної полімеризації композиту.



Рисунок 2.6 – Фото процесу заливання 0,1% композиції з додаванням ВНТ ARKEMA в силіконову форму

Весь цикл підготовки зразків проводимо для кожної композиції.

Для визначення впливу доданих нанонаповнювачів на механічні властивості епоксидної смоли була запропонована методика визначення ударної в'язкості.

Для заливання до силіконової форми використано заповнення форми інжекцією ручним способом, так отримували по 4 зразки для випробувань на ударну в'язкість.

Під час заливання композиції 1% та 2% з наповнювачем Gt210 до силіконової форми виявилось, що композиція набула достатньо високої в'язкості, тому процес заливання став неможливим. Відносний ступінь в'язкості досліджуваних композицій поданий у таблицях 2.6 і 2.7.

Таблиця 2.6

Ступінь вязкості 1%-го концентрату композицій в неpolімеризованому стані

№	Назва	Оцінка в'язкості 1%-го концентрату за 10-бальною шкалою
0.	Ероху 531 – еталон	1
1.	ARKEMA	3
2.	Нанотрубки «Суми»	3
3.	Gt210	6
4.	OCSiAl	3
5.	Активоване вугілля «МІНДІП»	2

Таблиця 2.7

Ступінь вязкості 2%-го концентрату композицій в неpolімеризованому стані

№	Назва	Оцінка в'язкості 2%-го концентрату за 10-бальною шкалою
0.	Ероху 531 – еталон	1
1.	ARKEMA	4
2.	Нанотрубки «Суми»	4
3.	Gt210	10
4.	OCSiAl	4
5.	Активоване вугілля «МІНДІП»	3

Випробування на ударну в'язкість було здійснено на маятниковому копрі МК-0,5 (рис. 2.8). Коротку характеристику копра наведено в таблиці 2.8.

Таблиця 2.8

Паспорт на копер типу МК-0,5

Довжина	360 мм
Ширина	210 мм
Висота	705 мм
Вага	52 кг
На копрі можна випробовувати зразки товщиною від 1 до 18 мм з інтервалом товщини 1 мм.	

Провівши випробування на ударну в'язкість було обчислено середнє арифметичне для кожного зразка, яке подано в таблиці 3.1.

Для вимірювання було визначено кут 45° , який відповідав 8-ми поділкам на шкалі МК-0,5. Одну поділку, наприклад від 6 до 7, розділено шістьма внутрішніми поділками, тому максимальне значення може бути 6,5; і так аналогічно для кожної поділки (рис. 2.7).



Рисунок 2.8 – Маятниковий копер МК-0,5

При проведенні стандартних випробувань пластмас за ГОСТ- 4647-49 використано шкалу: $0 \div 18$ кГсм (молот № 1) [66].

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В роботі проведені випробування зразків з епоксидної смоли з різними наповнювачами.

Після полімеризації отримано зразки з кожної композиції (рис.3.1).

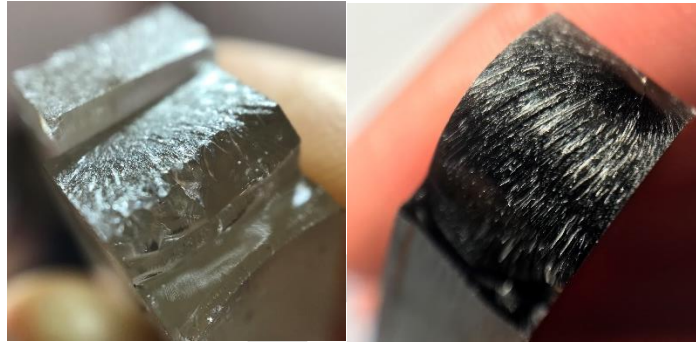


Рисунок 3.1 – Фото зразків для дослідження на ударну в'язкість
(еталон, SWNT 0,01%)

Зведені данні ударної в'язкості для всіх серій зразків подані у таблиці 3.1. Необхідно відмітити, що найкращі результати отримані на зразках «Суми» з 2% наповнювача.

Порівнюючи середні значення ударної в'язкості смоли з нанотрубками ARKEMA та «Суми», видно, що зі збільшенням концентрації ARKEMA, композиція втрачає КС, а композиція з нанотрубками «Суми» навпаки, зі збільшенням кількості наповнювача КС також збільшується (рис. 3.2, а, б). Очевидно, ймовірною причиною зменшення ударної в'язкості композиції зі збільшенням кількості наповнювачем ARKEMA є недостатня однорідність розподілу наповнювача в матриці. Фрактографічні дослідження підтверджують наші припущення (рис. 3.3, б). На зламі виокремлюються ділянки з різним характером руйнування.

Аналогічно до ARKEMA, зі збільшенням кількості нанотрубок Gt210 (Китай) в композиції відбувається зменшення ударної в'язкості (рис. 3.2, а, в), причому не так інтенсивно.

3. 0,1% Gt210				3. 1% Gt210				3. 2% Gt210				
3.1	6,4			3.1 П	7			3.1	4,5			
3.2	5,3			3.2 П	6,4			3.2	5,2			
3.3	6,1			3.3 П	5,3			3.3	4			
3.4	6,3			3.4	5,3			3.4 П	7			
CP	6,025	12	180	CP	5,3	9,9	148,5	3.5	2			
								3.6 П	6			
								3.7 брак	7,2			
								3.8 брак	7			
								CP	3,9	7,4	111	
4. 0,001% SWNT				4. 0,01% SWNT				4. 0,1% SWNT				
4.1	6,4			4.1	5,4			4.1	6,5			
4.2	6,4			4.2	5			4.2 П	6,5			
				4.3	6,4			4.3	7			
CP	6,4	12	180	CP	5,6	10,5	157,5	CP	6,7	12,4	186	
5. 0,1% Актив.вугілля				5. 1% Актив.вугілля				5. 2% Актив.вугілля				
5.1	5,5			5.1	6,3			5.1	6,4			
5.2	7			5.2	7			5.2	6,3			
5.3	6,3			5.3	6,4			5.3	6			
5.4	7			5.4	6,4			5.4	6,1			
CP	6,45	12	120	CP	6,5	12,2	183	CP	6,2	11,6	174	
6. Ероху-531- ЕТАЛОН				7 АРКЕМА 4 ГОДИНИ								
6.1	5,5			7.1	6,3							
6.2	4,4			7.2	5,5							
6.3	6,4			7.3	7,1							
6.4	7			CP	6,3							
6.5	5,4											
CP	5,8	10,1	151,5	*CP-середнє арифметичне	*П-пори							

