

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА
ДИЗАЙНУ

Факультет хімічних та біофармацевтичних технологій

(повне найменування інституту, назва факультету)

Кафедра Прикладної екології, технології полімерів та хімічних волокон

(повна назва кафедри)

Дипломна магістерська робота

на тему: Удосконалення технології одержання полімерних композицій
наповнених технічним вуглецем

Виконав: студент 2 курсу групи МгПП-21
Спеціальності 161 – Хімічні технології та
інженерія (Хімічні технології переробки
полімерних та композиційних матеріалів)

Кирило ЧИСТИЛІН

Керівник: к.т.н., доц., Дмитро НОВАК

Рецензент: д.т.н., доц., Олена ІЩЕНКО

Київ 2022

Київський національний університет технологій та дизайну

(повне найменування вищого навчального закладу)

Факультет Хімічних та біофармацевтичних технологій
Кафедра Прикладної екології, технології полімерів та хімічних волокон
Спеціальність 161 – Хімічні технології та інженерія
Освітня програма Хімічні технології переробки полімерних і композиційних матеріалів

ЗАТВЕРДЖУЮ

**Завідувач кафедри прикладної екології,
технології полімерів та хімічних волокон
Вікторія ПЛАВАН**

“ _____ ” _____ 2022 року

З А В Д А Н Н Я
НА ДИПЛОМНУ МАГІСТЕРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТУ
Чистиліна Кирила Олексійовича

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Удосконалення технології одержання полімерних композицій наповнених технічним вуглецем

Науковий керівник роботи Новак Д.С., к.т.н., доц.

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від “28” вересня 2022 року № 180-уч

2. Строк подання студентом роботи 4 листопада 2022р.

3. Вихідні дані до роботи матеріали переддипломної практики, науково-технічної та патентної літератури.

4. Зміст дипломної роботи (перелік питань, які потрібно розробити) Розділ 1. Огляд літературних джерел в галузі дослідження наповнених етилвінілацетатних композицій; Розділ 2. Об'єкти та методи дослідження; Розділ 3. Дослідження процесу одержання полімерних композицій наповнених технічним вуглецем, Розділ 4Екологічна безпека, Висновки

.Консультанти розділів дипломної магістерської роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Розділ 1	Дмитро НОВАК, к.т.н., доц.		
Розділ 2	Дмитро НОВАК, к.т.н., доц.		
Розділ 3	Дмитро НОВАК, к.т.н., доц.		
Розділ 4	Вікторія ПЛАВАН, д.т.н., проф.		

6. Дата видачі завдання 28 вересня 2022 року

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Вступ	28.09.22 р. – 05.10.22 р.	
2	Розділ 1 Огляд літературних джерел в галузі дослідження наповнених етилвінілацетатних композицій	05.10.22 р. – 12.10.22 р.	
3	Розділ 2 Об'єкти та методи дослідження	12.10.22 р. – 26.10.22 р.	
4	Розділ 3 Дослідження процесу отримання полімерних композицій наповнених технічним вуглецем	26.10.22р. – 02.11.22р.	
5	Розділ 4 Екологічна безпека	02.11.22 р. – 06.11.22 р.	
6	Висновки	06.11.22 р. – 09.11.22 р.	
7	Оформлення магістерської роботи (чистовий варіант)	09.11.22 р. – 18.11.22 р.	
8	Здача магістерської роботи на кафедру для рецензування (за 14 днів до захисту)		
9	Перевірка магістерської роботи на наявність ознак плагіату (за 10 днів до захисту)		
10	Подання роботи на затвердження завідувачу кафедри (за 7 днів до захисту)		

Студент _____ Кирило ЧИСТИЛІН

Керівник роботи _____ Дмитро НОВАК

Директор НМЦУПФ _____ Олена ГРИГОРЕВСЬКА

АНОТАЦІЯ

Чистилін К.О. Удосконалення технології одержання полімерних композицій наповнених технічним вуглецем – Рукопис.

Дипломна магістерська робота за спеціальністю 161 – Хімічна технологія (Хімічні технології переробки полімерних та композиційних матеріалів). – Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, 2022 рік.

Дипломна робота присвячена удосконаленню технології одержання полімерних композицій наповнених технічним вуглецем. Проведений аналіз літературних джерел в галузі держання полімерних композицій наповнених технічним вуглецем. Одержано вихідні дані щодо обґрунтування основних стадій процесу одержання полімерних композицій наповнених технічним вуглецем. Визначені характеристики отриманих композицій. Встановлено оптимальні режими переробки розроблених композицій.

Ключові слова: етиленвінілацетат, сажа, технологія виготовлення, дослідження.

ABSTRACT

Chistylin K. Improvement of technology of obtaining polymer compositions filled with carbon black - Manuscript.

Master's thesis in specialty 161 - Chemical technology (Chemical technology for the processing of polymer and composite materials). - Kyiv National University of Technology and Design, Kyiv, 2022.

The master thesis is devoted to the improvement of technology of polymer compositions filled with carbon black. The analysis of literature sources in the field of polymer compositions filled with carbon black is carried out. The initial data on the substantiation of the main stages of the process of obtaining polymer compositions filled with carbon black are obtained. The characteristics of the obtained compositions are determined. Optimal modes of processing of the developed compositions are established.

Keywords: ethylene vinyl acetate, carbon black, manufacturing technology, research.

Зміст

ВСТУП	8
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ В ГАЛУЗІ ДОСЛІДЖЕННЯ НАПОВНЕНИХ ЕТИЛВІНІЛАЦЕТАТНИХ КОМПОЗИЦІЙ	Ошибка! Закладка не определена.
1.1 Історичний огляд етилвінілацетату	10
1.2 Кінетика кристалізації етиленвінілацетатних нанокompозитів у стані розплаву.....	11
1.3 Етиленвінілацетатні капсули для фотоелектричних модулів	15
1.4 Дослідження ЕВА методами термічного аналізу	18
1.5 Застосування ЕВА в доставці лікарських засобів.....	19
1.6 Етиленвінілацетат, як новий лікарський носій для 3D-друкованих медичних пристроїв доставки ліків.....	26
1.7 Сополімери ЕВА	31
1.8 Вплив наповнювачів на динамічні властивості вібропоглинаючих полімерних композиційних матеріалів на основі етиленвінілацетату	35
2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	39
2.1 Об'єкт дослідження.....	39
2.2 Методи дослідження.....	47
3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ НАПОВНЕНИХ ТЕХНІЧНИМ ВУГЛЕЦЕМ.....	53
3.1 Дослідження впливу наповнювачів на властивості струмопровідних ЕВА композицій	53
3.2 Структурні дослідження ЕВА композицій, наповнених графітом та сажею.....	55
3.3 Технологія одержання струмопровідних ЕВА плівок	58

4. ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА.....	61
4.1 Аналіз шкідливих і небезпечних факторів на виробництві.....	61
4.2 Освітлення на робочих місцях.....	66
4.3 Пожежна безпека на виробництві.....	66
4.4 Розробка заходів з енергозбереження на виробництві, яке проектується.....	67
4.5 Джерела забруднення атмосферного повітря і навколишнього середовища.....	Ошибка! Закладка не определена.
ВИСНОВКИ.....	Ошибка! Закладка не определена.
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	71
ДОДАТКИ.....	76

ВСТУП

Етиленвінілацетат (ЕВА) є одним з найбільш часто використовуваних еластомерних кополімерів поліетилену; він був широко вивчений з точки зору його електричних, механічних і термічних властивостей. Він може вироблятися як в трубчастих, так і в автоклавних реакторах і має структуру, в якій переважають довголанцюгові відгалуження, подібно до поліетилену низької щільності [1].

Актуальність теми удосконалення полімерних композицій наповнених технічним вуглецем.

Метою роботи є дослідження технології отримання полімерних композицій, наповнених технічним вуглецем, а також вивчення впливу характеру наповнювача на їх електричні, механічні та оптичні властивості.

Об'єкт дослідження ЕВА композиції, сажа, графіт.

Предмет дослідження – електрофізичні, та оптичні властивості отриманих ЕВА композицій.

Методи дослідження. Властивості плівок ЕВА досліджували за стандартними методиками. Експериментальні зразки отримували за допомогою дискового змішувача, лабораторного пресу та термошафи.

Наукова новизна. Досліджено зміну електричних, та оптичних властивостей в залежності від складу розроблених композицій ЕВА та режимів їх отримання. Отримані результати дозволять регулювати електричні властивості в залежності від сфери застосування розроблених композицій.

Практична цінність. Розроблено рецептурний склад ЕВА композицій, призначених для використання автомобільної промисловості та будівництво. Запропоновано технологічні параметри переробки та розроблено технологічну схему отримання ЕВА композицій на основі сажі та графіту.

Особистий внесок. Особистий внесок студента полягає в самостійному аналізі літератури з вирішуваної проблеми, виконанні

експериментальних досліджень, аналізі та математичному опрацюванні отриманих результатів, формулюванні у співавторстві з науковим керівником мети, завдань, основних теоретичних положень і висновків роботи.

Публікації. За результатами дипломної магістерської роботи було опубліковано одну наукову статтю: Оцінка рівномірності розподілу графіту в ПВХ матриці. *Advanced polymer materials and technologies: recent trends and current priorities: multi-authored monograph / edited by V. Levytskyi, V. Plavan, V. Skorokhoda, V. Khomenko.* – Lviv: Lviv Polytechnic National University, 2022. –Р. 64-70.

Структура та обсяг роботи. Дипломна магістерська робота складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Матеріали роботи викладені на 85 сторінках і містять 5 таблиць, 13 рисунків, 58 посилань на роботи вітчизняних і зарубіжних авторів.

1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ В ГАЛУЗІ ДОСЛІДЖЕННЯ НАПОВНЕНИХ ЕТИЛВІНІЛАЦЕТАТНИХ КОМПОЗИЦІЙ

1.1 Історичний огляд етилвінілацетату

Кополімеризація етилену з вінілацетатом та іншими вініловими мономерами в умовах високого тиску описана в патентній літературі ще в 1938 році . Кополімери одержували під впливом вільнорадикальних ініціаторів при температурах, що змінювалися в межах 50-250°C. Вважалося, що для отримання високомолекулярних кополімерів у широкому діапазоні складів необхідні відносно високі тиски. Хоча ці кополімери були цікавими з наукової точки зору, а окремі області складу демонстрували привабливі властивості, не було зроблено жодних спроб описати поведінку кополімерів, і продукти отримували лише емпіричним шляхом [1].

Незважаючи на те, що в 1944 році з'явилися моделі для опису реакцій кополімеризації в загальному вигляді, це тривало до періоду 1962-1967 років, коли реакції кополімеризації етилену з вінілацетатом було приділено більше уваги. На той час було визнано, що умова високого тиску певною мірою стосується лише об'ємної кополімеризації в газовій фазі етилену з невеликою кількістю вінілацетату. У випадку кополімеризації розчинів у рідкій фазі тиск відігравав менш важливу роль, і деякі з експериментів, про які повідомлялося протягом згаданого періоду, проводилися в рідкій фазі при тисках, що варіювалися в межах 400-1000 кгс/см² [2].

Зростаючий інтерес можна пояснити частково тим, що кополімери етилену і вінілацетату стали комерційно цікавими продуктами, тобто напівкількісній схемі кореляції, в якій індивідуальні реакційні здатності подвійних мономерів в кополімеризації описуються по відношенню до одного обраного еталонного мономера. Однак опубліковані результати щодо залежності між мономерною сировиною і складом кополімеру при різних умовах реакції, виражені через співвідношення мономерних реакційних здатностей, виявилися суперечливими і не піддаються дослідженню [3].

Крім того, кополімеризація етилену з вінілацетатом в основному передбачалася за моделлю Альфрі, а узгодженість експериментальних даних із запропонованою моделлю не була достатньою мірою доведена. В цілому, отримані значення викликали суттєві сумніви щодо їх достовірності і, ймовірно, страждали двома важливими причинами невизначеності: в першу чергу, сумніви, пов'язані безпосередньо з системою етилен-вінілацетат і методикою проведення експерименту, такі як неточність у визначенні складу мономерної сировини, викликана газоподібним станом одного з мономерів, товстостінними автоклавами, що перешкоджають спостереженню за поведінкою фаз в посудині, а також похибкою композиційного аналізу продукту кополімеру' по-друге, неточністю, пов'язаною з широко використовуваним для визначення співвідношення реакційної здатності методом, що полягає в проведенні ряду кінетичних експериментів з перетворення, починаючи з різних складів мономерної сировини, з яких в модель вводились тільки початкові! і кінцеві умови були введені в опис моделі з метою розрахунку коефіцієнтів реакційної здатності мономерів і перевірки адекватності моделі [4].

1.2 Кінетика кристалізації етиленвінілацетатних нанокompозитів у стані розплаву

Нанокompозити, що складаються з полімерів і нанонаповнювачів з високим співвідношенням сторін, таких як графен, графенові нанопластики (ГНП) і вуглецеві нанотрубки (ВНТ), останнім часом привертають увагу завдяки своїм видатним загальним характеристикам. Традиційно для напівпровідникових нанокompозитів використовують системи, що складаються з ізолюючих полімерів, таких як поліетилен з провідними наночастинками сажі (СВ) в якості наповнювача. Цей тип систем успішно розроблений і добре зарекомендував себе в промисловості. Однак, для отримання достатньо високої провідності для багатьох застосувань необхідне високе навантаження СВ, що призводить до більшої крихкості матеріалу і

труднощів при обробці. Тому бажано знайти наповнювачі, які досягають необхідної провідності при більш низькому навантаженні, щоб механічні властивості матеріалів були ближче до властивостей чистого полімеру. ВНП складаються з двовимірних графітових шарів, і сучасні методи отримання можуть забезпечити товщину від одного до декількох атомів. Як наслідок, вони мають дуже цікаві електричні, механічні та реологічні властивості[5].

Включення таких вуглецевих наповнювачів в полімерну матрицю призводить до певної електропровідності, при цьому отримана система демонструє перколяційний тип поведінки. Для традиційних нанокompозитів, що містять частинки сажі, повідомлялося, що спостережувана електропровідність зазнає гістерезисного ефекту при термоциклюванні під час проходження фазових переходів. Традиційно природа цього гістерезисного ефекту пояснюється позитивним температурним коефіцієнтом (ПТК), що призводить до різкого зменшення провідності, близького до температура плавлення композиції з подальшим зростанням провідності при подальшому нагріванні в розплаві (негативний температурний коефіцієнт; НТК). Однак, відсутність ПТК і НТК при охолодженні деяких композитних систем не до кінця зрозуміла. Таким чином, важливо дослідити, яка динаміка в нанокompозиті викликає цей ефект гістерезису, що спостерігається в поведінці провідності. Крім того, розуміння процесів, що лежать в основі цього явища, є корисним для розробки довговічних напівпровідникових матеріалів для довготривалого застосування [6].

Наявність нанопоповнювачів у полімерній матриці також може впливати на загальну морфологію та динаміку системи. Були проведені дослідження неізотермічної кристалізації для ряду різних комбінацій полімер/наповнювач, включаючи одновимірні волокна, двовимірні тромбоцити і тривимірні частинки. Повідомлялося, що нанопоповнювачі, які мають розміри, подібні до полімерних кристалів, впливають на кристалізацію, а в деяких випадках діють як зароджуючі агенти. Тут слід зазначити, що спосіб включення наповнювача в матрицю відіграє життєво

важливу роль у загальній дисперсності та подальших властивостях. Методи, які дозволяють відшаровувати наповнювач і обмежують його агрегацію після включення в матрицю, мають значні переваги. На жаль, більшість з цих методів включають різні стадії розчинення та ультразвукової обробки, що робить їх комерційно непривабливими та пов'язаними з потенційною небезпекою для здоров'я та безпеки для великомасштабного виробництва. Ідеальним варіантом, з точки зору фінансової життєздатності, простоти виробництва та зменшення ризиків, є системи, в яких наповнювач включається в розплав з мінімальним використанням етапів попереднього виробництва. Ці методи змішування розплаву призводять до утворення систем зі значною агрегацією та обмеженою дисперсністю наповнювача (особливо у випадку високого співвідношення сторін), але було запропоновано ряд методів підготовки, зосереджених на процесі та обробці наповнювача, які спрямовані на подолання цих недоліків. Полі(етиленвінілацетат) (ЕВА) є одним з найбільш часто використовуваних еластомерних кополімерів поліетилену; він був інтенсивно вивчений щодо його електричних, механічних і термічних властивостей [7].

Він може вироблятися як в трубчастих, так і в автоклавних реакторах і має структуру, в якій переважають довголанцюгові відгалуження, подібно до поліетилену низької щільності (LDPE). У цій роботі ми повідомляємо про електричну та теплову поведінку нанокомпозитів на основі сажі та графенових нанопластинок з полі(етиленвінілацетатом) (ЕВА). По-перше, методом температурно-залежної діелектричної спектроскопії досліджено вплив вмісту та типу наповнювача на відгук електропровідності. Далі була проаналізована локальна динаміка полімеру для з'ясування ступеня взаємодії між наповнювачем і матрицею, оскільки в околі частинок ініціюється пакування ланцюгів, що призводить до зміни рухливості. Оскільки було встановлено відсутність специфічних взаємодій, морфологія і пов'язані з нею кристалізація і плавлення були згодом досліджені за допомогою растрової

електронної мікроскопії (РЕМ) і диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) при різних швидкостях охолодження [8].