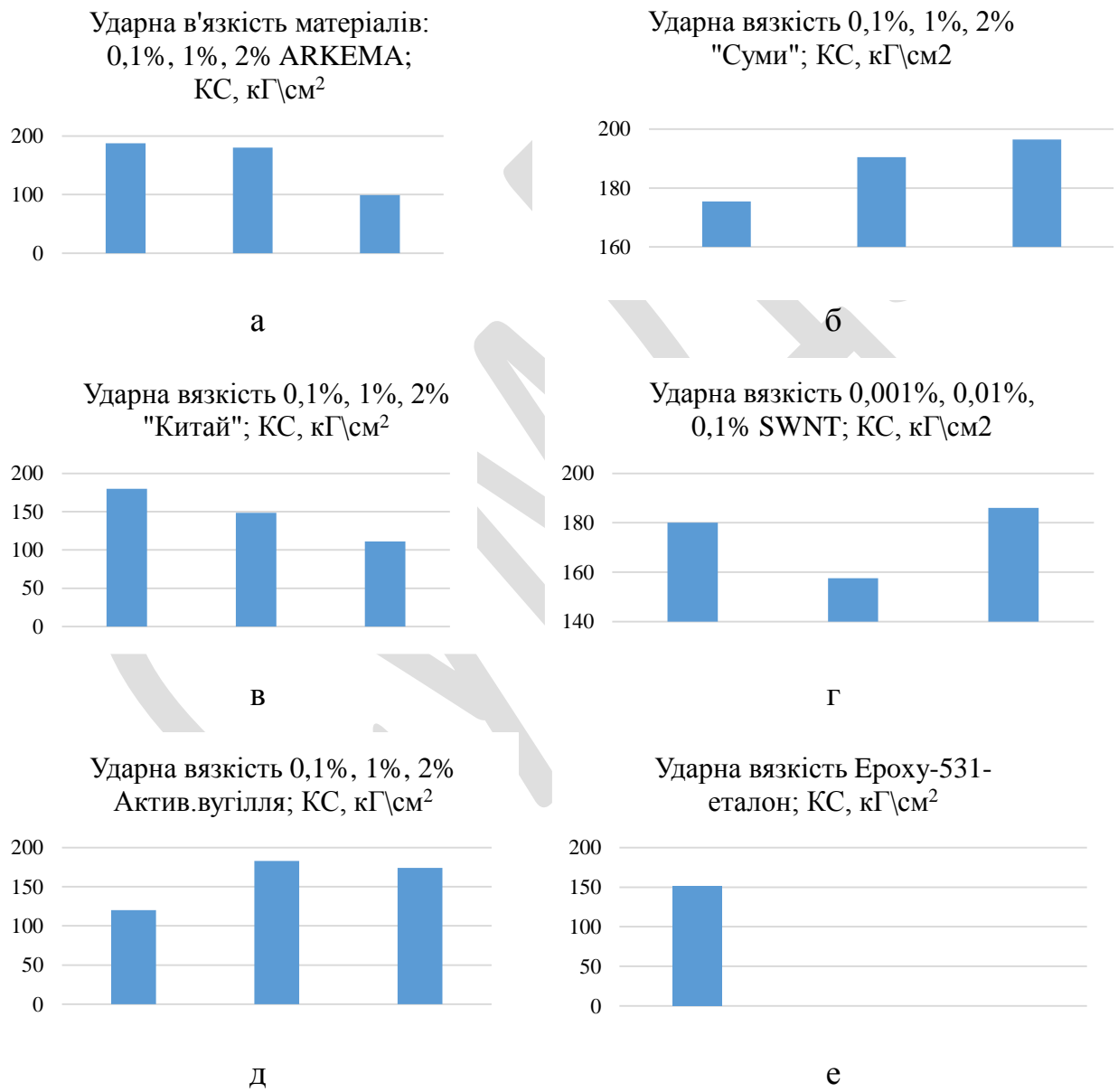


Рисунок 3.2 – Показники ударної в'язкості випробуваних зразків

Отже, максимальний показник ударної в'язкості належить композиту з нанотрубкам «Суми» в концентрації 2% ($196,5 \text{ кГ/см}^2$), за ним ARKEMA у концентрації 0,1% ($187,5 \text{ кГ/см}^2$), далі SWNT 0,1% (186 кГ/см^2), Gt210 0,1% (180 кГ/см^2). Модифікування епоксидної смоли нанотрубками позитивно впливає на механічні властивості композиту. Однак, слід звернути увагу, що в залежності від виду нанотрубок, необхідно підбирати їх відповідну концентрацію та технологію диспергування для забезпечення однорідності розподілу в композиції, що надасть покращення механічних властивостей композиту на основі епоксидної смоли.

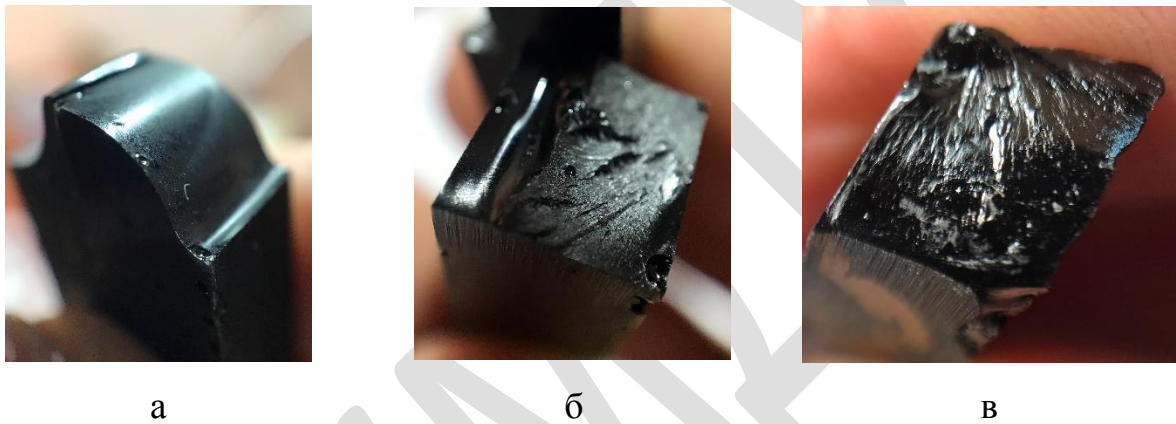


Рисунок 3.3 – Фото зразків з різним ступенем пластичної деформації, х 20: а – наповнювач «Суми» (концентрація 2%), б – наповнювач ARKEMA (концентрація 1%), в – наповнювач SWNT (концентрація 0,1%)

Фрактографічні дослідження зламів зразків з наповнювачами 2% ARKEMA, 1% Gt210, 2% Gt210, 0,1% SWNT показали, що в композиції присутні пори (рис. 3.4), очевидно, у зв'язку з підвищенням в'язкісних показників епоксидної смоли при додаванні наповнювачів, що ускладнило процес видалення повітря із об'єму композиції при вакуумуванні.