Різниця в порозі електричної перколяції двох композитів була простежена в ламельному розташуванні, що відображається різною товщиною ламелей і зниженням (системи СВ) або підвищенням (системи GNP) температури кристалізації. Ми припускаємо, що температурна залежність провідності залежить не тільки від механізмів позитивного або негативного температурного коефіцієнта, але й від сприятливого або несприятливого загального зниження енергії в залежності від особливостей локалізації та розміру агрегатів. Нарешті, було також досліджено вплив вмісту ВА на провідність [9].

Температурно-залежна широкосмугова діелектрична спектроскопія була використана для оцінки загальної провідності системи як функції кількості провідного наповнювача, а також динаміки полімеру, релаксації та рухливості іонів. Подальший аналіз з використанням ДСК дозволив отримати детальну інформацію про механізми, що лежать в основі процесу кристалізації та взаємодії полімеру з наповнювачем під час первинної, вторинної та (за наявності) третинної кристалізації. Початковий поріг електричної перколяції для систем на основі СВ становив 2,2 об.%. Електричний гістерезис як функція температури і навантаження наповнювача вимірювався з використанням позитивних і негативних температурних коефіцієнтів. Для систем з кількістю наповнювача, близькою до порогу перколяції, спостерігалось максимальне значення температурних коефіцієнтів. Як температури плавлення, так і кристалізації залежать від наявності та кількості СВ, зменшуючись пропорційно до навантаження наповнювача. Незважаючи на це, зміна температури була порядку декількох градусів, що свідчить про те, що частинки ВМ слабо впливають на процес кристалізації. [10].

Подальший аналіз показав, що частинки СВ в невеликих кількостях трохи активні як зароджуючі агенти, але ефект досить швидко досягає плато,

зі збільшенням наповнювача стає більш інертним. Вважається, що агрегація і агломерація частинок збільшують ефективний розмір, тим самим розсіюючи загальний ефект. Процес кристалізації виявився тристадійним, з початковим фібрилярним ростом, за яким слідує сферолітичне загальне розташування. Для порівняння, важливо підкреслити, що в чистому ЕВА переважає пластинчастий і сферолітний ріст при низьких швидкостях кристалізації. Системи на основі ВНП демонструють набагато нижчий поріг перколяції порядку ~ 5 об'ємних відсотків. На відміну від систем на основі СВ, наноккомпозити ВНП демонстрували майже незначний електричний гістерезис при охолодженні, як вище, так і нижче порогу перколяції. Така поведінка пояснюється здатністю наповнювача підтримувати цілісність провідної мережі, обмежуючи початок кристалізації областями, де наповнювач відсутній. Таким чином, динаміка полімеру залишається в значній мірі незмінною і відповідає моделі Дайра, яка передбачає, що транспорт заряду відбувається шляхом перескоків носіїв заряду в просторово змінному випадковому енергетичному ландшафті. Практично миттєве зростання і досягнення плато кристалізації і температури розплаву навіть при дуже малих кількостях ВНП свідчить про те, що наповнювачі не діють як зароджуючі агенти, а знаходяться в аморфній частині матриці. Було виявлено, що при первинній кристалізації переважає пластинчато-сферолітний ріст, за яким слідує вторинна кристалізація, подібна до кристалізації чистого ЕВА [11].

1.3 Етиленвінілацетатні капсули для фотоелектричних модулів

Довготривала фототермічна стабільність необхідна для полімерних оболонок з сополімеру етиленвінілацетату (ЕВА), що використовуються у фотоелектричних модулях на основі кристалічного кремнію (с-Si). Сильне побуріння ЕВА спостерігалось наприкінці 1980-х років на фотоелектричних модулях Carrisa Plains, встановлених з відбиваючими дзеркалами, і призвело до значних втрат вихідної потужності. Криза побуріння ЕВА спонукала

вчених NREL у 1990 році дослідити проблеми та шукати шляхи їх вирішення. Ключові механізми деградації та фактори знебарвлення були досліджені з використанням різноманітних зразків, включаючи зразки ЕВА, що деградували в польових умовах, та два комерційні склади ЕВА, звичайного затвердіння А9918 та швидкого затвердіння 15295, які були ламіновані, затверджені та піддані прискореному впливу навколишнього середовища. Для характеристики зразків ЕВА були використані хімічний, термогравіметричний, абсорбційний, колориметричний та флуоресцентний аналізи [12].

Для визначення електричних характеристик сонячних елементів використовувалися вольт-амперні (I-у) вимірювання. Результати показують, що фототермічна деградація відбувається швидше, ніж термічна, і що ЕВА А9918 знебарвлюється раніше і швидше, ніж ЕВА 15295. УФ-поглинач Cyasorb UV 53 1 ,m в комерційних складах розкладається фотохімічно, і швидкість його розкладання безпосередньо пов'язана з часовою еволюцією знебарвлення полієнових хромофорів. В цілому, швидкість втрати УФ-поглинача і прогрес знебарвлення ЕВА від світло-жовтого до коричневого слідує сигмоїдальному шаблону. Фізично, УФ-фільтруючі скляні підкладки, які видаляють УФ 5 350 нм, ефективно знижують швидкість знебарвлення обох комерційних складів ЕВА. З хімічної точки зору, на швидкість знебарвлення ЕВА впливає ряд факторів, але в більшій мірі - добавки до рецептури і умови затвердіння, в яких добавки і хромофори, що утворюються при затвердінні, і їх концентрації проявляють синергічний знебарвлюючий ефект [13].

Реакції фотознебарвлення відповідають за те, що ЕВА не знебарвлюється, але деградує через окислювальне руйнування хромофорів, що утворюються при затвердінні, в присутності кисню. Завдяки використанню спеціально підібраних стабілізаторів і затверджувачів в нових рецептурах було досягнуто значного зниження генерації хромофорів при затвердінні, що призвело до значного поліпшення фотостабільності проти

знебарвлення. У практичному застосуванні фотоелектричних перетворювачів необхідна належна інкапсуляція (герметизація) струн сонячних елементів і струмозбірних металевих компонентів, що використовуються для виготовлення модулів різного призначення із захисними суперстратами і підкладками. Довгострокова стійкість до атмосферних впливів і надійна робота як інкапсулятора, так і компонентів сонячних елементів необхідні для того, щоб фотоелектричні модулі, розгорнуті в польових умовах, виробляли стабільну вихідну потужність з бажаним терміном служби понад 20-30 років. Зазвичай, корпусні матеріали виготовляються з прозорого полімеру, щоб підтримувати хорошу оптичну передачу в сонячному спектрі від -290 нм до -2500 нм, але особливо від -380 нм до -1200 нм. Полімерний інкапсулянт зшивається для забезпечення функцій структурної підтримки, електричної ізоляції, фізичної ізоляції та теплопровідності. Інкапсулянт також забезпечує оптичний зв'язок між сонячними елементами і скляною підкладкою, а також фізичний захист фотомодуля від шкідливого впливу навколишнього середовища [14].

Типові умови ламінування і затвердіння, що застосовуються в NREL для використання комерційних плівок EVA 15295 і EVA A9918, а також фактичні температурні профілі, що контролюються в процесі обробки інкапсуляції, були представлені в доповіді При фототермічній деградації полімерів загальним фактором є генерація вільних радикалів, які утворюються в "місцях активації" домішок, ультрафіолетових (УФ)-збуджуваних хромофорів, а також слідів або іонів металів в полімерах. УФ-світло з довжиною хвилі нижче 360 нм, як правило, відповідає за генерацію вільних радикалів у присутності кисню. Зазвичай утворюються гідропероксиди і пероксиди, які служать попередниками для генерації вільних радикалів. Поширення вільних радикалів у полімерній матриці та подальші реакції деградації призводять до зшивання та/або розщеплення полімерних ланцюгів. Зазвичай спостерігається утворення малих молекул і подвійних зв'язків в результаті реакцій розщеплення [15].

1.4 Дослідження ЕВА методами термічного аналізу

Сополімер етилену/вінілацетату (ЕВА) використовується у всьому світі для інкапсуляції фотоелектричних модулів. Наступні властивості роблять ЕВА видатним матеріалом для інкапсуляції:

1) Високий електричний опір, що робить його хорошим електричним ізолятором,

2) Низька температура переробки та зшивання,

3) Дуже низький коефіцієнт водопоглинання,

4) Хороша оптична передача. Вся упаковка фотоелектричного модуля складається, як правило, з п'ятишарової структури: скляна лицьова сторона / ЕВА для тепло- та екологічної герметизації / фотоелектричний модуль / друга плівка ЕВА для герметизації / захист задньої панелі. Таким чином гарантується захист від пошкодження навколишнього середовища ланцюга сонячних елементів та електричної ізоляції. Етапи ламінування включають в себе спочатку розплавлення ЕВА і склеювання сонячної панелі з переднім боковим склопакетом і тильною стороною. Захист задньої панелі здійснюється або склом, або багат шаровим листом тедлару-алюмінію-тедлару. Вихідний блок також розташований на тильній стороні. Після цього етапу ЕВА зшивається за допомогою термоактивованої реакції з використанням перекисів в якості зшиваючих агентів. Можна знайти ряд публікацій, присвячених властивостям ЕВА в сонячних панелях. Метою наших досліджень було продемонструвати придатність методів термічного аналізу ДСК і ДМА для вхідного контролю продукції та забезпечення якості в технологічному процесі, оскільки обладнання для термічного аналізу, особливо ДСК, часто присутнє в промисловості. [16].

За допомогою ДСК вимірювань можна добре дослідити плавлення кристалів і поведінку зшивання. Максимальне ендотермічне тепловиділення корелює з плавленням кристалів найбільш часто зустрічається товщини. Температура початку ендотермічного піку і висота піку дають інформацію про розмір і розподіл кристалів за розмірами, кількість піків вказує на різні

кристалічні форми (часто бімодальні), а нормована ентальпія дає інформацію про ступінь кристалічності. Інформація про реакцію зшивання може бути отримана з екзотермічного процесу[17].

1.5 Застосування ЕВА в доставці лікарських засобів

Перші дослідження, що описують включення біологічно активних молекул в тверді полімери для досягнення стійкого профілю вивільнення були проведені в 50-х і 60-х роках. Спочатку ця концепція досліджувалася для сільськогосподарського застосування, але незабаром була прийнята для розробки медичних контрольованих систем доставки ліків (DDS). Багато різних типів полімерів були досліджені для використання в DDS. Однак лише дуже мало полімерних систем показали хороші властивості вивільнення для широкого спектру низькомолекулярних (< 600 г/моль) і високомолекулярних (> 600 г/моль) лікарських засобів, включаючи протеїни і білки. моль) лікарських засобів, включаючи білки та ферменти. Ряд оглядів прогрес і зростання інтересу до DDS протягом перших років. Термопластичні етилен-вінілацетатні сополімери (ЕВА) набули популярності завдяки їх широкому застосуванню, тривалій шкалі часу вивільнення та дуже сприятливим запальним характеристикам. Отже, успіх ЕВА в цих ранніх зусиллях призвів до багатьох систем доставки ліків, а також до ряду комерційних застосувань. ЕВА використовується в трансдермальних системах доставки (TDDS) протягом багато років, виконуючи різні ролі, в тому числі як мембрана, що контролює швидкість мембрани в резервуарних системах або як компонент лікарського засобу в адгезивних матриць. З'явилися огляди TDDS, а також публікації, присвячені доставці хінупраміну, фуросеміду, етинілестрадіолу, лоратадину, глімепіриду, трипролідину та глібенкламід. Однак метою цієї статті є зосередитися на DDS з використанням ЕВА в імплантованих або слизових контактних формах. Після загального ознайомлення з властивостями та технологічністю матеріалу ЕВА, будуть детально

розглянуті імплантовані та слизові форми доставки детально на основі шляху введення або природи активного інгредієнта.[18]

ЕВА - це прозорий термопластичний сополімер етилену та вінілацетату (ВА), що складається з мономерів етилену та вінілу. мономерів етилену та вінілацетату (ВА), в якому ланки ВА хаотично розподілені по всій основі етиленового полімеру. Вміст вінілацетату в загальнодоступних ЕВА коливається в межах від 1 до 40 мас. Кристалічність, температура плавлення, жорсткість і полярність ЕВА визначаються переважно вмістом ВА. Коротколанцюгове розгалуження, молекулярна маса і молекулярно-масовий розподіл мають менш значний вплив на ці властивості. ЕВА з нульовим вмістом вінілу є поліетиленом низької щільності (LDPE) з кристалічністю близько 50 - 60% і температурою плавлення в діапазоні 110-120 °С, кристалічність і температура розплаву ЕВА зменшуються зі збільшенням концентрації ВА, що призводить до утворення майже повністю аморфного, м'якого полімеру з широкою температурою плавлення приблизно 45-55 °С при 40 мас [19].

Таким чином, багато з найбільш важливих властивостей матеріалу ЕВА можуть бути дуже легко варіювати за допомогою вмісту ВА. Групи ВА інгібують кристалізацію сегментів поліетиленового ланцюга через стеричні перешкоди з боку ацетатних бічних ланцюгів, що дозволяє змінювати м'якість і кристалічність ЕВА без додавання низькомолекулярних пластифікаторів [20].

Таким чином таким чином, профіль ризику ЕВА значно знижується в порівнянні з полімерними матеріалами, що містять мігруючі пластифікатори. ЕВА проявляє складні аморфні та кристалічні фазові режими, причому щонайменше дві перехідних температур, що відносяться до аморфних фаз. Температура "склування" ЕВА відбувається в діапазоні від -35 до -25 °С і в основному не залежить від вмісту ВА. Деякі групи також визначають іншу перехідну температуру близько -110 °С для ЕВА. Таким чином, ЕВА зберігає дуже високу гнучкість і матеріальну дифузійну здатність навіть при дуже

низьких температурах. Біосумісність ЕВА для парентерального застосування встановлена і добре досліджена. Наявні дані включають цитотоксичність, сенсibilізацію, подразнення, внутрішньошкірну токсичність, гостру системну токсичність, генотоксичність та імплантація, у тому числі в око та мозок. Він схвалений FDA для непрямого контакту і входить до списку неактивних інгредієнтів для схвалених немедикаментозних продуктів у багатьох категоріях. Звичайно виготовлений ЕВА також повністю вільний від металовмісних залишків каталізатора [21].

Промислові методи переробки ЕВА включають екструзію під тиском, лиття та видув плівки, ламінування плівки та лиття під тиском. Поєднання полярних і неполярних сегментів метиленового ланцюга робить ЕВА добре сумісним з широким спектром полімерів, що зумовлює його широке використання в складних багатошарових структурах і сумішах полімерів. Деталі або плівки з ЕВА легко з'єднуються термічно, за допомогою радіочастотного, ультразвукового, лазерного та розчинникового зварювання, включаючи зварювання ЕВА з іншими полімерними матеріалами. Готові деталі з ЕВА легко стерилізуються оксидом етилену та гамма-опроміненням. У фармацевтичній промисловості ЕВА найчастіше переробляється методом екструзії гарячим розплавом (НМЕ), хоча для обробки ЕВА також можуть використовуватися методи лиття під тиском, лиття в розчинниках, занурення, розпилення, мікроекструзії, коацервації та спікання. За останнє десятиліття НМЕ стрімко розвивався у фармацевтичній галузі завдяки унікальному набору переваг над традиційними методами виробництва фармацевтичних препаратів. НМЕ - це безперервний виробничий процес, що поєднує декілька технологічних етапів (розплавлення, змішування, змішування та формування) в єдиний процес, що забезпечує стабільну якість продукції при високій пропускній здатності. Комерційно доступні онлайн або вбудовані аналітичні технології процесу, що дозволяють здійснювати заходи контролю якості в режимі реального часу. НМЕ ЕВА не містить розчинників і пропонує широку універсальність і сумісність з великою кількістю полімерних

допоміжних речовин, лікарських форм і застосувань. Безперервне виробництво повністю відповідає існуючим нормам контролю якості та підтримується FDA [22].

Поєднання багатьох характеристик робить ЕВА унікально придатним для процесу НМЕ. Розгалуження довгого ланцюга разом з широким молекулярно-масовим розподілом призводять до вираженого розрідження розплавленого ЕВА при зсуві, що робить ЕВА легкою для екструзії допоміжною речовиною з відмінними властивостями змішування розплаву. Низька температура плавлення, "внутрішній" пластифікатор і широкий діапазон полярності надають розробникам рецептур значні ступені свободи в технологічному просторі НМЕ. ЕВА дозволяє використовувати низькі температури екструзії для термочутливих АФІ, забезпечує відмінну сумісність з широким спектром лікарських засобів, легко переробляється без додавання низькомолекулярних пластифікаторів і демонструє відмінні характеристики поглинання наповнювача, наприклад, в патентній літературі описані коефіцієнти наповнення до 75 мас. % АФІ в шарі резервуара імплантату з ЕВА. Гідрофобні сегменти етиленового ланцюга ЕВА разом з еластичними перегрупуваннями полімерних ланцюгів, які відбуваються після вивільнення великої кількості лікарського засобу з полімерної матриці, забезпечують надійні характеристики довготривалого вивільнення при застосуванні імплантатів для постійної доставки лікарських засобів. Завдяки вуглець-вуглецевій основі ЕВА демонструє відмінну стійкість до термічної деградації в порівнянні з іншими полімерними наповнювачами. Створили плівки ЕВА з лікарськими речовинами і показали, що стабільність препарату залишається незмінною як фізично, так і хімічно. Завдяки гідрофобній природі, ЕВА демонструє дуже низьке поглинання вологи, так що сушка матеріалу ЕВА перед екструзією не потрібна, на відміну від полімерів, таких як полієфіри і поліуретани, де волога сприяє деградації ланцюга під час процесу екструзії. Як і інші термопласти, ЕВА не потребує хімічного затвердіння в процесі виробництва, що дозволяє уникнути потенційних

хімічних реакцій між допоміжною речовиною та лікарським засобом, які можуть виникнути в силіконах [23].

Опублікована низка досліджень щодо механізмів та впливу вмісту ВА та інших факторів на вивільнення речовин з ЕВА. До них відносяться вивільнення преднізолону, вивільнення 5-фторурацилу, абсорбція/десорбція аніліну, кореляція коефіцієнтів розподілу полімеру і лікарської речовини з розчинністю лікарської речовини в полімері, дифузія заміщених бензойних кислот, вплив концентрації етанолу на дифузію бензокаїну, ефекти перенасичення і кристалізації лікарської речовини, прогнозування та оптимізація швидкості вивільнення естрадіолу, використання надкритичного просочення розчинником. Змішування в розплаві різних полімерних і низькомолекулярних допоміжних речовин або добавок в процесі НМЕ є добре відомим способом адаптації профілів вивільнення АФІ. На сьогоднішній день він найчастіше використовується в таблетованих лікарських формах для перорального застосування. ЕВА демонструє хорошу сумісність з широким спектром доступних допоміжних речовин і добавок, що робить його відмінним матеріалом для розробки полімерних сумішей для оптимізації властивостей вивільнення специфічних АФІ як в імплантатах для постійної доставки ліків, так і в пероральних лікарських засобах. При розробці фармацевтичної рецептури процес масштабування від лабораторної стадії до комерційного масштабу може вимагати особливої уваги. Процес масштабування рецептури НМЕ на основі ЕВА був поглиблено вивчений з використанням загальних онлайн та офлайн аналітичних інструментів. Також було ретельно досліджено вплив умов обробки та термічної обробки під час екструзії на профіль вивільнення пристрою з пролонгованим вивільненням ЕВА. Дослідження показало, що температурно-залежне вивільнення лікарського засобу з міцного імплантату ЕВА слідує залежністю Арреніуса між константами вивільнення нульового порядку. Це вказує на те, що протоколи тестування прискореного вивільнення при високій температурі

можуть бути використані для скорочення часу розробки довготривалих пристроїв доставки ліків на основі матриці ЕВА [24].

На сьогоднішній день скринінг відповідних допоміжних речовин та адаптація вивільнення лікарських засобів з полімерних матриць здебільшого досягається за допомогою обширних досліджень в лабораторії. Такий емпіричний підхід до розробки ДДС є ресурсомістким і тривалим. Теоретичне моделювання та прогнозування профілів вивільнення АФІ має потенціал для значного скорочення зусиль з розробки, особливо на етапі раннього скринінгу та відбору допоміжних речовин. Механізми вивільнення широкого спектру допоміжних речовин були досліджені, і теоретичні моделі для опису вивільнення АФІ добре відомі. Для міцних, термопластичних матеріалів, таких як ЕВА, дифузія розчиненої речовини пропонується в якості основної рушійної сили для вивільнення АФІ як в матричних, так і в системах резервуарного типу. У резервуарній системі АФІ завантажується в основну частину пристрою, а швидкість вивільнення контролюється інертним шаром мембрани [25].

Така конфігурація є перевагою, оскільки дозволяє легко досягти швидкості вивільнення нульового порядку, на відміну від матричної системи, в якій відсутній шар мембрани, що контролює швидкість вивільнення. На сьогоднішній день найбільш довговічними ДДС є пристрої резервуарного типу. У шарі ядра АФІ зазвичай присутня або в кристалічному, дисперсному стані, або молекулярно розчинена в матриці. В обох випадках передбачається, що швидкість вивільнення визначається в основному розчинністю АФІ та дифузією АФІ. [26]

Відповідно до цього підходу швидкість вивільнення тамоксифену була успішно спрогнозована з матричної системи ЕВА. Розчинність АФІ розраховували на основі параметрів розчинності за Хансеном. Фактична розчинність і швидкість дифузії різних АФІ в ЕВА вимірювалися в дифузійних комірках Франца. Дослідження наочно продемонструвало, що ця спрощена модель дозволяє прогнозувати швидкість вивільнення з високою

точністю У більш ранньому дослідженні van Laarhoven вивчав одночасне вивільнення етоногестрелу та етинілестрадіолу з резервуарної системи, що складається з двох окремих шарів ЕВА, сформованих в коаксіальне волокно. Порівняння прогнозованого вивільнення етоногестрелу з експериментальними даними виявило лише напівкількісну залежність. Відмінності в полімерних структурах плівки ЕВА, що використовувалася в експериментах з коміркою Франца, та екструдованих коаксіальних волокон, що використовувалися в дослідженні вивільнення, були припущені як основна причина відхилень, що спостерігалися [27].

Додатково було виявлено, що обидва АФІ утворюють евтектику, так що розчинність і дифузія етоногестрелу демонстрували залежність від концентрації етинілестрадіолу. Оскільки застосована модель базується на дифузії та розчинності одного АФІ і нехтує вторинними ефектами вищого порядку, розбіжності, виявлені для одночасного вивільнення етоногестрелу та етинілестрадіолу, не є несподіваними, в той час як модель дуже добре працює для прогнозування вивільнення тамоксифену з матричної системи ЕВА. Таким чином, у розпорядженні дослідників є інструменти для надання ефективної підтримки при роботі над інноваційними розробками ДПС, особливо на ранній стадії скринінгу [28].

Доцільність створення лікарських препаратів пролонгованої дії вже давно є метою фармацевтичної промисловості. Системи пролонгованого вивільнення вирішують багато проблем, пов'язаних з традиційними системами доставки лікарських засобів, наприклад, таблетками. Наприклад, у звичайних системах доставки лікарських засобів прийом препарату здійснюється часто, що призводить до високої варіабельності рівнів циркулюючого лікарського засобу протягом курсу лікування. Концентрація лікарського засобу підвищується до терапевтичних концентрацій після введення, але в деяких випадках концентрація підвищується вище мінімального терапевтичного рівня, досягаючи токсичного порогу. Через відносно короткий проміжок часу концентрація препарату знижується

шляхом метаболізму або виведення до рівнів, які більше не є терапевтичними. Для того, щоб досягти постійних рівнів лікарських засобів та уникнути неефективності піків та спадів концентрації лікарського засобу, лікарські засоби повинні вивільнятися із системи доставки зі швидкістю, яка не змінюється з часом (так зване вивільнення з нульовим порядком) [29].

Переважно, початкова доза лікарського засобу є терапевтичною дозою, яка підтримується системою доставки. Прикладами сучасної системи постійної доставки лікарського засобу є системи резервуарів, які складаються з трубок, волокон, ламінатів або мікросфер. У цих системах резервуар для лікарського засобу покритий мембраною, що контролює швидкість. Дифузія лікарської речовини через мембрану обмежується швидкістю і є постійною (нульового порядку) до тих пір, поки проникність мембрани не змінюється. У матричних системах лікарські речовини диспергуються через матрицю і вивільняються в міру розчинення і дифузії через матрицю. Спочатку лікарський засіб вивільняється із зовнішньої поверхні матриці, цей шар стає виснаженим, і лікарський засіб, який вивільняється з подальшої частини серцевини пристрою, повинен потім дифундувати через виснажену матрицю. Кінцевим результатом є те, що швидкість вивільнення сповільнюється і, таким чином, дуже важко підтримувати постійне і послідовне вивільнення. Інші типи пристроїв - це полімерні пристрої, які містять полімерний матеріал, проникний для проходження лікарського засобу. Хоча існує можливість вибору серед великої кількості полімерних матеріалів, на практиці було показано, що лише невелика кількість полімерів задовільно функціонує в якості зовнішнього шару резервуара, що визначає вивільнення [30].

1.6 Етиленвінілацетат, як новий лікарський носій для 3D-друкованих медичних пристроїв доставки ліків

Понад півстоліття імплантовані системи доставки лікарських засобів (ДДЛЗ), такі як внутрішньоматкові системи (ВМС), інтравагінальні кільця

(ВМК) та підшкірні стрижні (ПС), вивчалися для контрацепції та інших цілей. Ці системи виготовлялися, як правило, добре відомими методами, такими як екструзія, лиття під тиском, компресійне лиття, сублімаційне сушіння та лиття з розчинників або їх комбінацією. На сьогоднішній день не було жодних повідомлень в галузі нових методів виробництва для ВСС, ІВР та СР. 3D-друк, який використовує процес FDM, може запропонувати новий спосіб виготовлення DDS. FDM широко використовується в біомедичній галузі для виготовлення каркасів різної пористості. Ця технологія була винайдена компанією Stratasys і заснована на процесі екструзії. Друк починається із завантаження вихідного матеріалу роликками, через нагрівальний блок (зріджувач). Розплавлений матеріал видавлюється через сопло для формування 3D-структури пошарово. Властивості роликів системи подачі і зріджувача в принтері оптимізовані для кожного матеріалу або їх асортименту. Тому можливість використання матеріалу, відмінного від вихідного полімеру сировини, обмежена. Основний полімерний матеріал, що використовується в процесі FDM, повинен володіти унікальними властивостями [31].

Він повинен бути термопластичним, що дозволяє формувати його в нитку з певними розмірами (найчастіше 1,75-3 мм в діаметрі) перед друком. Першим вихідним матеріалом, що використовувався в процесі FDM™, був акрилонітрил-бутадієн-стирол (ABS) (Stratasys, 2015). Іншими використовуваними сировинними матеріалами є полікарбонат (PC), полієфіримідна (PEI) смола, поліфенілсульфон (PPSF), поліаміди (Nylon), ударостійкий полістирол (HIPS), поліетилен високої щільності (HDPE), поліметилметакрилат (PMMA) і полі(ε-капролактон) (PCL). У фармацевтичній галузі для друку прототипів з лікарськими речовинами використовували полівініловий спирт (PVA) та полімолочну кислоту (PLA). Перший полімер був застосований для виготовлення лікарських таблеток з різними профілями вивільнення. Там комерційно доступна нитка ПВА була завантажена модельним лікарським засобом шляхом набухання полімеру в

рідині, що містить лікарський засіб. PLA був використаний для приготування медичних виробів з антибіоплівковими властивостями з лікарських ниток, вироблених HME [32].

EBA є одним з найбільш часто використовуваних полімерів, що не розкладаються, разом з полідиметилсилоксаном (PDMS) в імплантованих пристроях з контрольованим вивільненням. EBA - це біосумісний, нерозчинний і нетоксичний термопластичний сополімер етилену і вінілацетату (VA), який має схвалення FDA. Вміст VA в сополімері EBA може становити від 0 до 40%. Залежно від частки VA, властивості сополімерів відрізняються. Більш високий вміст VA призводить до збільшення полярності, адгезії, ударостійкості, гнучкості та сумісності EBA з іншими полімерами. Крім того, більш високий вміст VA є причиною зниження кристалічності, жорсткості, розм'якшення і температури плавлення сополімеру. Одним з перших продуктів на основі EBA, доступних на ринку, стала внутрішньоматкова спіраль Progestasert®. T-подібний корпус з EBA містив резервуар мікрокристалічного прогестерону, диспергованого в силіконовій рідині [33].

Ринкове виробництво Прогестасерту® було припинено у 2001 році. Іншим гарним прикладом пристрою на основі EBA, який доступний на ринку, є контрацептивний засіб IVR Nuvaring®, в якому активні фармацевтичні інгредієнти (АФІ) (етоногестрел та етинілестрадіол) гомогенно розподілені всередині основного полімеру, який, у свою чергу, вкритий безнаркотичною плівкою з EBA, що обмежує швидкість вивільнення. Крім того, EBA був використаний у виробництві контрацептиву, що імплантується, SR Implanon з профілем доставки, який вивільняє етоногестрел протягом 3 років. Основною метою цієї роботи було дослідити поведінку нових вихідних матеріалів, а саме різних марок сополімеру EBA, при виготовленні імплантованих ВМС та ВМК з ниток ГМЕ за допомогою 3D-принтера, що використовує технологію FDM. Виготовлені на замовлення 3D-друковані прототипи були виготовлені з

суміші двох інгредієнтів, а саме найбільш підходящого сорту ЕВА і модельного препарату, які були гомогенно розподілені по всьому Т-подібному тілу ВМС. Додаткова мембрана з ЕВА, що обмежує швидкість вивільнення, не була надрукована поверх Т-подібної основи. Морфологічні, твердотільні та властивості вивільнення лікарського засобу ниток ГМЕ та 3D прототипів пристроїв були вивчені з особливим акцентом на вплив навантаження лікарським засобом та використовуваних параметрів друку. Ретельно обговорюються критичні фактори процесу [34].

Вивільнення лікарського засобу з ниток ГМЕ та 3D-друкованих прототипів. Обидва зразки були віком 1 тиждень на момент початку аналізу. Нитка з 5% завантаженням препарату вивільнила препарат швидше, ніж нитка з 15% завантаженням ніж нитка з 15%-ним вмістом препарату. Це узгоджується з попередніми результатами з сополімером ЕВА з 18% вмістом ВА, що містить етоногестрел та циклоспорину в якості модельних препаратів. Повідомлялося, що швидкість вивільнення з ЕВА є комбінацією різних факторів, таких як кристалічність лікарського засобу, кристалічність полімеру, завантаження лікарського засобу та температура екструзії [35].

Крім того, розчинність лікарського засобу в середовищі вивільнення відіграє важливу роль, що, в свою чергу, впливає на швидкість вивільнення лікарського засобу з полімеру. Наприклад, швидкість вивільнення кристалічного вільно розчинного у воді препарату з ЕВА з вмістом 40% ВА була швидшою з апаратів з більшим завантаженням препарату. Вивільнення препарату з 3D-друкованих прототипів СР та ВМС, що містять 5% індометацину, було швидшим, ніж вивільнення препарату з аналогів, що містять 15% індометацину. Обидва зразки демонстрували сплеск вивільнення лікарського засобу протягом перших днів, що супроводжувалося повільною дифузією від внутрішньої до з внутрішньої до зовнішньої частини матриці. Відомо, що швидкість вивільнення лікарського засобу з полімеру ЕВА прямо пропорційна кількості аморфного та/або розчиненої в ньому АФІ [36].

Таким чином, швидкість вивільнення швидкість вивільнення лікарського засобу з прототипів була вищою, ніж для екструдованих ниток, оскільки лікарський засіб був присутній принаймні частково в аморфному та, можливо, розчиненому (перенасиченому) стані в 3D-друкованих структурах відповідно до твердофазного аналізу та візуального огляду. Швидкість вивільнення з СР була дещо вищою, ніж з відповідного ІУС, що можна пояснити різною геометрією прототипів. Середній діаметр прототипу ВМС був дещо більшим, а конструкція була складнішою, ніж у випадку з СР. Механізм вивільнення лікарського засобу. Дані щодо вивільнення лікарського засобу *in vitro* для зразків ЕВА були підібрані за допомогою нульового порядку, першого порядку, Хігучі та нульового порядку, першого порядку, моделями Хігучі та Корсмейєра-Пеппаса. Коефіцієнт кореляції (R^2) для всіх моделей та значення n для моделі Корсмейєра-Пеппаса Показано, що для 3D-друкованих зразків найкраще відповідає модель Корсмейєра-Пеппаса, значення R^2 для всіх зразків склали $0,94$. У моделі Корсмейєра-Пеппаса значення n характеризує механізм вивільнення препарату з системи. Для випадку циліндра значення n $0,45 \leq$ відповідає фікському механізму дифузії, тоді як $0,45 \leq n = 0,89$ відноситься до нефікського транспортування. Для всіх 3D-друкованих зразків значення n становило $\leq 0,45$, за винятком надрукованого на 3D-принтері 15% лікарського засобу SR, яке становило $0,5113$. Той факт, що всі прототипи мають шарувату структуру і ВМС не є циліндром, може мати відображення на варіаціях кінетики вивільнення лікарського засобу. вивільнення препарату. Для екструдованих ниток найкраща відповідність була отримана за моделлю Хігучі, $R^2 \geq 0,9989$, що вказує на те, що дифузія препарату є переважаючим механізмом вивільнення з ниток є дифузія препарату. Здається, що препарат вивільняється скоріше з поверхні ниток, утворюючи пори на їх зовнішніх ділянках. Це узгоджується з результатами досліджень вивільнення *in vitro*, де лише 22% та 11% АФІ були вивільнилися з 5% та 15% навантажених лікарським засобом ниток, відповідно, протягом 30 днів [37].