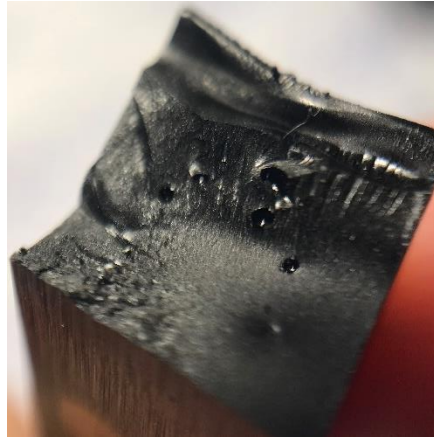


Рисунок 3.4 – Фото зразка з порами (наповнювач Gt210, концентрація 2%)

Необхідно відмітити, що вид наповнювача чинить вплив на характер руйнування композиту під час випробувань на ударну в'язкість. Композити з наповнювачем «Суми» мають «гладкий» злам, що свідчить про високу однорідність композиту і підвищену ударну в'язкість (рис. 3.2, а). Як було зазначено при аналізі впливу наповнювача ARKEMA на КС, у зв'язку з неоднорідністю композиту зразки мають комбінований характер руйнування (рис. 3.2, б). Композити з наповнювачем «SWNT» руйнуються в'язко (рис. 3.2, в).

Досліджувався вплив часу диспергування композитів з наповнювачем ARKEMA на однорідність структури. Показано, що зі збільшенням часу диспергування досягається більший ступінь диспергованості (рис. 3.4).

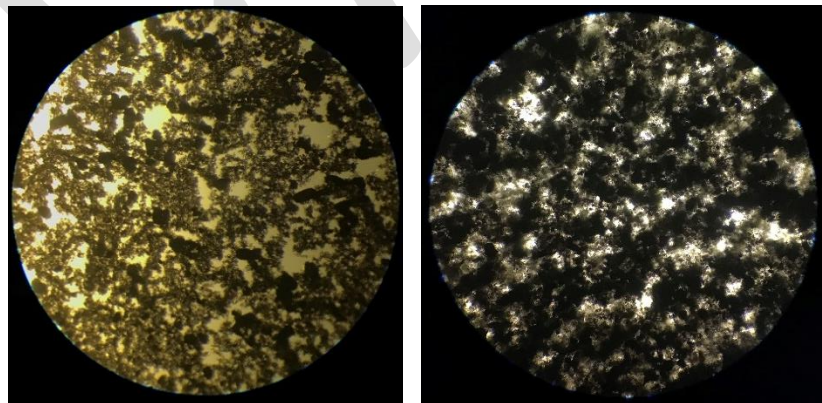


Рисунок 3.4 – Мастербатчі ARKEMA після диспергування впродовж 3-х (1) і 4-х (2) годин

Для підрахунку кількості агломератів в мікроструктурі композиту застосовували програму IMAGE-PRO. Результати стереометричного аналізу показали, що зі збільшенням часу диспергування композиту збільшується кількість агломератів, а їх розміри зменшуються (рис. 3.5). Так, при часі диспергування 3 години їх кількість складає 149, а при 4 годинах – 329.

Як відомо, диспергування нанотрубок позитивно впливає на в'язкість композиту, однак необхідно підібрати оптимальні режими диспергування для забезпечення однорідності розподілу наповнювача в композиції. Концентрація нанотрубок різного виду не може бути уніфікована через відмінність їх будови, а, отже, різний вплив на структуру і властивості створюваного композиту.

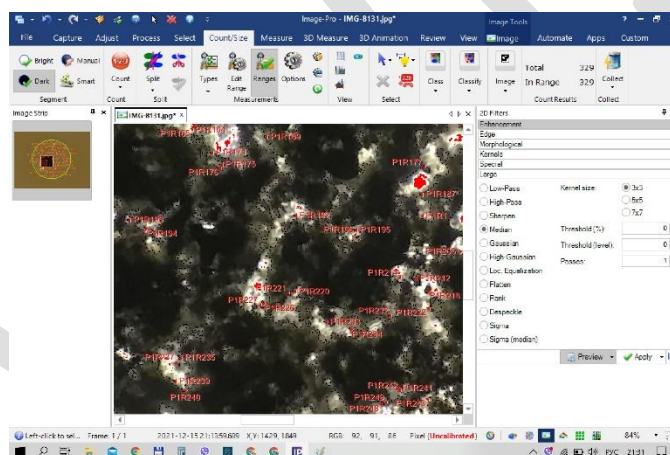


Рисунок 3.5 – Скріншот вікна програми IMAGE-PRO під час проведення стереометричного аналізу

Висновки до розділу

Таким чином, проведені дослідження визначення ударної в'язкості композиту на основі епоксидної смоли залежно від виду наповнювача. Максимальне значення ударної в'язкості отримано у композиті з нанотрубкам «Суми» при їх концентрації 2% ($KC=196,5 \text{ кГ/см}^2$), на другому місці композит з наповнювачем ARKEMA у концентрації 0,1% ($KC=187,5$

кГ/см²), далі – SWNT 0,1% (КС=186 кГ/см²) і Gt210 0,1% (КС=180 кГ/см²). Дослідження впливу тривалості диспергування композитів з наповнювачем ARKEMA на однорідність структури показали, що зі збільшенням часу диспергування досягається більший ступінь диспергованості. За допомогою програми IMAGE-PRO проводили стереометричний аналіз мікроструктури композиту. Модифікування епоксидної смоли нанотрубками позитивно впливає на ударну вязкість композиту. Однак, слід звернути увагу, що в залежності від виду нанотрубок, необхідно підбирати їх відповідну концентрацію та технологію диспергування для забезпечення однорідності розподілу в композиції, що надасть покращення механічних властивостей композиту на основі епоксидної смоли.

РОЗДІЛ 4 ЕКОНОМІЧНИЙ РОЗДІЛ

4.1. Склад витрат на проведення НДР

Скориставшись формулою для розрахунку матеріальних витрат:

$$V_m = V \cdot C, \text{ грн,}$$

де V – витрата даного виду матеріальних ресурсів, одиниць вимірювання;
 C – ціна за одиницю вимірювання даного виду матеріальних ресурсів, грн,
та даними, що наведені в таблиці 4.1, отримуємо результати.

Таблиця 4.1

Вартість матеріалів

Найменування матеріалу	Одиниця вимірювання	Ціна, грн./од.	Кількість, од.	Сума, грн.
ВНТ	грам	450	4	1800
Ероху-531	грам	2,5	50	125
Затверджувач Telalit 410	грам	4,7	15	70,5
Метилен хлористий	літр	200	2	400
Разом				2395,5

Розрахунок електроенергії для роботи швидкохідного змішувача та установки УЗДН-1, вентилятора, комп'ютера відбувається аналогічно попередній формулі:

$$V_e = M \cdot n \cdot T \cdot C, \text{ грн,}$$

де M – потужність обладнання або електроприладу (за паспортом), кВт;

n – кількість застосованого обладнання, шт.;

T – час роботи обладнання, год.;

Ц – ціна 1 кВт·год електроенергії, грн.