1.7 Сополімери ЕВА

Перші сополімери етилену, включаючи ЕВА, були синтезовані і запатентовані в 1930-х роках в ІС1 у Великобританії в тих же лабораторіях, де був відкритий поліетилен. Спочатку для виробництва "модифікованого поліетилену" використовувалися лише низькі рівні вінілацетатного комомера. Наприкінці 1950-х років і до сьогоднішнього дня асортимент сополімерів ЕВА значно розширився, що відображає високу оцінку універсальності матеріалу. Сьогодні термін "сополімер ЕВА" охоплює різноманітне сімейство матеріалів, яке для цілей цієї статті буде в основному обмежуватися сополімерами, що містять близько 2-50% за вагою (мас.) вінілацетату. Дійсно, сополімери ЕВА використовуються в, можливо, найширшому спектрі застосувань будь-якого синтетичного полімерного матеріалу. Сополімер ЕВА може бути виготовлений в безперервних процесах сипучих, розчинних або емульсійних процесів. Емульсійний процес не буде розглядатися в цій статті, оскільки вміст вінілацетату в цьому сополімері перевищує 60%, і продукти частіше описуються як сополімери VA-E. Вони, як правило, продаються у вигляді емульсії або гумоподібних смол, призначених виключно для змішування з іншими смолами. Безперервна об'ємна полімеризація - це метод, який найбільш широко використовується для виробництва сополімерів ЕВА, що містять до 50% вінілацетату за вагою [38].

Співвідношення реакційної здатності використовуваних мономерів може впливати на однорідність вироблених кополімерів, особливо в трубчастому реакторі. У трубчастому реакторі на практиці важко подавати комомери протягом реакції по всій довжині реактора і змішувати їх. Реактор з безперервним перемішуванням і швидким наскрізним перемішуванням може виробляти однорідний кополімер завдяки стаціонарному співвідношенню комономерів в реакторі. На щастя, коефіцієнти реакційної здатності вінілацетату та етилену близькі до одиниці, що означає, що кополімери, які утворюються, є випадковими, і що склад

кополімеру не сильно змінюється в міру збільшення конверсії та споживання мономерів. Обидва мономері витрачаються з однаковою швидкістю, тому склад полімеру дорівнює складу мономерної сировини [39].

Це покращує однорідність ЕВА, що виробляється в трубчастих реакторах. Мономері і пероксидні ініціатори подаються в реактор під високим тиском (1000-3000 бар). Реакція полімеризації є сильно екзотермічною, і температуру необхідно контролювати в діапазоні 150-250°C для запобігання вибухонебезпечних розкладів. Для контролю реакції використовується зміна швидкості введення ініціатора, а також додавання агентів для перенесення ланцюга (зазвичай алканів, олефінів, кетонів або альдегідів). Оскільки вінілацетат також є ефективним агентом передачі ланцюга, потреба в агентах передачі ланцюга зменшується зі збільшенням вмісту вінілацетату. Дійсно, активність передачі ланцюга вінілацетату така, що максимальна молекулярна маса сополімеру ЕВА, яка може бути отримана шляхом об'ємної полімеризації, поступово обмежується зі збільшенням вмісту ВА. Метод полімеризації в розчині, менш поширений в комерційному відношенні, ніж безперервний процес об'ємної полімеризації, в основному використовується для виробництва сополімерів ЕВА, що містять 20-50% мас. вінілацетату. В принципі цей метод подібний до методів полімеризації в масі, оскільки він також є безперервним процесом, який включає стиснення мономеру, полімеризацію з використанням ініціатора вільних радикалів та відділення мономерів від кополімеру. Однак, він також вимагає додаткових процесів видалення та регенерації розчинника. Типовими розчинниками, які використовуються, є бензол, толуол, суміші третинного бутилового спирту з водою та складні ефіри, такі як метилацетат. Тиск і температура є нижчими, ніж для об'ємного процесу, і знаходяться в межах 200-700 бар і 30-150°C відповідно. За цих умов активність передачі ланцюга вінілацетату менш виражена, що дозволяє протікати полімеризації в набагато більшому ступені і виробляти значно більш високомолекулярні матеріали в діапазоні вінілацетату 30-5070 [40].

Три структурні характеристики сополімерів ЕВА в значній мірі визначають властивості будь-якого конкретного сорту сополімеру:

- 1) масова частка вінілацетату
- 2) молекулярна маса і розподіл
- 3) розгалуженість молекул

Вміст вінілацетату має два фундаментальних ефекти, які впливають на властивості сополімерів ЕВА. Перший ефект полягає в руйнуванні кристалічних областей, утворених поліетиленовими сегментами сополімеру. Поліетилен низької та середньої щільності, що виробляються за допомогою методу розливу під високим тиском, зазвичай мають ступінь кристалічності в діапазоні 40-65%, що вимірюється за допомогою рентгенівської дифракції та підтверджується диференціальною скануючою калориметрією. Цей показник поступово знижується при збільшенні вмісту ВА до тих пір, поки в певний момент між 40 і 50 мас. % ВА матеріал не стане повністю аморфним. Здатність змінювати ступінь кристалічності напівкристалічних сополімерів ЕВА має першорядне значення в контролі властивостей для конкретних кінцевих застосувань і в значній мірі відповідає за безпрецедентну універсальність цих продуктів [41].

Деякі з найбільш важливих властивостей, які частково контролюються ступенем кристалічності, перераховані в Таблиці I як функція збільшення вмісту вінілацетату (тобто зменшення кристалічності). Другий переважний вплив вмісту вінілацетату є результатом полярної природи ацетокси бічного ланцюга. Таким чином, зі збільшенням вмісту вінілацетату зростає і полярність сополімеру. Хоча, можливо, менш драматично і очевидно, ніж зниження кристалічності, це збільшення полярності також призводить до появи ряду цікавих і важливих властивостей, які знову ж таки, частково, відповідальні за широке розмаїття застосувань для сополімерів ЕВА. Деякі з цих властивостей наведені в таблиці II із зазначенням напрямку, в якому змінюється властивість при збільшенні вмісту ВА. Як і у всіх полімерів, середня молекулярна маса має великий вплив на властивості. Однак

молекулярна маса рідко вказується для комерційно доступних продуктів, які зазвичай використовуються в пластмасовій та гумовій промисловості. У міжнародній практиці прийнято вказувати індекс розплаву (MI), використовуючи стандарт ASTM D1238. % - це вимірювання в'язкості плунжерної екструзії, проведене за певних умов, значення якого обернено пропорційне молекулярній масі. Ці показники найчастіше наводяться як кількість грамів полімеру, що видавлюється з циліндра через матрицю заданих розмірів за десять хвилин при стандартних умовах температури і тиску. У випадку поліетилену низької щільності (LDPE) та ЕВА-полімерів тиск стандартизовано при власній вазі 2,26 кг та температурі 190°C. У таблиці III наведені дані, що показують взаємозв'язок між середньочисельною молекулярною масою, індексом міцності (MI) і в'язкістю. У випадку з молекулярною масою цифри є лише приблизними [42].

На сьогоднішній день MW і молекулярну масу та внесок (MWD) ЕВА найзручніше вимірювати за допомогою високотемпературної (145°C) хроматографії з виключенням розмірів (SEC) у розчинниках, таких як 1-2-4 трихлорбензол. Крім впливу на в'язкість сополімерів ЕВА, молекулярна маса також має великий вплив на інші властивості, хоча, знову ж таки, слід розуміти, що ефект незмінно модифікується впливом інших структурних особливостей. Найбільш важливі властивості, на які впливає збільшення молекулярної маси, і сенс, в якому ці властивості змінюються, проілюстровані в таблиці IV. Підвищення вмісту ВМС збільшує передачу ланцюга і може призвести до розширення ММД [43].

Як і у випадку з усіма полімерами, основним впливом розширення ММР на ЕВА є вплив на їх характеристики течії розплаву. Ця різниця в течії розплаву пояснюється тим, що довгі ланцюги в полімерах з широкою ММР мають тенденцію заплутуватися більше, ніж короткі ланцюги. В результаті ці довгі ланцюги приймають на себе непропорційно велику кількість деформаційних напружень і демонструють еластичну реакцію вище середнього рівня. Цей пружний відгук також затримується в'язким опором

менших молекул при однаковому вмісті ВА та МІ. Таким чином, широкі сополімери MWD EVA матимуть відносно високу в'язкість при дуже низькій напрузі зсуву, в той час як при високій напрузі зсуву потік буде значно легшим, ніж для вузьких сополімерів MWD EVA. Ця залежність між в'язкістю і напругою зсуву, обумовлена різницею в MWD, може мати певний вплив на вибір сополімеру EVA для конкретного процесу або застосування, але, загалом кажучи, ефект MWD невеликий [44].

1.8 Вплив наповнювачів на динамічні властивості вібропоглинаючих полімерних композиційних матеріалів на основі етиленвінілацетату

Вібрація часто призводить до небажаних наслідків, таких, як неприємний звук, динамічні напруження, які, своєю чергою, спричиняють втому та руйнування конструкції, знижують надійність і міцність. руйнування конструкції, знижують надійність і характеристики міцності. Найефективнішими матеріалами, що знижують вібрацію в конструкціях, є полімерні композиційні матеріали. Найвищі демпфувальні властивості в таких матеріалів проявляються за температур, за яких полімер, із якого складається композит, перебуває поблизу температури склування. В межах цієї температури в полімерів яскраво виражена дисипація механічної енергії в тепло через настання координованого руху молекулярних ланцюгів [45].

Ефективність полімерних композиційних матеріалів, що поглинають енергію коливань, порівняно з іншими типами композиційних матеріалів (керамічні, металеві тощо) зумовлена тим, що в полімерів спостерігається ширша перехідна область від високоеластичного стану до склоподібного, в якій спостерігаються максимальні механічні втрати. Цей інтервал температур визначає діапазон найефективнішого застосування вібропоглинаючих полімерних композиційних матеріалів [46].

Однак високомолекулярні сполуки проявляють ці властивості в недостатньо широкому діапазоні температур (20-30°C) поблизу їхньої температури склування. Тому полімери не використовуються в чистому вигляді для виробництва вібропоглинаючих композиційних матеріалів. Існує

кілька методів модифікування динамічних властивостей полімерів. Наприклад, одним із таких методів є додавання різних видів наповнювачів до полімерної матриці. На динамічні механічні властивості наповнених композитів сильний вплив має міжфазна взаємодія на межі "полімер - наповнювач". В результаті такої взаємодії утворюється фаза (граничний шар), що відрізняється за властивостями від полімерної матриці. За властивостями від полімерної матриці і сприяє підвищенню міцності композиту [47].

Виділяють два основні чинники, які можуть впливати на утворення міжфазної взаємодії: 1) хімічну реакцію між наповнювачем і матрицею, наприклад ковалентні зв'язки, які рідко утворюються спонтанно, але можуть бути створені за рахунок спеціальної обробки поверхні; 2) фізична взаємодія - водневі зв'язки і вторинні сили Ван-дерВаальса, що діють завжди між компонентами. Полімер і наповнювачі мають великі відмінності у фізичній і хімічній структурі. З урахуванням вищезазначених факторів можна зробити висновок, що одним з найважливіших параметрів, що впливають на процеси утворення міжфазного шару, є полярність полімеру і наповнювача. Таким чином, міжфазна взаємодія залежить як від полімеру, що використовується як матриця в дисперсно-наповнених композитах, так і від виду наповнювача. У вібропоглинаючих полімерних композиційних матеріалах наповнювачі вводять також з метою зміцнення і здешевлення композиту. Серед підсилювальних наповнювачів найпоширенішим є технічний вуглець, а серед здешевлювальних - крейда. Основна відмінність крейди від технічного вуглецю полягає в тому, що її поверхня більш полярна і гідратована [48].

Правильний вибір компонентів, у даному випадку наповнювачів, для розроблення композиційних матеріалів є найважливішим технічним етапом. Цей вибір впливає на властивості та вартість кінцевої продукції, а також на технологічний процес. У зв'язку з цим метою роботи є дослідження динамічних властивостей у широкому діапазоні температур (-70С до +20С) композитів на основі ЕВА при додаванні наповнювачів різної полярності

(крейда, технічний вуглець). Як наповнювачі було обрано крейду і технічний вуглець. Ступінь наповнення композиту суттєво впливає на процеси, що виникають на межі "полімер - наповнювач". межі "полімер - наповнювач". Зі зростанням об'ємної частки наповнювача (v) у композиті виникає нескінченний кластер із ланцюжків частинок наповнювача, які пов'язані між собою через плівкові шари матриці й утворюють каркас, що нагадує просторову мережу. Виходячи з вищесказаного, було прийнято такі об'ємні частки наповнювача: 30 % за об'ємом (малонаповнені композити), 40 % і 50 % за об'ємом (високонаповнені композити), де 40 % за об'ємом - максимальний ступінь наповнення етиленвінілацетату технічним вуглецем, 50 % за об'ємом - максимальний ступінь наповнення етиленвінілацетату крейдою. Полімерні суміші виготовляли за допомогою лабораторного змішувача періодичної дії з тангенціальними роторами. Спочатку перемішували полімер за температури 120С за числа обертів 44 об/хв протягом 20 хвилин. Далі полімер з'єднували з пластифікатором за аналогічних параметрів змішування і додавали наповнювач [49].

Отриману суміш потім розгортали на вальцях до отримання матеріалу у вигляді листів товщиною 2 мм. Крейда за своєю структурою належить до інертних наповнювачів. Додавання крейди вмістом 50 % за об'ємом призводить до значних зрушень температури склування. Таким чином, крейда за максимальної концентрації 50 % впливає на динамічні властивості полімерної суміші аналогічно впливу технічного вуглецю максимальною концентрацією 40 %. Етиленвінілацетат належить до полярних полімерів. У композиціях із полярними фрагментами ефект полярності має визначальний вплив на підсилювальні властивості крейди. Крейда належить до полярних наповнювачів, і, на нашу думку, така поведінка крейди може бути зумовлена виникненням великої кількості фізичних зв'язків між молекулами великої кількості фізичних зв'язків між молекулами наповнювача та полярними ацетатними групами етиленвінілацетату, що, своєю чергою, призводить до зростання системи "полімер - наповнювач" та підвищення в'язкості

композиту, спричиняючи значні зсуви температури склування та збільшення динамічного модуля пружності. Для порівняння було проведено додатковий аналіз впливу крейди на динамічні властивості неполярних полімерів. З точки зору теорії адсорбційної взаємодії на межі "полімер - наповнювач" виникає змочування, яке призводить до міжфазної адгезії. Міцність адгезійного зв'язку допускається приймати пропорційною оборотній роботі адгезії WAB, що необхідна для розділення двох фаз з утворенням нових поверхонь розділу [50].

Встановлено, що для розроблення вібропоглинаючих полімерних матеріалів на основі ЕВА, ефективних у широкому діапазоні температур, бажано використовувати в якості наповнювача крейду зі вмістом 50 % за об'ємом. Крім того, цей наповнювач істотно впливає на зміну динамічного модуля пружності. вплив на зміну динамічного модуля пружності та має низьку вартість порівняно з технічним вуглецем порівняно з технічним вуглецем. порівняно з технічним вуглецем [51].

Висновки

Виходячи з аналізу літературних даних розглянуто вплив хімічної природи, вмісту, та способу введення різних наповнювачів у ЕВА композиції. З аналізу моделей запропонованих для опису властивостей електропровідних композитних матеріалів видно, що з часом проходило їх ускладнення. У таких композитів найбільш сильно виражена адгезійна взаємодія між наповнювачем і полімером. Вдалося виявити три основні чинники, що визначають властивості даних композицій – параметри компонентів, їх взаємний розподіл в об'ємі та контактний опір

В якості полімерної матриці обрано етиленвінілацетат, а в якості струмопровідного наповнювача використали сажу та графіт.

2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкт дослідження

Етиленвінілацетат

Етиленвінілацетат ЕВА - поліолефін, який отримують у результаті сополімеризації етилену і мономера вінілацетату. Етиленвінілацетат легкий і пружний матеріал, що має хороші амортизаційні властивості, перевершує поліетилен за прозорістю та еластичністю за низьких температур, має підвищену адгезію до різних матеріалів. ЕВА застосовують при виробництві плівки, листів, шлангів, кабельної оболонки, для лиття взуття та іграшок.

Етиленвінілацетат легкий і пружний матеріал, що має амортизаційними властивостями. Значною мірою перевершує поліетилен за прозорістю та еластичністю за низьких температур, має підвищену адгезію. Важливі переваги матеріалу ЕВА - легкість, еластичність і пружність. У місцях постійної деформації, зберігаються властивості - відсутні тріщини і розриви. Сфера застосування матеріалу широка.

Етиленвінілацетат широко застосовується в медицині, будівництві, виробництві та інших сферах діяльності. Також широке застосування ЕВА знайшов у приготуванні компаундів з іншими полімерами, наприклад, каучуком, ПВХ або поліетиленом, а також сумішей з наповнювачами і добавками.

Матеріал ЕВА - композиційний полімерний матеріал (спінений етиленвінілацетат). Він є легким і гігієнічним матеріалом, що знайшов широке застосування в різних сферах життя.

Етиленвінілацетат - належить до поліолефінів, який отримують шляхом сополімеризації етилену і мономера вінілацетату. Етиленвінілацетат легкий і пружний, має хороші амортизаційні властивості. Значною мірою перевершує поліетилен за прозорістю. мірою перевершує поліетилен за прозорістю та еластичністю за низьких температур, має підвищену адгезію. У табл. 1 наведено коротку характеристика ЕВА.

Коротка характеристика Матеріалу ЕВА

Хімічна назва	Етиленвінілацетат
Інша назва	Сополімер етилену та вінілацетату
Скорочення за DIN7728	ЕВА
Хімічна стійкість	до розчинників, олії
Щільність матеріалу	0,931 г/см ³
Температура плавлення	80-90 °С
Температура роботи	від -80 °С до +55 °С
Гігієнічність стійкий	до впливу бактерій
Діелектричність	діелектричний
Стійкість до стирання	висока зносостійкість
Легкість матеріалу	в 4 рази легше, ніж ПВХ
Пружність	хороша амортизація і гнучкість
Ізоляційність	повітро- і водонепроникний
Стійкість до випромінювання	ультрафіолетового випромінювання
Вібро-шумоізоляція	знижує рівень вібрації, шуму
Теплопровідність	0,35 Вт/К м
Питомий опір	>1014 Ом*м
Колір	прозорий

Головна перевага матеріалу ЕВА - його легкість. Він значно легший, ніж гума або ПВХ. Матеріал ЕВА має пористу структуру, тобто складається з мікроскопічних бульбашок повітря. Саме це дозволяє ЕВА досягати непоганих результатів теплоізоляції матеріалу. Крім того матеріал ЕВА має високу зносостійкість. У місцях постійної деформації матеріал зберігає всі свої властивості - не тріскається і не руйнується. Існують такі способи переробки матеріалу ЕВА: Екструзія (плівки, листи, шланги, кабельна оболонка); лиття під тиском (підшва, іграшки, ізомати); виробництво термоклеїв [52].

Застосування матеріалу ЕВА

Застосування	Марка	Вміст вінілацетату (%)	Властивості
пінопласт, пінобетон, взуттєва підощва, буйки, напівпровідникові захисні елементи	VS 440	15,0	Хороші хімічні, фізико-механічні властивості
	VS 430	19,0	
	VS 420	21,5	
	VS 410	26,0	
Кабельні між'єднання, напівпровідникові захисні елементи	VC 500	28,0	Хороші, хімічні фізико-механічні, електротехнічні та адгезійні властивості
	VC 590	28,0	
	VC 640	15,0	
	VC 700	33,0	
	VC 710	33,0	
Термоплавкі клеї	VA 600	28,0	Хороші адгезійні
	VA 800	28,0	
	VA 810	33,0	властивості
	VA 900	28,0	
	VA 910	28,0	
Екструзійні покриття	VL 740	15,0	-
Герметики	VE 700	28,0	Прозорість

Відсоткове співвідношення вінілацетату визначає механічні властивості сополімеру, а також його тип (еластомер або термопласт). Найчастіше використовують ЕВА з 10-50% вмістом вінілацетату. При 100 % вінілацетату отримуємо матеріал полівінілацетат (PVAC). За високого вмісту вінілу етиленвінілацетат має значну стійкість до олій, розчинників, озону та високої температури. Сополімери з більш низьким вмістом ацетату мають властивості, ближчі до властивостей поліетилену низької щільності. Крім

усього іншого властивості сополімерів етиленвінілацетату залежать від утворення бічних ланцюжків і молекулярної маси. Підвищення вмісту VA (вінілацетату) спричиняє збільшення адгезії, еластичності, прозорості, густини, водночас відбувається зменшення руйнівної напруги під час розтягування, теплостійкості, твердості, кристалічності. Стійкість етиленвінілацетату до мастил, розчинників, озону і високої температури, крім усього іншого, досягається і завдяки високому вмісту вінілу. Застосування матеріалу залежно від марки і відсоткового вмісту вінілацетату представлено в табл. 2. Одним з найбільш затребуваних застосувань сополімерів ЕВА є виготовлення на основі етиленвінілацетату термоклеїв (вміст VA: 19-40%) для поліграфічної, меблевої та інших промислових галузей. Сополімер ЕВА застосовується і для виготовлення компаундів з іншими полімерами, наприклад, каучуком, ПВХ або поліетиленом, та інших сумішей, що містять наповнювачі та добавки. Цей матеріал у вигляді водної дисперсії широко застосовується як плівкоутворювач у водно-дисперсійних фарбах. Висушена водна дисперсія етиленвінілацетату застосовується при виробництві сухих будівельних сумішей. Крім того, сфера застосування матеріалу ЕВА широка. Матеріал широко застосовується: під час виготовлення ортопедичного взуття; у стоматології, під час виготовлення індивідуальних сполучних позиціонерів, шин, і незнімних протезів із м'якою основою. З його допомогою можна коригувати прикус. у спортивній медицині, під час виробництва шин-протекторів, бандажів на лікті та коліна, фіксаторів з еластичним покриттям з етилвінілацетату; під час виготовлення мундштуків для дайверів та ортопедичних спинок ранців для школярів. Таким чином, матеріал ЕВА, як композиційний полімерний матеріал, є вагомим конкурентом у різних сферах його застосування. Водночас сфера застосування матеріалу - безмежна, завдяки його характеристикам, властивостям і здатності їхньої трансформації за тих чи інших умов [53].

Технічний вуглець

Вимірюється за допомогою електронної мікроскопії і є фундаментальною властивістю, яка має значний вплив на властивості гуми, а також на властивості кольору для спеціальних видів сажі.

Для спеціальної сажі менший діаметр частинок призводить до збільшення площі поверхні і міцності фарбування. Висока площа поверхні зазвичай асоціюється з більшою струменевістю, вищою провідністю, поліпшеною атмосферостійкістю і вищою в'язкістю, але вимагає підвищеної енергії диспергування.

Для гуми більш дрібні частинки призводять до збільшення армування, підвищення стійкості до стирання і поліпшення міцності на розрив. Однак для диспергування більш дрібних частинок потрібен більший час і енергія перемішування. Типові розміри частинок варіюються від приблизно 8 нанометрів до 100 нанометрів для пічної сажі. Площа поверхні використовується в промисловості як показник рівня тонкості сажі і, отже, розміру частинок.

Це міра тривимірного злиття частинок сажі з утворенням агрегатів, які можуть містити велику кількість частинок. Форма і ступінь розгалуженості агрегатів називається структурою.

Високоструктуровані сажі забезпечують більш високу в'язкість, більшу електропровідність і легше диспергування для спеціальних саж. Міри агрегатної структури можуть бути отримані з розподілу форми в результаті ЕМ-аналізу, аналізу поглинання масла (ОАН) або аналізу об'єму порожнеч.

Рівень структури сажі в кінцевому рахунку визначає її вплив на кілька важливих властивостей гуми. Збільшення структури сажі підвищує модуль пружності, твердість, електропровідність і покращує дисперсність сажі, але збільшує в'язкість суміші.

Це фундаментальна властивість технічного вуглецю, яку можна контролювати в процесі виробництва. Вона може впливати на вимірювання

площі поверхні, забезпечуючи загальну площу поверхні (NSA) більшу, ніж зовнішнє значення (STSA).

Струмопровідні спеціальні сажі, як правило, мають високий ступінь пористості, в той час як збільшення пористості також дозволяє гумозмішувачам збільшувати завантаження сажі при збереженні питомої ваги гумової суміші. Це призводить до збільшення модуля пружності і електропровідності суміші при фіксованому навантаженні.

Це функція виробничого процесу і теплової історії технічного вуглецю і, як правило, відноситься до кисневмісних груп, присутніх на поверхні технічного вуглецю [54].

Для спеціальних видів технічного вуглецю окислені поверхні покращують змочування пігменту, дисперсію, реологію та загальні експлуатаційні характеристики в окремих системах. В інших випадках окислення збільшує електричний опір і робить сажу більш гідрофільною. Ступінь поверхневого окислення вимірюється шляхом визначення кількості "летючого" компонента на сажі. Високий рівень летючих компонентів пов'язаний з низьким рівнем рН.

Хоча важко виміряти безпосередньо для гуми, поверхнева хімія проявляється через її вплив на такі властивості гуми, як стійкість до стирання, міцність на розрив, гістерезис і модуль пружності. Вплив поверхневої активності на характеристики вулканізації буде сильно залежати від використовуваної системи вулканізації.

Це важливо при підборі сажі до обладнання, за допомогою якого вона буде диспергуватися. Фізична форма (кульки або порошок) може впливати на характеристики обробки і змішування.

Кінцевий ступінь дисперсності також залежить від процедур змішування і використовуваного обладнання. Порошкоподібні сажі рекомендується використовувати в диспергаторах з низьким зсувом і на тривалкових млинах. Бісерна сажа рекомендується для дробострумних млинів, кульових млинів та іншого високоенергетичного обладнання. Бісерна

сажа забезпечує більш низьке запилення, можливість обробки сипучих матеріалів і більш високу насипну щільність, в той час як порошкоподібна сажа забезпечує поліпшену дисперсність [55].

Технічний вуглець - це матеріал, що утворюється в результаті неповного згоряння вугілля і кам'яновугільної смоли, рослинної сировини або нафтопродуктів, включаючи мазут, рідку смолу каталітичного крекінгу і крекінг етилену. Технічний вуглець - це форма паракристалічного вуглецю, яка має високе відношення площі поверхні до об'єму, хоча і нижче, ніж у активованого вугілля. Вона відрізняється від сажі значно вищим відношенням площі поверхні до об'єму і значно нижчим (незначним і не біологічно доступним) вмістом поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАУ). Однак, сажа широко використовується як модельна сполука дизельної сажі для експериментів з окислення дизельного палива. Технічний вуглець використовується як барвник і зміцнюючий наповнювач в шинах та інших гумових виробках; пігмент і зносостійка добавка в пластмасах, фарбах і чорнильному пігменті. В ЄС використовується як харчовий барвник при виробництві з рослинної сировини [56].

Найбільш поширеним застосуванням (70%) технічного вуглецю є використання в якості пігменту та армуючої фази в автомобільних шинах. Технічний вуглець також допомагає відводити тепло від протектора і зони брекера шини, зменшуючи термічні пошкодження і збільшуючи термін служби шини. Близько 20% світового виробництва йде на ремені, шланги та інші гумотехнічні вироби, не пов'язані з шинами. Залишок в основному використовується в якості пігменту в чорнилах, покриттях і пластмасах.[40]

Технічний вуглець додають до поліпропілену, оскільки він поглинає ультрафіолетове випромінювання, яке в іншому випадку призводить до деградації матеріалу. Частинки сажі також використовуються в деяких поглинаючих радіолокаційних матеріалах, в тонерах для ксероксів і лазерних принтерів, а також в інших чорнилах і фарбах. Висока тонуюча здатність і стабільність сажі також забезпечили її використання у фарбуванні смол і

плівок. Технічний вуглець використовується в різних галузях електроніки. Як хороший провідник електрики, технічний вуглець використовується як наповнювач у пластмасах, еластомерах, плівках, клеях і фарбах. Він використовується як антистатична добавка в автомобільних паливних кришках і трубах.

Таблиця 3

Технічні характеристики технічного вуглецю

Параметр	Значення
Рівень рН	2-5
Колор-індекс	Р.Вк. 7
Питома поверхня	м ² /г 76-85
Адсорбція	см ³ /100г 95-109

Графіт - темно-сіра, непрозора, дрібнокристалічна речовина, на дотик жирна. Він добре проводить електрику і тепло, дуже м'який. Графіт отримують у великих кількостях шляхом штучного нагрівання коксу або антрациту в спеціальній електричній печі при температурі близько 3000 °С і під підвищеним тиском, без доступу повітря. Графіт широко використовується у виробництві електродів і змішується з глиною для виготовлення вогнетривких тиглів. При створенні струмопровідних композиційних матеріалів графіт використовується для змішування полімерних сумішей і для поверхневої обробки полімерних плівок або листів [57].

2.2 Методи дослідження

Одержання композиційного матеріалу

З метою вивчення полімерної композиції від вмісту та природи с наповнювача, для одержання різних полімерних композицій використовували ЕВА якості матриці, в наповнювача графіт та сажі, при цьому змінювався вміст ЕВА та наповнювачів, що представлений в табл.4

Таблиця 4

Рецептурний склад композицій

№ п/п	Вміст, % об.		
	ЕВА	Графіт	Сажа
1	95	5	-
2	85	15	-
3	70	30	-
4	70	-	30
5	85	-	15
6	95	-	5

З одержаних композицій на основі ЕВА в лабораторних умовах нами було одержано плівки за методом «гарячого пресування». Для виготовлення композиції ЕВА змішували із сажею та зважували за допомогою аналітичних ваг у певній кількості. Після ретельного перемішування композиції, що здійснювалось на лабораторному змішувачі зображеному на рис. 1 суміш поміщали у прес-форму, на поверхні якої знаходились фторопластові пластини (для запобігання прилипання матеріалу до металевої поверхні).

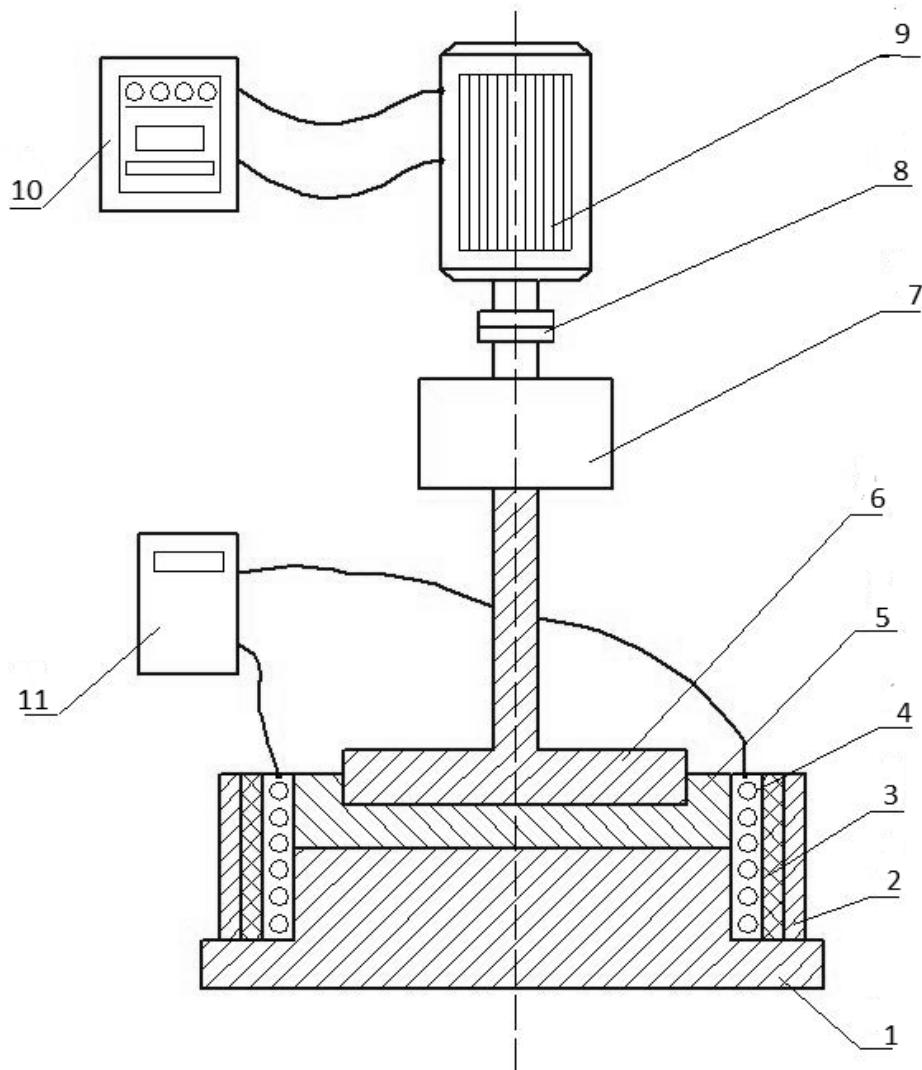


Рис. 1. Лабораторний змішувач типу «диск у диску»

1 – п'ятка; 2 – корпус; 3 – теплоізоляція; 4 – омичний обігрівач; 5 – камера змішування; 6 – диск для змішування; 7 – редуктор приводу диску; 8 – муфта; 9 – електродвигун; 10 – пристрій для регулювання частоти обертання двигуна; 11 – пристрій для управління температурою нагрівача.

Прес-форму ставили для нагріву у термошафу ($t=185-190^{\circ}\text{C}$) на 10 хвилин для кожної композиції. Після чого зразки композицій пресувалися при тиску 25 МПа за допомогою лабораторного пресу зображеного на рис. 2.