Детальний розрахунок представлено в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

Вартість електроенергії

Найменування обладнання	Потужність, кВт	Час роботи обладнання, год.	Ціна 1 кВт·год електроенергії, грн. [67]	Сума, грн.
Швидкохідний змішувач	0,02	15	1,44	0,432
УЗДН-1	0,1	15	1,44	2,16
Вентилятор	2	120	1,44	345,6
ПК	0,3	360	1,44	155,52
Разом				503,7

Оплата праці розрахована та представлена у таблиці 4.3

Таблиця 4.3

Витрати на заробітну плату

Посада	Ставка погодинної оплати праці, грн.	Відпрацьований час, год.	Сума, грн.
Виконавець	2500-стипендія	2 місяці	5000
Керівник	150 [68]	10	1500
Консультант	36	25	900
Разом			7400

У таблиці 4.4 представлено підсумковий кошторис витрат, який складається з суми усіх результатів розрахунків за весь період виконання НДР.

Таблиця 4.4

Кошторис витрат на науково-дослідницьку розробку

Найменування статті витрат	Сума, грн.	Частка даної статті у загальній сумі витрат, %
Вартість матеріалів	2395,5	12
Вартість електроенергії	503,7	3
Витрати на заробітну плату	7400	60
Інші витрати	2575	25
Разом	12875	100

Висновки до розділу

Економічна складова науково-дослідної роботи має вагомий вплив на подальшу розробку обладнання для впровадження запропонованої технології диспергування нанотрубок. Зважаючи на високу вартість вихідного матеріалу, а також оплату працівникам, вартість технологічного обладнання буде достатньо високою, порівняно з іншими установками. У зв'язку з низькою платоспроможністю країни, доцільним є залучення іноземних інвесторів, що має дві переваги: фінансування для створення якісного продукту на території України, «реклама» відносно нового продукту за межами нашої країни.

Отже, згідно з проведеними розрахунками, вартість НДР складає 12875 грн.

СВІДОЧЕННЯ

РОЗДІЛ 5

ОХОРОНА ПРАЦІ, ДОВКІЛЛЯ І ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

Матеріали та частинки з ультрамалими розмірами природного та антропогенного походження були відомі досить давно, проте нанотехнології як самостійна галузь фундаментальних та прикладних досліджень виникли лише до кінця ХХ століття. Однак, вони розвиваються надзвичайно стрімкими темпами і знаходять все більш широке застосування в різних галузях, включаючи електроніку, енергетику, хімічну та фармацевтичну промисловість, агротехніку, медицину, виробництво харчових та косметичних продуктів та багато інших, і мають великий вплив на розвиток економіки та життя людини. Такий прогрес пояснюється унікальними властивостями наночастинок (у матеріалознавстві до них відносять частинки, у яких хоча б один розмір знаходиться в діапазоні від 1 до 100 нм), що докорінно відрізняються від властивостей тих самих матеріалів макроскопічних розмірів.

За оцінками експертів, до 2020 року світове виробництво наноматеріалів (НМ) досягне 58 000 т на рік, що, ймовірно, призведе до значних викидів промислових наночастинок (НЧ) у навколишнє середовище. У вже зараз випускається понад 1800 найменувань НМ [69]. У зв'язку з цим постає дуже важливе та актуальне завдання оцінити потенційний ризик використання НМ для здоров'я людини та безпеки навколишнього середовища. Така оцінка має велике значення і в довгостроковій перспективі, оскільки нанотехнології та НМ з'явилися нещодавно і наслідки такого впливу можуть поки що не проявитися.

Проблеми оцінки ризику, безпеки виробництва та впливу НМ мають глобальний характер. На сьогоднішній день більш ніж у 60 країнах, таких як США, Японія, країни Євросоюзу, Росія, Білорусь та ряд країн Азії та Близького Сходу, а також у ряді міжнародних (ВООЗ, ФАО, ILSI та ін.) та

національних (FDA та EPA в США та ін) організацій, прийняті та виконуються комплексні національні програми розвитку наноіндустрії.

Співробітники нанотехнологічних виробництв і лабораторій насамперед перебувають у зоні ризику, оскільки вони можуть зазнавати більшого впливу наночастинок. Даних про токсичність наночастинок з кожним роком стає дедалі більше, а нанотехнології інтенсивно розвиваються – ці обставини виявляють гостру необхідність розробки нових підходів до техніки безпеки.

На даний момент у нормативно-правовій базі України відсутні затверджені Держсанепіднаглядом санітарні норми та показники, а також вимоги та правила безпеки при виробництві різних видів наноматеріалів, дотримання яких забезпечило б промислову безпеку та охорону праці. Однак під час роботи в нанотехнологічній лабораторії дотримуються певних правил безпеки, що дозволяє уникнути безпосереднього контакту персоналу з наночастинками. В основі цих правил лежать два положення:

- 1) агломерати наночастинок досягають розмірів у десятки або сотні мікрометрів, тому їх поведінка подібна до мікрометрових пилоподібних частинок;
- 2) наночастки розміром менше 10 нм по мобільності та активності можуть проявляти себе як молекули газу [70].

Розглянемо основні принципи та підходи для забезпечення безпеки, що реалізуються на виробництвах з отримання ультрадисперсних порошків і пудр, у тому числі з використанням у технології шкідливих газів. На цих підприємствах та промислових лабораторіях для створення чистого приміщення здійснюються технічний контроль та очищення повітря, води, а персонал користується засобами індивідуального захисту. Ці ж принципи можуть бути покладені для забезпечення безпечної роботи з нанорозмірними матеріалами.

Технічний контроль, завданням якого є регулювання вмісту частинок у навколишньому середовищі, застосовується безпосередньо на робочому

місці. При цьому методи контролю повинні мати чутливість не нижче за нижню межу нанодіапазону ($\sim 0,5$ нм). В силу малого розміру наночастинки мають високу мобільність і можуть легко проникати через негерметичні ділянки очисних пристроїв, а отже, потрапляти у повітря приміщення.

Технічний контроль на виробництві здійснюється за допомогою пристроїв, що запобігають потраплянню дисперсних частинок у повітря робочої зони, а також забирають ці частинки з робочої зони повітря.

Утримування або запобігання потраплянню наночастинок у повітря має бути основним методом виробництва. Ефективність роботи таких пристроїв залежить від ступеня їхньої герметичності. Якщо в процесі виробництва утворюються наночастинки, розміри яких знаходяться у нижній межі нанодіапазону, потрібно використовувати пристрої, що працюють з газами, наприклад, вакуумно-щільні посудини і з'єднання.

Утворення агломератів наночастинками полегшує процес технічного контролю, оскільки утримувати більші частки значно легше. У цьому випадку можливе використання фільтруючих матеріалів та пристроїв, що ефективно утримують від попадання в робоче приміщення такі матеріали, як сажа, кремнієвий дим, ультрадисперсний TiO_2 , вуглецеві нанотрубки, дендритні, металеві та оксидні наночастинки.

Другий варіант технічного контролю передбачає застосування систем місцевої витяжної вентиляції із використанням вбудованих вентиляторів, витяжних шаф. Такі системи встановлюються у місцях роботи з готовими наноматеріалами (транспортування, упаковка, змішування, зважування тощо) [71]. Аналогічно, якщо розміри частинок дуже малі, технічне забезпечення та якість витяжних систем має бути відповідно до вимог, що висуваються до забезпечення безпеки під час роботи з газами. Ефективність уловлювання має бути досить високою, що зазвичай досягається високою швидкістю відсмоктування.

Фільтрація є одним із підходів, який реалізується з метою уловлювання частинок у робочому приміщенні.

Волокнисті фільтри повністю уловлюють досить великі частинки (від 500 нм до 10 мкм) відповідно до ефективних розмірів пор, при цьому в роботі фільтра переважають процеси захоплення частинок при прямих зіткненнях. При зменшенні розміру частинок (від 500 до 200 нм) ефективність роботи фільтра зменшується, оскільки розміри пір стають більшими за розміри частинок (проскок), але знову починає збільшуватися при роботі з частинками менше 200 нм, коли в дію вступають механізми дифузії та адсорбції (рис. 5.1).

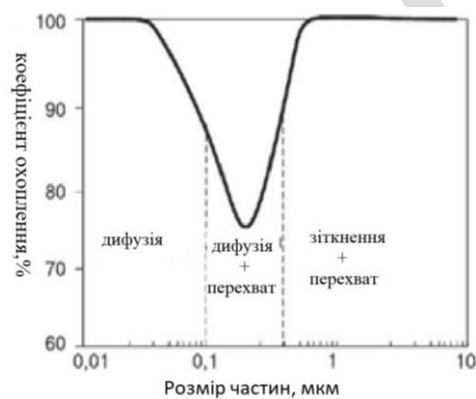


Рисунок 5.1 – Ефективність роботи волокнистого фільтра

Правильно підібрані волокнисті фільтри можуть бути цілком придатними для уловлювання наночастинок. Вибір фільтра повинен враховувати природу частинок, що уловлюються, і поверхні фільтруючого матеріалу, від яких залежать механізми утримування (адсорбція, адгезія). Це питання в науковому плані мало досліджено, тому підбір матеріалу фільтрів відбувається емпірично. Крім того, технічно досі важко вирішити питання, пов'язані з протіканнями в галузі кріпильних виробів і у разі поганої герметизації – у цьому випадку наночастки легко проникатимуть через такі фільтри.

Досить ефективними для вирішення цих завдань можуть бути НЕРА-фільтри (*high efficiency air filter* – фільтр очищення повітря високої ефективності) [72]. Подібні фільтри широко застосовуються в зонах ламінарного стерильного повітря.

У деяких випадках висока ефективність очищення може бути досягнута з урахуванням особливих властивостей наночастинок. Наприклад, магнітні фільтри, які застосовуються при зварюванні, довели свою ефективність при уловлюванні оксидних частинок з магнітними властивостями.

На практиці системи проточної витяжної вентиляції забезпечують високо ефективними фільтрами (наприклад, HEPA), які можна використовувати для уловлювання наночастинок. Однак, якщо розміри наночастинок близькі до 2 нм, інженерні пристрої (огорожі, каркаси, корпуси, витяжна вентиляція, витяжні шафи) за своїм призначенням та технічними характеристиками повинні відповідати вимогам до пристроїв для видалення газів з приміщень.

Засоби індивідуального захисту (ЗІЗ) від попадання дисперсних частинок на шкіру рук, одяг, обличчя, очі та в дихальні шляхи застосовуються як додатковий засіб, якщо неможливе вбудовування або недостатня ефективність роботи технічних пристроїв для уловлювання дисперсних частинок у повітрі робочої зони. Розглянемо ЗІЗ різного призначення для роботи з наноматеріалами.

5.1 Захист органів дихання

До засобів індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД) відносяться респіратори, промислові протигази та ізолюючі дихальні апарати. Надійний захист від шкідливих речовин (аерозолів, газів, пари), що містяться в навколишньому повітрі, з їх допомогою може бути досягнутий лише за умови застосування певних конструкцій та марок, що відповідають конкретній обстановці. Вони повинні забезпечувати очищення повітря, що вдихається, від шкідливих речовин до вмісту, що не перевищує гранично допустимих концентрацій (ГДК), встановлених нормативними документами.

За принципом дії ЗІЗ ОД відповідно до ДСТУ 7239:2011 поділяють на дві групи:

- 1) фільтруючі (для захисту в умовах достатнього вмісту вільного кисню в повітрі (не менше 18%) та обмеженого вмісту шкідливих речовин);
- 2) ізолюючі (для захисту в умовах недостатнього вмісту кисню та необмеженого вмісту шкідливих речовин).

Фільтруючі ЗІЗ ОД за своїм призначенням поділяються на три типи:

- 1) протипилові – для захисту від аерозолів;
- 2) протигазові – для захисту від паро- і газоподібних речовин;
- 3) газопилезахисні або універсальні – для захисту від паро- та газоподібних шкідливих речовин та аерозолів, що присутні у повітрі одночасно [73].

Якщо виходити з концепції розробки методів захисту персоналу від наночастинок на виробництві, найбільш прийнятним для охорони здоров'я персоналу, що працює з наноматеріалами, є третій тип фільтруючих ЗІЗ ОД.

Враховуючи двоїстий характер поведінки наночастинок та їх агломератів — і як дрібнодисперсних частинок (більше 100 нм), і як молекул газу (наночастинки менше 10 нм), для запобігання їх попаданню в органи дихання рекомендується використовувати газопилезахисні засоби індивідуального захисту.

Прикладом таких засобів можуть бути газопилезахисні фільтруючі респіратори-напівмаски РУ-60М та РУ-60МУ, призначені для захисту органів дихання одночасно від паро- та газоподібних шкідливих речовин та аерозолів, за винятком високотоксичних та нестійких у повітрі.

5.2 Засоби захисту рук

Доказ того, що частинки розміром менше 1 мкм можуть проникати через епідерміс та дифундувати у глибші шари шкіри, призвів до необхідності перегляду вимог до засобів захисту рук для запобігання попаданню наночастинок на поверхню шкіри. При цьому, незважаючи на відсутність нормативних вимог до засобів захисту рук від наноматеріалів та, відповідно, випробувань, це питання слід вирішувати стосовно конкретних

умов та режиму лабораторії або виробництв, що працюють з наноматеріалами.