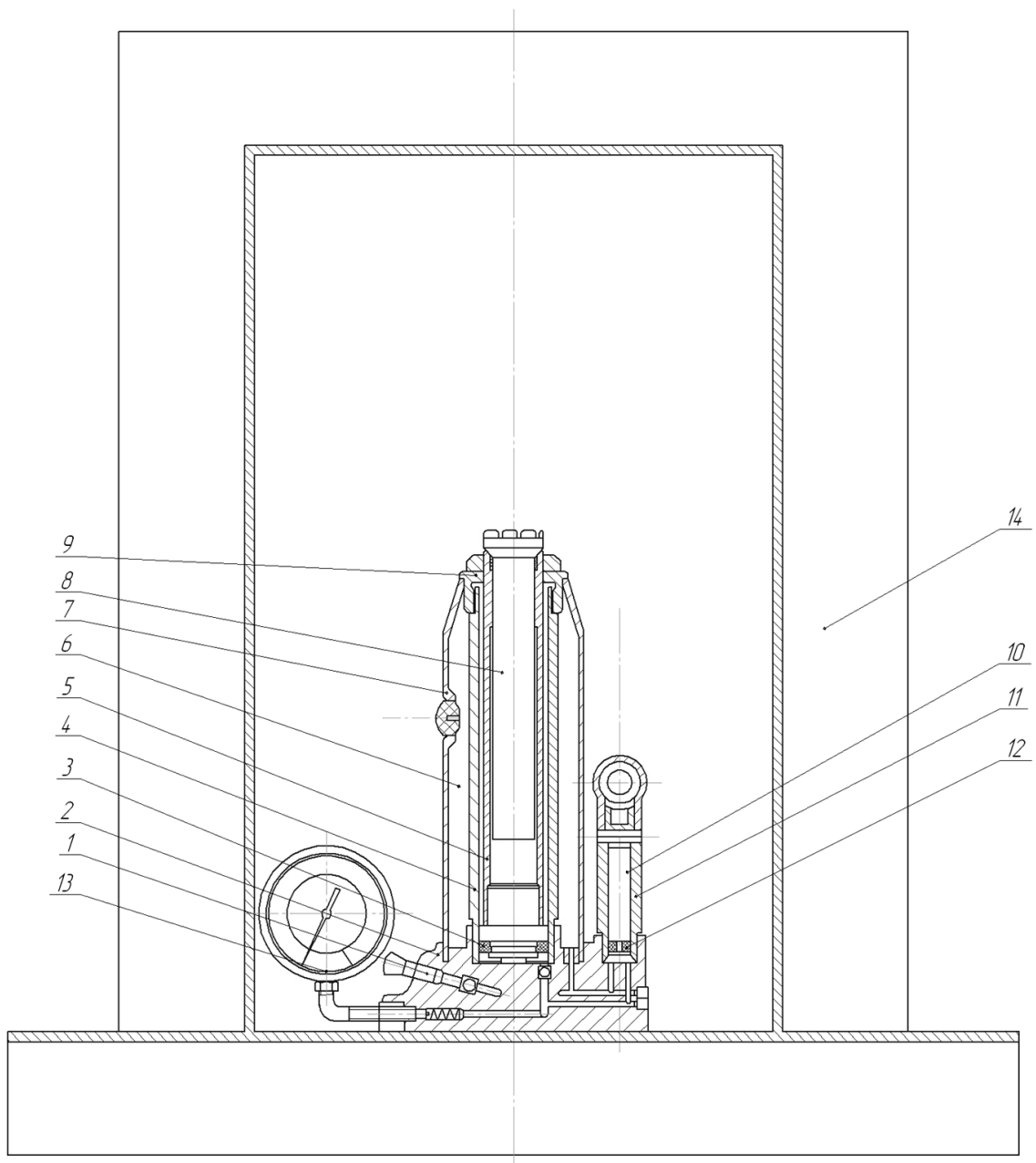


Рис.2. Прес лабораторний

1- спусковий клапан; 2- основа; 3, 12 - кільцевий ущільнювач; 4 - гідравлічний циліндр; 5 – плунжер; 6 - гідравлічне масло; 7- резервуар для масла; 8 - гвинт подовження; 9 - верхня насадка; 10 - плунжер насосу; 11- циліндр насосу; 13- манометр; 14 - рама пресу.

Методи експериментального визначення електропровідності

Визначення питомої об'ємної електропровідності електропровідних пластмас ускладнене наявністю великого контактного опору на межі полімер-

електрод, у цьому випадку притирання фольги на вазеліні та припресовка електродів не дають точних результатів. Для вимірювання величини питомого електроопору використовували цифровий RLC-метр типу E7-22.

Для визначення питомого об'ємного опору (питомої об'ємної електропровідності) електропровідних полімерних матеріалів вимірюють падіння напруги на визначеній ділянці при пропусканні через зразок змінного струму (ГОСТ 20214-74).

Для визначення питомого об'ємного електричного опору композиції при змінному струмі було розроблено та змонтовано модернізовану установку, схему якої наведено на рис. 3



Рис. 3. Схема модернізованої установки для визначення питомого об'ємного електричного опору композиції при змінному струмі

1 - комп'ютер; 2 - RLC-метр типу E7-22; 3 - електродний пристрій для вимірювання електричного опору зразка композиції.

Основним вузлом модернізованої установки є пристрій для вимірювання електричного опору, що наведений на рис.3.

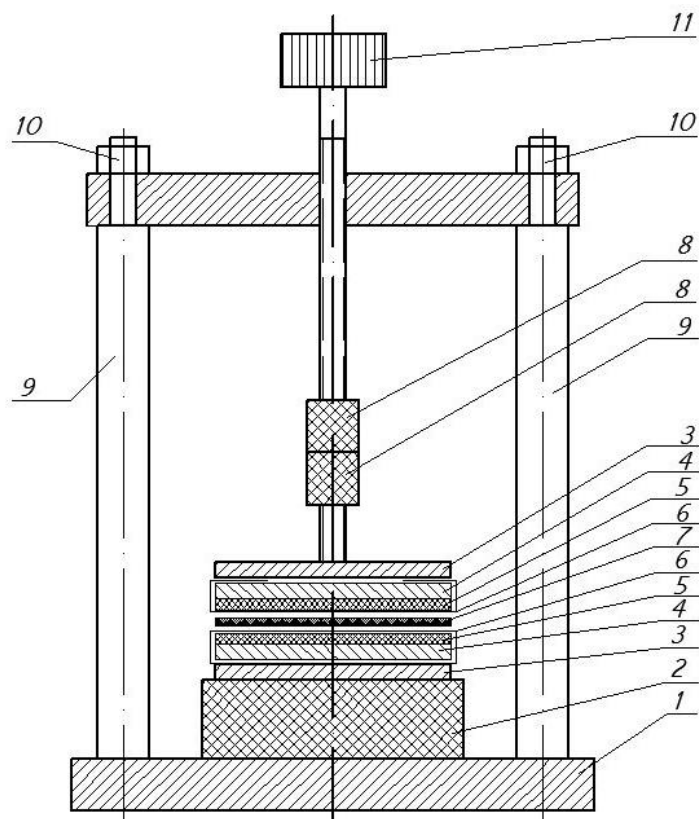


Рис. 4. Електродний пристрій для вимірювання електричного опору зразка композиції

1 – основа електродного пристрою; 2 – фторопластова ізоляційна вставка; 3 – латунні шайби; 4 – латунний притискувач; 5 – гумові прокладки; 6 – алюмінієва фольга; 7 – полімерний зразок; 8 – ізоляційні коркові вставки; 9 – стійки; 10 – болти; 11 – підвіска з гвинтом.

Методика проведення досліджень. Зразки композицій, що досліджуються, по черзі один за одним у вигляді диска (діаметром 45мм) 7 вкладають між латунними притискувачами 4, на яких знаходяться гумові прокладки 5, зверху окутані фольгою 6. Після чого за допомогою підвіски з гвинтом 11 щільно затискаємо зразок між даних електродів (для максимального збільшення площі контакту зразка з електродами). Через два дроти прикріплених по одному до кожної із латунних шайб 3 відбувається вимірювання і фіксація результату опору зразка на RLC-метрі типу E7-22 і комп'ютері відповідно.

Висновки

Розглянуто основні характеристики полімерної матриці та електропровідних наповнювачів. На основі одержаних струмопровідних композицій проведених в лабораторних умовах було одержано плівки методом пресування. Визначено питомої об'ємної електропровідності електропровідних пластмас. Досліджувались полімерні композиції з різним вмістом наповнювачів та їх співвідношення. Регулювання властивостей проводилося за рахунок введення різних наповнювачів в різній кількості. Струмпровідні композиції оцінювали за фізико-механічними та струмопровідними властивостями.

В якості полімерної матриці обрано ЕВА, а як наповнювачі: сажу та графіт. Розглянуто методи досліджень електричних та оптичних властивостей одержаних композицій.

3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ НАПОВНЕНИХ ТЕХНІЧНИМ ВУГЛЕЦЕМ

3.1 Дослідження впливу наповнювачів на властивості струмопровідних ЕВА композицій

Результати пошукових досліджень показали, що є доцільним в якості наповнювача для створення струмопровідних ЕВА композицій розглянути такі матеріали: сажа, графіт. Також показано, що при кількості наповнювача в композиції більше 25% мас., різко погіршуються фізико-механічні показники полімерного матеріалу – утворюється крихкий матеріал, непридатний для експлуатації. Через це вміст наповнювача в композиції було обмежено 25 %.

Рецептурний склад зразків для двокомпонентного покриття (ЕВА та наповнювач), які досліджувались в даній роботі, наведено у таблиці 5.

Виготовлення зразків у вигляді плівок проведено за технологією, яку наведено у розділі. При цьому, змішування ЕВА з наповнювачем проводилося у зазорі обігрівного дискового пристрою, що забезпечувало рівномірний розподіл наповнювача в матриці композиції. Якість змішування компонентів визначали оптичним методом. Пресування плівок відбувалося за температури 190⁰С.

Зазначені зразки плівок було досліджено за електричними, і реологічними властивостями.

На рис. 5 наведена зміна властивостей від складу електропровідної ЕВА композиції. З цього рисунку видно, що у ЕВА композицій з графітом і сажею із збільшенням вмісту наповнювача в інтервалі вмісту від 5 до 30 % мас. питомий об'ємний електричний опір монотонно зменшується. Це свідчить про те, що перехід електронів крізь ізолюючі прошарки підкоряється тунельному ефекту. Тунелювання є наслідком того, що електрону властиві як корпускулярні, так і хвильові властивості.

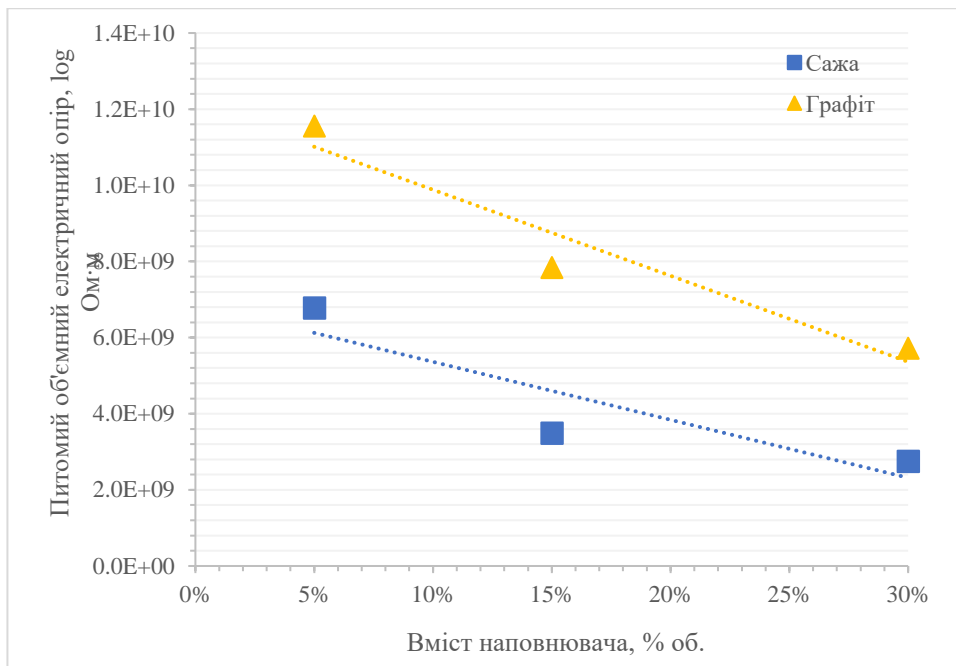


Рис. 5. Залежність питомого поверхневого електричного опору від вмісту наповнювача

Якщо електрон був би класичною частинкою, яка володіє відповідною енергією, він, зустрівши на своєму шляху перешкоду, що вимагає для подолання більшої енергії, повинен був би відобразитися від цієї перешкоди. Проте, будучи одночасно і хвилею, він проходить крізь цю перешкоду, подібно тому, як рентгенівські хвилі вільно проходять крізь матеріальні об'єкти. Таким чином, над поверхнею будь-якого провідника або напівпровідника завжди спостерігається деяка кількість вільних електронів, що “вийшли” за його межі не в результаті термоелектронної емісії, а завдяки тунельному ефекту. Якщо узяти дві провідні речовини, розташувати їх на відстані 0,5 нм одна від одної і прикласти до них порівняно малу різницю потенціалів (0,1-1 В), то між ними виникне електричний струм, обумовлений тунельним ефектом, який називається тунельним струмом. Електропровідність полімерних композицій пов'язана з переносом зарядів як в областях струмопровідного компонента, так і крізь ізолюючі прошарки поліетиленового діелектрика. При збільшенні концентрації наповнювача зменшуються розміри прошарків, що приводить

до зменшення питомого електричного опору.

3.2 Структурні дослідження ЕВА композицій, наповнених графітом та сажею

Структурним дослідженням піддавались ЕВА композиції, які наповнені сумішшю сажі і вуглецю і мають найкращі електрофізичні та реологічні властивості, що показали результати досліджень, наведені вище. Мікрофотографії структури плівок з композицій представлено на рис. 6. В результаті обробки цих зображень, виявлено, що на структуру композиційних плівок суттєво впливає розмір частинок наповнювача та ступінь взаємодії наповнювача з полімерною матрицею, а саме – співвідношення сили взаємодії на границі наповнювач – наповнювач і на границі наповнювач – полімер. Вразі, коли перше значення суттєво перевищує друге, рівномірний розподіл наповнювача в полімерній матриці ускладнений.

При збільшенні масового вмісту сажі в композиційних плівках зменшується поверхнева концентрація частинок. Визначення розподілу частинок наповнювача є важливим з точки зору використання даних композицій в якості струмопровідних плівок. Це пов'язано з тим, що процес струмопровідності відбувається тільки за наявності взаємозв'язку частинок наповнювача. На основі досліджень концентрації частинок на поверхні можна судити про рівномірність розподілу наповнювача та здатність плівки проводити електричний струм. Тож, чим менший вміст сажі і більший вміст графіту в композиціях, тим більша струмопровідність і концентрація частинок наповнювача в полімері.

Із аналізу наведених даних випливає, що для всіх композицій має місце задовільна однорідність розподілу частинок наповнювача.