Засоби індивідуального захисту рук слід використовувати на кожній стадії роботи з нанорозмірними матеріалами (транспортування, зважування, упаковка тощо), більш того, застосування захисних хімічних костюмів та рукавичок слід розглядати як обов'язкове, особливо на стадіях транспортування та пакування частинок, а також при експлуатації та прибиранні установок, у яких відбувається одержання, пасивація, зважування, приготування суспензій тощо.

У дослідницьких лабораторіях проводяться роботи з мізерно дрібними наважками наночастинок. Така «ювелірна» робота вимагає підвищеної чутливості пальців рук, отже, слід користуватися гумовими рукавичками, що щільно облягають руку. Прикладами таких засобів можуть бути рукавички класу «Пм» (для захисту від дрібнодисперсного пилю) та класу «Яг» (для захисту від токсичних газоподібних речовин).

Основною проблемою застосування ЗІЗ як для органів дихання, так і для захисту рук може бути негерметичність цих виробів, а також нещільність прилягання до тіла, внаслідок чого стабільні частинки низької дисперсності можуть долати захист і загрожувати здоров'ю людини.

5.3 Екологічна безпека

Сукупність наукових даних про наноматеріали вказує на те, що вони відносяться до нового класу продукції, та характеристика їхньої потенційної небезпеки для здоров'я людини та стану довкілля у всіх випадках є обов'язковою.

У багатьох країнах діяльність, пов'язана з вирішенням проблем визначення рівня безпеки нанотехнологій, наноматеріалів для тварин, людини та навколишнього середовища, інтенсивно розвивається.

Робоча група з промислових наноматеріалів при Організації економічного співробітництва та розвитку (ОЕСР) є однією з міжнародних

організацій, що займається координацією робіт із біобезпеки застосування наноматеріалів. У виконанні міждержавної програми з виявлення потенційної небезпеки наноматеріалів беруть участь Австралія, Бельгія, Канада, Чеська республіка, Данія, Франція, Німеччина, Ірландія, Італія, Японія, Корея, Нідерланди, Нова Зеландія, Норвегія, Іспанія, Швеція, Великобританія, США, Китай, Таїланд . У більшості цих країн ведуться роботи з моніторингу вмісту наноматеріалів у навколишньому середовищі, виявлення потенційної токсичності для живих організмів, вивчення соціальних та економічних аспектів нанотехнологій [74].

Фактично країни-учасниці робочої групи приступають до поділу ринку цих досліджень. Найбільш активні країни, що беруть участь у міждержавній програмі з виявлення потенційної небезпеки наноматеріалів, – це США, Японія та Великобританія/

Між ними існує певна спеціалізація: США досліджують токсичність наноматеріалів, забруднення довкілля, займаються проблемою тероризму з використанням нанопродуктів; Японія вивчає токсичність наноматеріалів; Великобританія розробляє стандарти безпеки наноматеріалів.

Традиційні лідери в галузі дослідження біобезпеки застосування наноматеріалів – США та Канада [75] (остання спеціалізується на вузькому діапазоні досліджень токсичності наноматеріалів у розрізі нанопорошків, складних оксидів та сумішей).

Дослідження в галузі біобезпеки застосування наноматеріалів в Україні проводяться із відставанням від світової спільноти.

Отже, насамперед існує потреба в необхідності вивчення повною мірою кожного індивідуального наноматеріалу в токсикологічному аспекті з визначенням допустимої добової дози або умовно переносимого тижневого (місячного) надходження для оцінки ризику при виробництві для працюючих осіб та при використанні наноматеріалів. Велика увага приділяється необхідності створення інформаційних ресурсів з біобезпеки наноматеріалів,

даних визначення, класифікації та області застосування наноматеріалів, наночастинок та нанотехнологій.

САНДІ

ВИСНОВКИ

Отже, застосована технологія диспергування нанотрубок може бути успішно використана у виробництві з урахування зазначених особливостей. Безумовно, питання потребує подальшого вивчення, а саме удосконалення технології диспергування. Нанотрубки можливо використовувати як армуючий матеріал для підвищення експлуатаційних властивостей епоксидних смол. Необхідно враховувати концентрацію нанотрубок, яка залежить від мікроструктури останніх.

В ході проведення дослідження виконано такі завдання:

- проаналізовано літературні джерела, що стосуються питання технологічних особливостей створення нанокомпозитів та впливу модифікування на їх властивості;
- оцінено вплив режимів змішування на однорідність розподілу нанотрубок у композиті на основі епоксидної смоли;
- досліджено вплив ступеня диспергування на структуру та механічні властивості композиту;
- визначено економічну доцільність нової технології модифікування нанотрубками;
- запропоновано заходи безпеки праці та охорони навколишнього середовища при роботі на ділянці отримання композиційних матеріалів.

Максимальне значення ударної в'язкості отримано у композиті з нанотрубкам «Суми» при їх концентрації 2% ($KC=196,5 \text{ кГ/см}^2$), на другому місці композит з наповнювачем ARKEMA у концентрації 0,1% ($KC=187,5 \text{ кГ/см}^2$), далі – SWNT 0,1% ($KC=186 \text{ кГ/см}^2$) і Gt210 0,1% ($KC=180 \text{ кГ/см}^2$). Дослідження впливу тривалості диспергування композитів з наповнювачем ARKEMA на однорідність структури показали, що зі збільшенням часу диспергування досягається більший ступінь диспергованості. За допомогою програми IMAGE-PRO проводили стереометричний аналіз мікроструктури

композиту. Модифікування епоксидної смоли нанотрубками позитивно впливає на ударну вязкість композиту.

Таким чином, досягнуто мету та виконано поставлені завдання науково-дослідної роботи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Баранов М. І. Антологія видаючихся досягнень в науке и технике. Часть 13: нанотехнологии. Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2013, №2. С. 3–13.
2. Донцова Т. А. Металоксидні наноматеріали та нанокомпозити екологічного призначення. Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Київ, 2021. 391 с.
3. Каливрадзян, Э.С. Изучение физико-механических свойств акрилового полимера, модифицированного наночастицами кремния. Современная ортопедическая стоматология, 2010. № 1. С. 8–10.
4. Гаврилюк Н. А., Приходько Г. П., Картель М. Т. Одержання та властивості нанокомпозитів на основі термопластичних полімерів, наповнених вуглецевими нанотрубками (огляд). Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка Національної академії наук України, 2014. Вип. 6(21). С. 206–240.
5. Finegan I.C., Tibbetts G.G., Gibson R.F. Modeling and characterization of damping in carbon nanofiber/polypropylene composites. *Compos Sci Technol* 2003;63(11):1629–35.
6. Finegan I.C., Tibbetts G.G., Glasgow D.G. Surface treatments for improving the mechanical properties of carbon nanofiber/thermoplastic composites. *J Mater Sci* 2003. 38(16):3485–90.
7. Hullmann A. Measuring and assessing the development of nanotechnology / A. Hullmann. *Scientometrics*, 2007. № 70. P. 739–758.
8. Kelly A. Composites in context. *Compos Sci Technol*, 1985; 23(3):171–99.
9. Naganuma T., Kagawa Y. Effect of particle size on the optically transparent nano meter-order glass particle-dispersed epoxy matrix composites. *ComposSciTechnol*, 2002. № 62(9). P. 1187–1189.