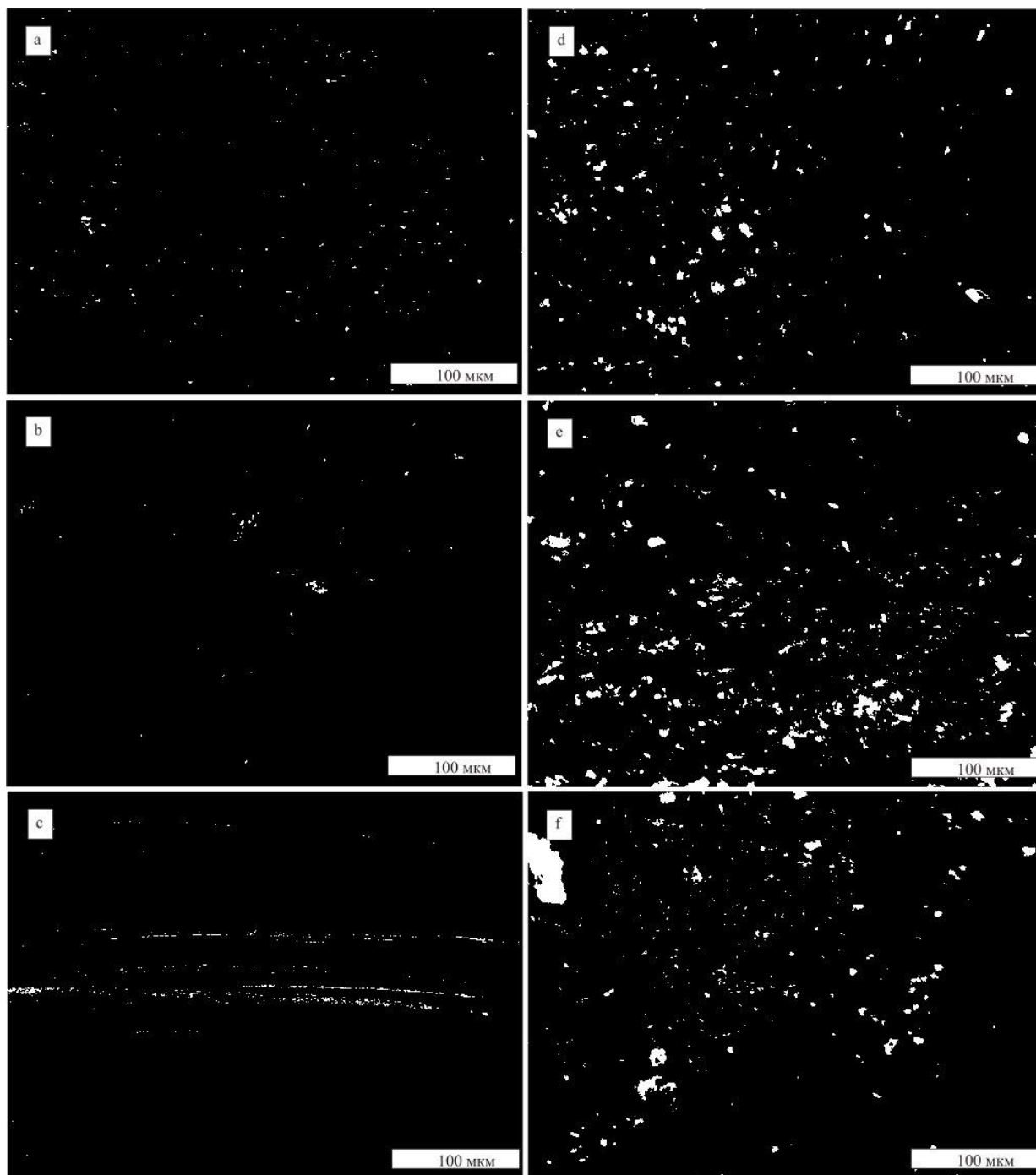


Рис. 6. Мікрофотографії поверхні композиційних плівок у відбитому світлі (ЕВА+сажа). Склад: *a* – 5%; *b* – 15%; *c* – 30%;(ЕВА+графіт). *d* - 5%; *e*– 15%; *f* - 30%;

З отриманих мікрофотографій видно, що морфологія плівок і розподіл наповнювача значною мірою залежить від його концентрації. Зразки характеризуються видимою агрегацією частинок наповнювача. Дослідження структури наповнених ЕВА плівок показало, що в процесі формування може відбуватися агрегація наповнювача та його міграція до поверхні плівки.

Результати оцінювання рівномірності розподілу частинок наповнювача в ПЕВЩ композитних плівках наведені. Композиція ПЕ без КГ характеризується найбільшою неоднорідністю розподілу частинок ($K_n \approx 5,2$ %). Неоднорідність ПЕ композиційних плівок, що містять 10 об. % наповнювача, вище ніж для ПЕ композиційних плівок, що містять 15 і 20 об. % наповнювача, але нижче ніж для поліетиленової композиції без КГ. Порівняння даних показує, що плівки, що містять 20 об. % КГ ($K_n \approx 3,9$ %) характеризуються найвищою однорідністю. Нижнє значення K_n для ПЕ композицій, наповнених КГ від 10 до 20 об. %, можна пояснити структуруванням наповнювача в полімерній матриці. Незважаючи на утворення агрегатів у ПЕ плівках, між агрегатними просторами розташовується значна кількість дрібних частинок КГ. Це призводить до певного вирівнювання концентрації в плівці та знижує її неоднорідність [9].

Слід відмітити, що завдяки хорошим електричним характеристикам досліджувані композиції можуть використовуватися, як електропровідні покриття скляних електронно-променевих трубок і магнітних стрічок для запису, для контактів і резисторів в радіотехніці [10].

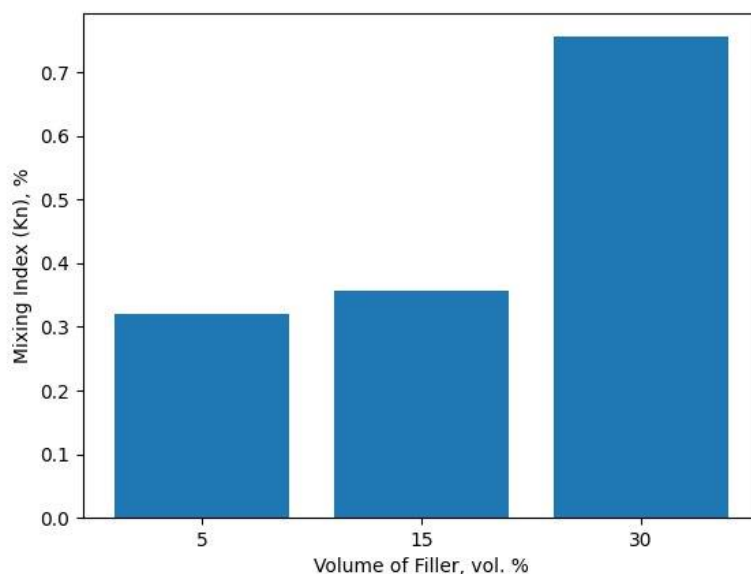


Рис. 7. Гістограма коефіцієнта неоднорідності (K_n) композицій від вмісту сажі

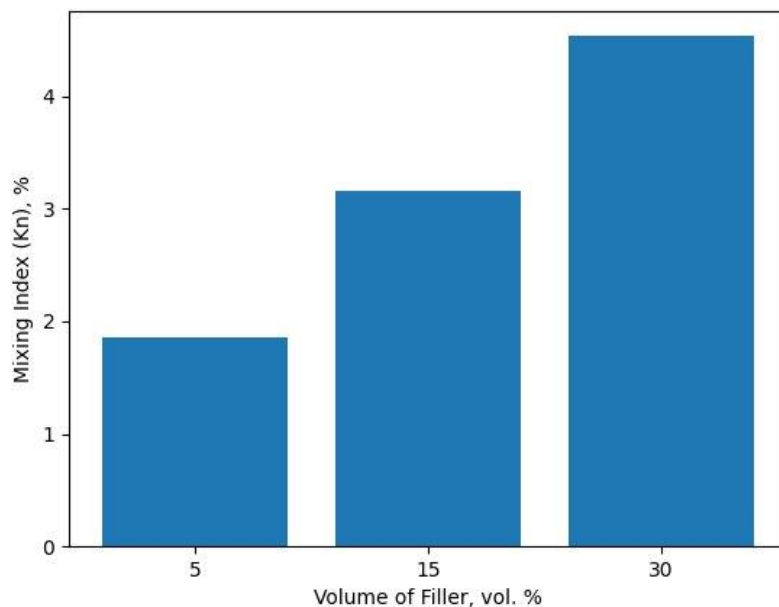


Рис. 8. Гістограма коефіцієнта неоднорідності (Kn) композицій від вмісту графіту

Для оцінювання рівномірного розподілу частинок різних типів наповнювачів у плівках використовували кластерний метод аналізу зображень для подальшого статистичного аналізу даних. Для цього методу мікрофотографії плівок умовно поділяли на задану кількість ділянок і визначали концентрацію дисперсної фази в кожному кластері. Рівномірність розподілу частинок у плівках оцінювали за коефіцієнтом неоднорідності (Kn), який є відношенням стандартного відхилення концентрації частинок у кластерах (S) до їх середньої концентрації в зразку (Pm):

$$Kn = (S / Pm) \times 100 \%$$

3.3 Технологія одержання струмопровідних ЕВА плівок

Всі компоненти суміші дозуються у відповідності з рецептурою через бункер одночерв'ячного екструдера, де відбувається перемішування, пластикація, гомогенізація маси, а також вирівнювання температур за об'ємом вихідного продукту, при цьому тиск розплаву у головці становить 34,5 МПа. Висока якість виробу у процесі екструзії забезпечується при достатній однорідності температури розплаву за профілем черв'яка,

постійній його витраті (без пульсацій) через головку. З головки екструдера заготовка плівки поступає між двома валками каландра, таким чином відбувається калібрація плівки за товщиною, її ущільнення, розгладження і часткове охолодження. Каландр виступає в даному випадку в якості калібруючого пристрою і першої ділянки охолодження.

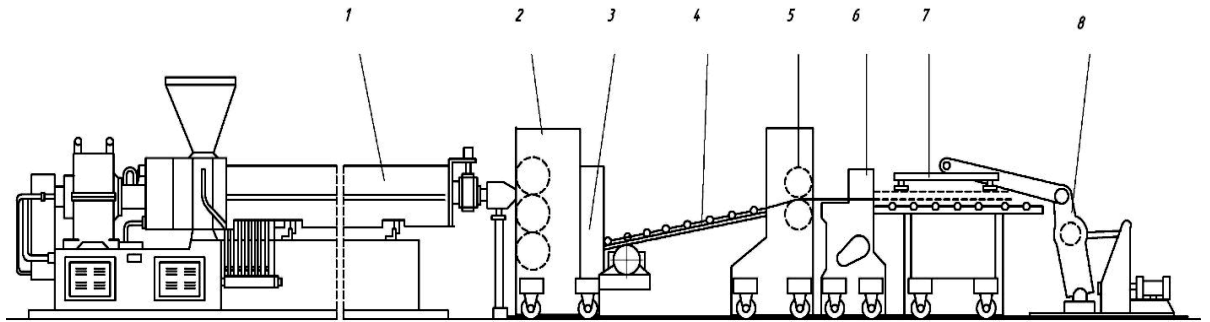


Рис. 9. Технологічна схема одержання струмопровідних ПЕ плівок:

1 - одночерв'ячний екструдер; 2-валкове обладнання; 3-торцевий обрізник; 4-роликівий конвеєр; 5-тягнучі валки; 6-ножиці; 7- вакуум захоплювач; 8- маніпулятор.

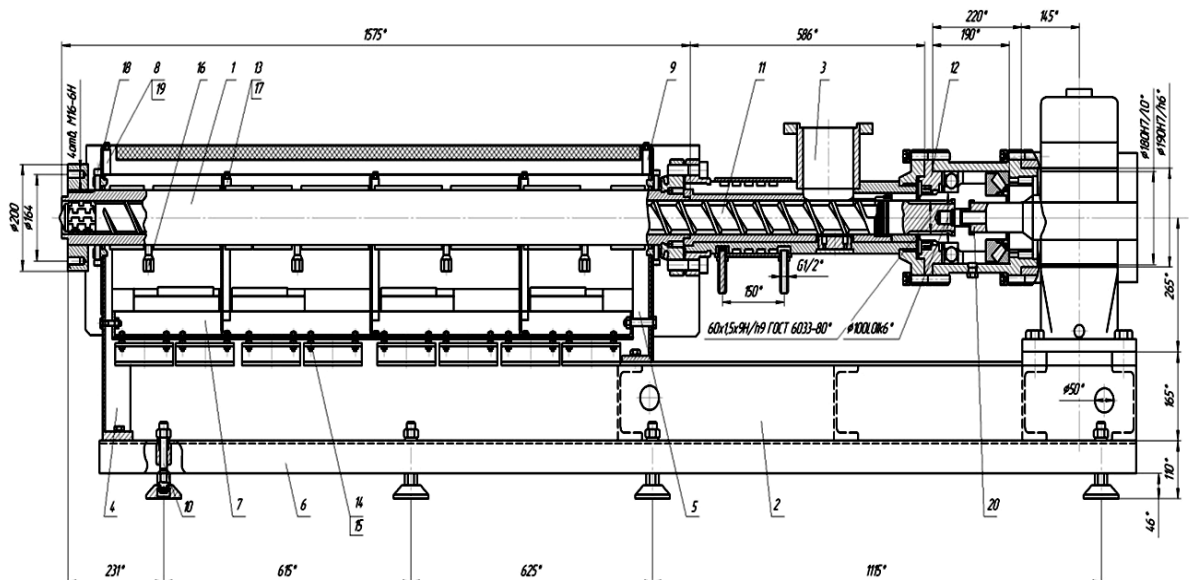


Рис. 9. Одночерв'ячний екструдер ЧП 63/30

Потім заготовка потрапляє на торцевий обрізник, де відбувається обрізання кромки, які направляються для повторної переробки на вальці чи каландр, за допомогою роликового конвеєру плівка потрапляє на тягнучий пристрій, що являє собою тягнучі валки, які синхронно обертаються. Для того, щоб нарізати плівку на певну довжину, на лінії встановлюється датчик, а обрізка плівки на певну довжину відбувається за допомогою ножниць. Потім за допомогою вакуумного захоплювача плівка потрапляє на маніпулятор. Готова плівка транспортується до намотуючого пристрою. Швидкість подачі плівки складає 10 – 30 м/хв (рис. 8).

В основі технології виготовлення струмопровідної ПЕ плівки стоїть одночерв'ячний екструдер ЧП 63/30, де $D = 63\text{мм}$, $L/D = 30\text{мм}$ (рис.9). В основі технології виготовлення струмопровідної ПЕ плівки стоїть одночерв'ячний екструдер ЧП 63/30, де $D = 63\text{мм}$, $L/D = 30\text{мм}$ (рис.9).

Висновки

Проведено дослідження струмопровідності ЕВА композицій, наповнених сажею та графітом, в залежності від вмісту наповнювача. Визначено, що розподіл частинок наповнювача є важливим з точки зору використання даних композицій в якості струмопровідних плівок. Це пов'язано з тим, що процес струмопровідності відбувається тільки за наявності взаємозв'язку частинок наповнювача.

Доведено, що введення вищезазначених наповнювачів в дослідженому інтервалі концентрації дозволяє регулювати електропровідність композиції. Запропонована технологічна схема переробки струмопровідної ЕВА композиції в плівку.

4. ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА

Сучасний розвиток науки і техніки приносить принципові інновації в усі сфери матеріального виробництва, які суттєво змінюють технологічні процеси і використовувані матеріали, предмети та інструменти. Зміни в технології та обладнанні, в свою чергу, призводять до зміни умов праці та трудового процесу в цілому. Тому при розробці нової техніки, технологічних процесів і організації виробництва необхідно проводити науковий аналіз можливих небезпечних і шкідливих виробничих факторів і розробляти заходи і засоби, спрямовані на мінімізацію їх несприятливого впливу на працюючих людей.

4.1 Аналіз шкідливих і небезпечних факторів на виробництві

Темою магістерської роботи є «Удосконалення технології одержання полімерних композицій наповнених технічним вуглецем». Розробка технічних і організаційних заходів, спрямованих на усунення небезпечних виробничих факторів, зменшення впливу шкідливих виробничих факторів на працюючих, можлива на основі дослідження потенційно небезпечних і шкідливих виробничих факторів проектного робочого місця та обладнання, що розробляється.

Параметри процесу контролюються оператором лінії, пульт якого розташований у виробничому цеху площею 200 м² і об'ємом 1200 м³. Під час обслуговування лінії можуть виникати такі шкідливі та небезпечні виробничі фактори:

- пожежонебезпека;
- небезпека ураження електричним струмом;
- промисловий шум і вібрації;
- небезпека впливу на елементи обладнання, нагріті до високих температур;
- повітря з робочої зони.
- вплив рухомих і обертових частин, механізмів і матеріалів.

4.1.1 Небезпека ураження електричним струмом

Залежно від ступеня ураження людини електричним струмом приміщення, в якому експлуатується лінія, відноситься до установок 3-ї категорії: установки підвищеної небезпеки [58].

Умови експлуатації електрообладнання наступні: робоче місце запилене, сире, брудне. Тип установки за небезпекою ураження електричним струмом та характером навколишнього середовища відноситься до особливо небезпечних установок.

Основні причини травматизму в електроустановках можна класифікувати за такими групами:

- дотик до струмоведучих частин через недотримання правил техніки безпеки, дефекти конструкції та монтажу електрообладнання;
- випадковий дотик до струмоведучих неструмоведучих частин, що знаходяться під напругою (пошкодження ізоляції, коротке замикання проводів);
- неправильна подача напруги на установку, де проводяться роботи;
- відсутність надійних засобів захисту.

Небезпечна дія електричного струму на людину проявляється у вигляді електротравм. Статистика свідчить, що відсоток електротравматизму в загальній кількості нещасних випадків у машинобудуванні становить 10%. При цьому, ці показники майже в 3 рази вищі для установок, які є особливо небезпечними з точки зору ризику ураження електричним струмом.

Для живлення 84 елементів установки використовується трифазна напруга 220/380 В частотою 50 Гц з ізольованою нейтраллю, що є дуже небезпечним для здоров'я і життя людини. Основними причинами ураження електричним струмом є: дотик до відкритих струмоведучих частин обладнання, що знаходиться під напругою, через несправність ізоляції, а також ураження кроковою напругою та електричними іскрами. Оскільки лінія працює при напрузі 220/380 В частотою 50 Гц, ми використовуємо трифазну мережу з ізольованою нейтраллю. Засоби забезпечення

електробезпеки: а) в робочому режимі: - недоступність струмоведучих частин (ізоляція, розташування на недоступній висоті, більше 2,5 м, огороження); - подвійна ізоляція; - блокування небезпеки (пристрої, що запобігають потраплянню людей під напругу); - вказівки на електроустановках (маркування, написи, покажчики, таблиці, попереджувальні знаки, світлові сигнали);- все електрообладнання надійно заземлено показано на рисунку 11.