10. Singh R.P., Zhang M., Chan D. Toughening of a brittle thermosetting polymer: effects of reinforcement particle size and volume fraction. *J Mater Sci*, 2002. № 37(4). P. 781–8.
11. Lopez L., Song B.M.K., Hahn H.T. The effect of particle size in alumina nanocomposites. In: *Proceedings of the 14th international conference on composite materials (ICCM-14)*, San Diego, 2003, Paper no. 138a.
12. Thompson C.M., Herring H.M., Gates T.S., Connell J.W. Preparation and characterization of metal oxide/polyimide nanocomposites. *Compos Sci Technol*, 2003. № 63(11). P. 1591–8.
13. Ash B.J., Siegel R.W., Schadler L.S. Mechanical behavior of alumina/poly (methyl methacrylate) nanocomposites. *Macromolecules* 2004;37(4):1358–69.
14. Karger-Kocsis, J. Structure–property relationships in nanoparticle/semi-crystalline thermoplastic composites. In: Palta Calleja JF, Michler G, editors. *Mechanical properties of polymers based on nanostructure and morphology*. New York: Marcel Dekker Inc., 2004.
15. Zeng O.H., Yu A.B., Lu G.O., Paul D.R. Clay-Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development. *J. Of Nanoscience and Nanotechnology*, 2005. V.5. P. 1574–1592.
16. Finegan I.C., Tibbetts G.G., Gibson R.F. Modeling and characterization of damping in carbon nanofiber/polypropylene composites. *Compos Sci Technol* 2003;63(11):1629–35.
17. Finegan I.C., Tibbetts G.G., Glasgow D.G. Surface treatments for improving the mechanical properties of carbon nanofiber/thermoplastic composites. *J Mater Sci* 2003. 38(16):3485–90.
18. Ma H.M., Zeng J.J., Realff M.L., Kumar S., Schiraldi D.A. Processing, structure, and properties of fibers from polyester/carbon nanofiber composites. *Compos Sci Technol*, 2003. №63(11):1617–28.

19. Sandler J., Windle A.H., Werner P., Altstadt V., Es M.V., Shaffer MSP. Carbon-nanofibre-reinforced poly (ether ether ketone) fibres. *J Mater Sci*, 2003. №38(10). P. 2135–41.
20. Srivastava D., Wei C., Cho K. Nanomechanics of carbon nanotubes and composites. *Appl Mech Rev*, 2003. № 56(2). P. 215–30.
21. Thakre P.R., Bisrat Y., Lagoudas D.C. Electrical and mechanical properties of carbon nanotube- epoxy nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010. Vol. 116. No. 1. P. 191–202.
22. Wang Sh., Liang Z., Liu T. et al. Effective amino-functionalization of carbon nanotubes for reinforcing epoxy polymer composites. *Nanotechnology*, 2006. Vol. 17. P. 1551–1557.
23. Tronstenson E., Li C., Chou T.-W. Review. *Nanocomposites in Contents. Composites Science and Technology*, 2005. № 65. P. 491–516.
24. Wang Sh., Liang R., Wang B., Zhang Ch. Covalent Addition of Diethyltoluenediamines Onto Carbon Nanotubes for Composite Application. *Polymer Composites*, 2009. Vol. 30 (8). DOI: 10.1002/pc.20654.
25. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Свойства эпоксидных полимерных связующих и их переработка в полимерные композиционные материалы. *Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн.* 2018. №3–4. Ст. 06. URL: <http://materialsnews.ru> (дата звернения: 14.12.2021).
26. Qian, D. et al. Mechanics of carbon nanotubes. *Appl Mech Rev*, 2002 №55. P. 495–530.
27. Электронный ресурс: <https://www.arkema.com/global/en/> (дата звернения 15.12.2021).
28. Губарева А. А., Крючков М. В. Изучение методов исследования углеродных нанотрубок. *Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия, 2021. № 1-2. С. 17–21.*

29. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов. Российские нанотехнологии, 2013. Т. 8. №3–4. С. 24–42.
30. Шебанов С.М. Прочностные характеристики нанокомпозиционных материалов с полимерной матрицей/Оборонный комплекс-научно-техническому прогрессу России, 2010. №3. С. 90–102.
31. Karger-Kocsis, J. Structure–property relationships in nanoparticle/semi-crystalline thermoplastic composites. In: Palta Calleja JF, Michler G, editors. Mechanical properties of polymers based on nanostructure and morphology. New York: Marcel Dekker Inc., 2004.
32. Денисюк И.Ю., Васильева Н.В., Фокина М.И., Бурунков Ю.Э., Успенская М.В., Зулина Н.А., Богомолова Т.С., Выборнова И.В. Антифунгальная активность ZnO, SiO₂, Au и Ag акриловых нанокомполитов. Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 2016. Том 16. №6. С. 1133–1136.
33. Russmueller G., Liska R., Stampfl J. et. al. 3D printable biophotopolymers for in vivo bone regeneration. Materials, 2015. V. 8. N 6. P. 3685–3700. doi: 10.3390/ma8063685.
34. Slane J., Vivanco J., Rose W., Ploeg H.-L., Squire M. Mechanical, material, and antimicrobial properties of acrylic bone cement impregnated with silver nanoparticles. Materials Science and Engineering, 2015. V. 48. P. 188–196. doi: 10.1016/j.msec.2014.11.068.
35. Tawse Smith, A. Clinical effects of removable acrylic appliance design on gingival tissues: a short-term study. -Int. Acad. Periodontol, 2001. V. 3, N 1. P. 22–27.
36. Serpone, N. Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and sun care products. Inorg. Chim. Acta, 2007. V. 360. P. 794–802.

37. Thompson C.M., Herring H.M., Gates T.S., Connell J.W. Preparation and characterization of metal oxide/polyimide nanocomposites. *Compos Sci Technol*, 2003. № 63(11). P. 1591–8.
38. Martinez-Gutierrez F., Martinez A.E., Crus Pena D.C. et. al. The antimicrobial sensitivity of streptococcus mutans to nanoparticles of silver, zinc oxide, and gold. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 2008. V. 4. N 3. P. 237–240. doi: 10.1016/j.nano.2008.04.005.
39. Meulenkamp E.A. Size dependence of the dissolution of ZnO nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998. V. 102. N 40. P. 7764–7769.
40. Exposure of engineered nanoparticles to human lung epithelial cells: influence of chemical composition and catalytic activity on oxidative stress. L.K. Limbach [et al.]. *Environ. Sci. Technol*, 2007. V. 41, N 11. P. 4158–4163.
41. Brett D.W. A discussion of silver as an antimicrobial agent: alleviating the confusion. *Ostomy Wound Management*. 2006. V. 52. N 1. P. 34–41.
42. Абдурахманов, А.И. Материалы и технологии в ортопедической стоматологии. *Медицина*, 2000. 206 с.
43. Сажин Б.С., Сажин В.Б., Сажина М.Б., Тихонов А.В., М.В. Чунаев, М.А. Устинов. Классификация наноматериалов по геометрическому признаку и определение степени опасности наноматериалов на организм человека. Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина, Москва, Россия, 2010. №7. С. 131–134.
44. Донцова Т. А. Металоксидні наноматеріали та нанокompозити екологічного призначення. Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Київ, 2021. 391 с.
45. Burunkova J.A., Denisyuk I.Y., Semina S.A. Self-organization of ZnO nanoparticles on UV-curable acrylate nanocomposites. *Journal of Nanotechnology*, 2011. Art. 951036. doi: 10.1155/2011/951036.

46. Elsome A.M., Hamilton-Miller J.M., Brumfitt W., Noble W.C. Antimicrobial activities in vitro and in vivo of transition element complexes containing gold (I) and osmium (VI). *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. 1996. V. 37. N 5. P. 911–919. doi: 10.1093/jac/37.5.911.
47. Hullmann A. Measuring and assessing the development of nanotechnology / A. Hullmann. *Scientometrics*, 2007. № 70. P. 739–758.
48. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Свойства эпоксидных полимерных связующих и их переработка в полимерные композиционные материалы. *Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн.* 2018. №3–4. Ст. 06. URL: <http://materialsnews.ru> (дата звернения: 28.11.2021).
49. Колпаков, М.Е. Синтез и результаты исследования наноразмерных частиц железа. *Вестник Казанского технол. ун-та*, 2008. № 6. С. 31–40.
50. Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO₂ superlattice approach. M. Zacharias [et al.]. *Appl. Phys. Lett.* V. 80. P. 661–663.
51. Shen J., Huang W., Wu L. et al. The reinforcement role of different amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes in epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2007. Vol. 67. P. 3041–3050.
52. Tronstenson E., Li C., Chou T.-W. Review. *Nanocomposites in Contents. Composites Science and Technology*, 2005. № 65. P. 491–516.
53. Загора А.Г., Кондрашов С.В., Антюфеева Н.В., Пыхтин А.А.. Исследование влияния технологических режимов изготовления эпоксинанокмпозитов с углеродными нанотрубками на их теплостойкость. *Труды ВИАМ*. №1 (73), 2019.
54. Wang Sh., Liang R., Wang B., Zhang Ch. Covalent Addition of Diethyltoluenediamines Onto Carbon Nanotubes for Composite Application. *Polymer Composites*, 2009. Vol. 30 (8). DOI: 10.1002/pc.20654.

55. Thakre P.R., Bisrat Y., Lagoudas D.C. Electrical and mechanical properties of carbon nanotube- epoxy nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010. Vol. 116. No. 1. P. 191–202.
56. Yasmin A., Luo J.-J., Daniel I.M. Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2006. № 66. P. 1179–1186.
57. Zhou Y.X., Wu P.X., Cheng Z.-Y. et al. Improvement in electrical, thermal and mechanical properties of epoxy by filling carbon nanotube. *Express Polymer Letters*, 2008. Vol. 2. No. 1. P. 40–48.
58. Hernandez-Perrez A., Avilers F., May-Pat A. Effective properties of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites using two different tubes. *Composites Science and Technology*, 2008. Vol. 68. P. 1422–1431.
59. Нгуен Ле Хоанг. Разработка эпоксикремниорганических материалов с улучшенными теплостойкостью и прочностными характеристиками. Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева. Москва, 2017. с. 193.
60. Электронный ресурс: <https://www.arkema.com/global/en/> (дата обращения: 12.12.2021).
61. Электронный ресурс: <https://ocsial.com/ru/> (дата обращения: 9.12.2021).
62. Электронный ресурс: <https://sumdu.edu.ua/uk/science/science-info/scientific-infrastructure/research-institutes-centers-laboratories/mindip.html> (дата обращения: 24.11.2021).
63. Электронный ресурс: <https://aerola.com.ua/index.php?page=materials&id=75&pid=2&bid=57&lang=ru> (дата обращения: 28.11.2021).
64. Степанищев Н. А., Тарасов В. А.. Упрочнение полиэфирной матрицы углеродными нанотрубками. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Приборостроение»*. 2010. С. 53-65.
65. Абдрахимов Р.Р., Сапожников С.Б., Синицин В.В. исследование реологии суспензий для эффективного диспергирования многостенных

- углеродных нанотрубок в эпоксидной смоле. Вестник ЮУрГУ, № 34, 2012. С. 68-74.
- 66.Електронний ресурс: <https://asma.com.ua/files/146/1511623639mk---0,5--to.pdf> (дата звернення: 16.12.2021).
- 67.Постанова Кабінета Міністрів України № 859 від 11.08.2021.
- 68.Закон «Про Державний бюджет України на 2021 рік» від 15.12.2020 р. № 1082.
- 69.Ковалева Н.Ю., Раевская Е. Г., Рошин А.В., Безопасность наноматериалов. Охрана труда и техника безопасности на промышленных предприятиях №4. 2019.
- 70.Закон України «Про охорону праці». Відомості Верховної Ради України (ВВР), 1992, № 49, ст.668.
- 71.Запорожець О.І., Протоєрейський О.С., Франчук Г.М., Боровик І. М. Основи охорони праці. Підручник. К.: Центр учбової літератури, 2009. 264 с.
- 72.Катренко Л.А., Кіт Ю.В., Пістун І.П. Охорона праці. Курс лекцій. Практикум: Навч. посіб. Суми: Університетська книга, 2009. 540 с.
- 73.Гандзюк М.П., Желібо Є.П., Халімовський М.О. Основи охорони праці. К.: Каравела, 2004. 408 с.
- 74.United Nations Environment Programme. Електронний ресурс: <http://www.unep.org/> (дата звернення:16.12.21).
- 75.Национальный институт по охране труда и здоровья США [National Institute for Occupational Safety and Health – NIOSH]. Електронний ресурс: <http://www.cdc.gov/NIOSH> (дата звернення:16.12.21).