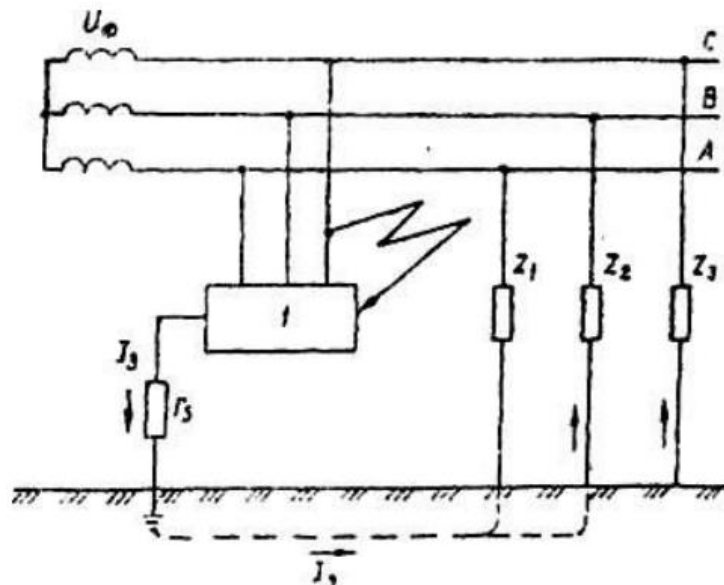


Рис. 11. Схема заземлення в аварійному режимі: – захисне заземлення, опір якого 3,5 Ом

Забезпечення електробезпеки при експлуатації обладнання для даної лінії є дуже важливим фактором, що знижує кількість смертельних випадків і травматизму серед персоналу у виробничих умовах.

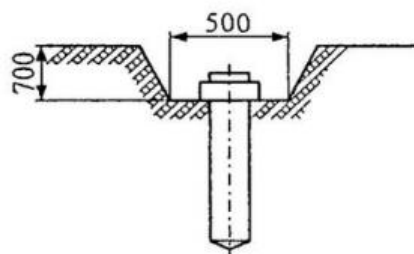


Рис. 12. Установка вертикального заземлення в траншеї вертикальні заземлювачі з'єднуються сталеву смугою, яка приварюється до кожного заземлювача

4.1.2 Повітря робочої зони

Умови роботи на розроблюваному екструдері та лінії в цілому відносяться до категорії середньої тяжкості (енерговитрати 150...200 ккал/год) [59].

Склад повітря в робочій зоні залежить від параметрів метеорологічних умов: температури, відносної вологості, а також кількості шкідливих речовин, що виділяються машиною під час плавлення поліетилену. При цьому при температурі 150°C виділяється оксид вуглецю, альдегіди, ефіри та інші токсичні речовини. Гранично допустима концентрація (ГДК) для оксиду вуглецю становить 20 мг/м³, для альдегідів - 8 мг/м³.

Таблиця 5

Параметри метеорологічних умов

Параметри	Допустимі		Фактичні	
	Теплий	холодний	теплий	холодний
Температура t°C	20-24	17-24	20-23	18-22
Відносна вологість W,%	До 75	До 75	40-70	До 75
Швидкість руху повітря V,м/с	0,3	0,2	0,3	0,2

Для безпосереднього видалення шкідливого повітря або газів з місця їх утворення або виділення під головкою дискового екструдера встановлена закрита витяжка з фільтром продуктивністю 360 м³ /год. Для забезпечення безпеки працівників видалення шкідливих речовин супроводжується подальшим очищенням повітря. Температура повітря робочої зони, вміст шкідливих домішок для забезпечення безпеки відповідають вимогам ДСН 3.3.6.042-99 "Державні санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень", які наведені в таблиці 9 [60].

4.1.3 Виробничий шум та віброзахист.

Шум, що утворюється під час роботи екструдера та іншого обладнання заводу, не є постійним. Основними джерелами шуму під час роботи є обертові вали та гвинти, електродвигуни, вентилятори та інше обладнання, рівень шуму яких досягає 90 дБА. Ділянки з рівнем шуму вище 80 дБА позначаються знаками безпеки, а робота на таких ділянках дозволяється тільки із застосуванням засобів індивідуального захисту, які знижують шум до 20-22 дБА.

Заходи щодо зниження рівня шуму: Зниження шуму досягається за рахунок звукопоглинання. Для цього використовується перфорована обшивка та листовий метал. Для досягнення максимального ефекту від звукопоглинального покриття ним повинно бути покрито не менше 60 % внутрішньої поверхні. Вихлопні труби насосів з'єднані з герметичним каналом, що забезпечує ізоляцію від шуму вихлопних газів. Звукоізоляційна здатність дверей приміщення - не менше 30 дБА. Для зменшення шуму від обертових елементів стіни та стелі цього приміщення облаштовані звукопоглинальною обшивкою з коефіцієнтом звукопоглинання не менше 0,7 та звукопоглинальною здатністю не менше 50 дБА відповідно до ДСТУ 3.3.6.037-99, здійснюється перевірка рівня мастила в підшипникових вузлах. При вимірюванні рівня звуку мікрофон встановлюється на висоті від 1,5 до 1,8 м над підлогою[61].

Ці заходи дозволили знизити рівень шуму до 60 дБА. Вібрації можуть викликати стійкі порушення фізіологічних функцій організму людини, тому зниження вібрацій до безпечних параметрів є дуже відповідальним завданням.

Рівень вібрації становить 26 дБ. Норми вібрації вказані для 8 годин робочого часу. Існують наступні методи гасіння вібрації: - діючи на джерело вібрацій, зменшуючи коливання на їх шляху; - застосовуючи правильну організацію праці; - використовуючи засоби індивідуального захисту та проводячи лікувально-профілактичні заходи. ДСН 3.3.6.039-99. 3.7.4.

4.2 Освітлення на робочих місцях

Для цеху висотою до 6 м, в якому знаходиться лінія, передбачено природне і штучне освітлення. Для світильників штучного освітлення підходять світильники типу ДРЛ 400 (діаметр: 0,395 м; висота: 0,552 м; потужність: 250 Вт; кількість 10 штук; $E_{\text{факт}} = 300\text{лк}$), що відповідає вимогам].

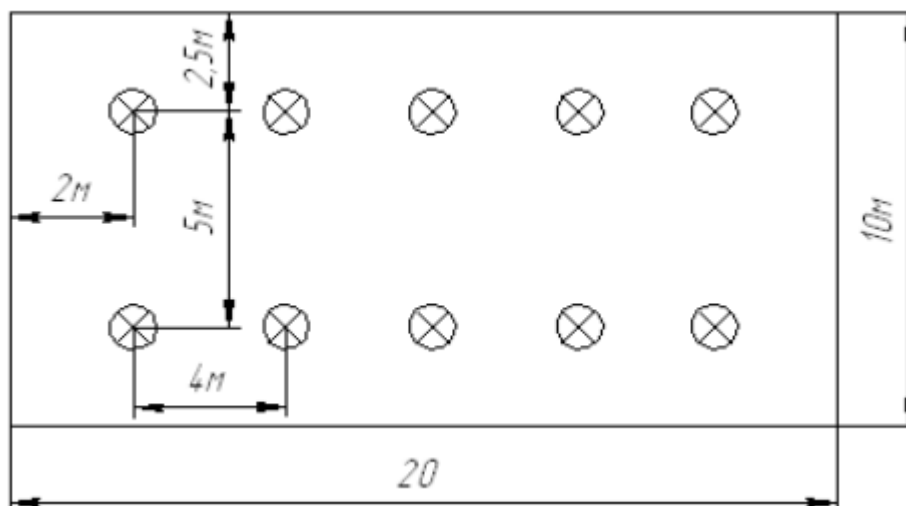


Рис. 13 - Схема освітлення цеху - лампа типу ДРЛ (10шт)

Їх слід розміщувати таким чином, щоб забезпечити надійність їх закріплення, безпеку, зручність обслуговування та необхідну освітленість з урахуванням їх рівномірності (рис. 13). Лампи випромінюють світло, близьке до природної яскравості. Приміщення також освітлюється збоку (через отвори у зовнішніх стінах). Такий спосіб роботи (загальне постійне спостереження) при природному освітленні

4.3 Пожежна безпека на виробництві

Серед причин, які можуть спричинити пожежу, найбільш вірогідними є наступні: - несправність електрообладнання; - струми короткого замикання та напруги на силових кабелях; - займання ізоляції електричних кабелів; - користування вогнем у недозволеному місці; - запобігання займання шляхом проведення наступних заходів: - дотримання технічних норм і правил експлуатації; - обмеження використання відкритого вогню; - паління тільки у спеціально відведених місцях; - своєчасне проведення інструктажів з техніки

безпеки для обслуговуючого персоналу; - організація навчання з питань пожежної безпеки; - організація навчання з питань пожежної безпеки.

Стійкість будівлі відповідає II ступеню вогнестійкості. Відповідно до ПУЕ, клас зони установки - П-Па. Вуглекислотні вогнегасники ОУ-5 (6 шт.) та порошкові вогнегасники ОП-10 (3 шт.) використовуються для гасіння невеликих осередків пожежі при відключенні та включенні електроустановок (до 1000 В). Відповідно кількість евакуаційних виходів будівель - не менше 2-х. Евакуаційні виходи розосереджені. Ширина ділянок шляхів евакуації - не менше 1 м, ширина дверей на шляхах евакуації - не менше 0,8 м. Відстань до евакуаційного виходу не повинна перевищувати 40 м. Кількість виходів - не менше двох. Ширина дверей аварійного виходу - 2 метри.

До типу первинних засобів пожежогасіння відносяться порошкові вогнегасники, які можуть застосовуватися для гасіння різних матеріалів, в тому числі негорючих інших речовин. Порошкові суміші швидко ліквідують горіння при відносно невеликій витраті, не замерзають, не викликають корозії металів, не електропровідні в зоні горіння, не псують речовини і матеріали.

За умовою безпечної експлуатації електрообладнання воно поділяється на різні види: вибухозахищене, для пожежних установок та звичайної потужності. Електрообладнання, що використовується в цеху - звичайного типу. Безпека при використанні газових балонів: 93 Балон повинен бути таким, щоб напруження в стінці під час гідростатичного випробування не перевищувало 90 % межі текучості конкретного типу сталі. Вимоги до сталевих балонів малого і середнього об'єму на робочий тиск $P_r < 19,6$ МПа, а до сталевих балонів великого об'єму для газів.

4.4 Розробка заходів з енергозбереження на виробництві, яке проектується

Енергозберігаючі технології супроводжують кожен основний виробничий процес. Використання альтернативних джерел енергії значно

знижує собівартість виробничого процесу і, таким чином, збільшує прибуток компанії.

Для забезпечення економії енергоресурсів на підприємстві без шкоди для основної діяльності, заходи з енергозбереження на підприємстві повинні бути комплексними та системними. Вони також можуть потребувати значних капітальних вкладень. Асортимент енергоефективного теплоенергетичного обладнання досить широкий і різноманітний. Він складається з наступних технологій: безпосереднє енергозбереження та видобуток додаткових ресурсів за рахунок використання відновлюваних джерел енергії [64].

Нижче наведені різні способи, за допомогою яких енергозбереження може бути реалізовано на підприємстві:

Покращення природного освітлення в приміщеннях компанії. Зробити це можна наступним чином:

Краща відбивна обробка стель і стін може заощадити від 1 до 3% електроенергії, яка зазвичай використовується для освітлення;

Не закривайте вікна шторами або іншими предметами - це може заощадити від 1 до 3 % електроенергії, яка зазвичай витрачається на освітлення.

Тримайте вікна в чистоті: чисті вікна можуть заощадити 3% електроенергії, що витрачається на освітлення;

Підвищити ефективність штучного освітлення. Це можна зробити наступними шляхами:

Утримуйте світильники і плафони в чистоті. Це дозволить заощадити від 5 до 20 % електроенергії, що використовується для освітлення;

Використовувати місцеве освітлення (настільні лампи, торшери, бра тощо). Якщо вимкнути або зменшити загальне освітлення, можна заощадити від 30 до 50 % електроенергії, що використовується для освітлення;

Зв'яжіть загальне освітлення в групи, які поділяють приміщення на різні світлові зони. Цей захід дозволяє економити від 20 до 50 % електроенергії, що використовується для освітлення;

Організувати впровадження енергозберігаючих технологій:

Використання енергозберігаючого освітлення та енергоефективних приладів:

Використання ламп з високою ефективністю споживання енергії (КЛЛ, світлодіодні, натрієва трубка в циліндричній колбі, металогалогенні та ін.) Таким чином можна досягти економії електроенергії від 20 до 80% електроенергії, що витрачається на освітлення на підприємствах;

Використання баластів, які керують режимом розпалювання і стабілізують струм розряду люмінесцентних ламп (ЕПРА) - це дозволяє заощадити до 30% електроенергії, що витрачається на освітлення;

Використання освітлювальних приладів (ефективних відбивачів) дозволяє заощадити до 15% електроенергії, що витрачається на освітлення;

Вибір датчиків руху і освітленості та реле часу, тобто систем автоматичного управління освітленням, призводить до економії від 30 до 80% електроенергії, що витрачається на освітлення;

Висновки

Проведено аналіз шкідливих та небезпечних факторів на виробництві, проаналізовано пожежну безпеку на виробництві, запропоновано засоби підвищення енергоефективності виробництва.

Проаналізовано причини виникнення пожеж на виробництві, описані міри та правила пожежної безпеки, які повинні не допускати виникнення пожеж та розроблено заходи, щодо дії персоналу при загоранні виробничих приміщень.

Запропоновано засоби підвищення енергоефективності виробництва, серед яких ефективна теплоізоляція, шумоізоляція, використання енергозберігаючих ламп, застосування теплових акумуляторів, використання місцевого освітлення. Розроблено профілактичні заходи з охорони праці та охорони навколишнього середовища.

Загальні висновки

На основі проаналізованої науково-технічної літератури в навчально-науковій лабораторії кафедри прикладної екології, технології полімерів та хімічних волокон були отримані полімерні плівки на основі ЕВА з різним відсотковим вмістом струмопровідного наповнювача.

У роботі досліджено вплив хімічної природи, вмісту, та способу введення електропровідних нанонаповнювачів на струмопровідність композицій на основі ЕВА.

Проведено дослідження питомого об'ємного електричного опору ЕВА композицій, наповнених сажею та графітом, в залежності від вмісту наповнювача. Показано, що в ЕВА композиціях, які отримані екструзійним методом і в яких, як наповнювач, використовували графіт, сажа та їх суміші питомий об'ємний електричний опір при збільшенні наповнення від 5 до 30 об. % зменшується від $1,2 \cdot 10^{10}$ до $2,8 \cdot 10^9$ Ом·м.

З мікрофотографій отримали дані з яких видно, що морфологія плівок і розподіл наповнювача значною мірою залежить від його концентрації. Дослідження структури наповнених ЕВА плівок показало, що в процесі формування може відбуватися агрегація наповнювача та його міграція до поверхні плівки. Коефіцієнт неоднорідності Ластовцева збільшується з 0,3 до 4,5 % зі збільшенням вмісту наповнювача від 5 до 30 об. %.

Проведено аналіз шкідливих та небезпечних факторів на виробництві, проаналізовано пожежну безпеку на виробництві, запропоновано засоби підвищення енергоефективності виробництва.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1 Flory P., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, New York. 1964, 125.
- 2 Bartl, H.; Hardt, D. Addition and Condensation Polymerization Process; Platzner, N.A.J., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, USA, 1969, 77-80.
- 3 K.E. Weale, Chemical Reactions at High Pressure, chapter 8, E. & F.N. Spon Ltd., London, 1967, 77-213.
- 4 R.D. Burkhart and N.L. Zutty, J. Polymer Sci. A, 1, 1963, 1137.
- 5 Kim, H.; Abdala, A.A.; Macosko, C.W. Graphene/polymer nanocomposites. Macromolecules 2010, 43, 6515–6530.
- 6 Brown F.E. and Ham G.E., J. Polymer Sci. A, 1964, 3623.
- 7 Potts, J.R.; Dreyer, D.R.; Bielawski, C.W.; Ruoff, R.S. Graphene-based polymer nanocomposites. Polymer 2011, 52, 5–25.
- 8 Paul, D.R.; Robeson, L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. Polymer 2008, 49, 3187–3204.
- 9 Stankovich, S.; Dikin, D.A.; Dommett, G.H.B.; Kohlhaas, K.M.; Zimney, E.J.; Stach, E.A.; Piner, R.D.; Nguyen, S.T.; Ruoff, R.S. Graphene-based composite materials. Nature 2006, 442, 282–286.
- 10 Gkourmpis, T. Carbon-based high aspect ratio polymer nanocomposites. In Nanoscience and Computational Chemistry: Research Progress; Mercader, G.A., Haggi, A.K., Eds.; Apple Academic Press: Toronto, ON, Canada, 2014.
- 11 Díez-Pascual, A.M. Development of graphene-based polymeric nanocomposites: A brief overview. Polymers 2021, 13, 2978.
- 12 Kabanov V., Zubov V., Yu D (Complex-Radical Polymerisation), Khimiya, London, 1987, 254-266

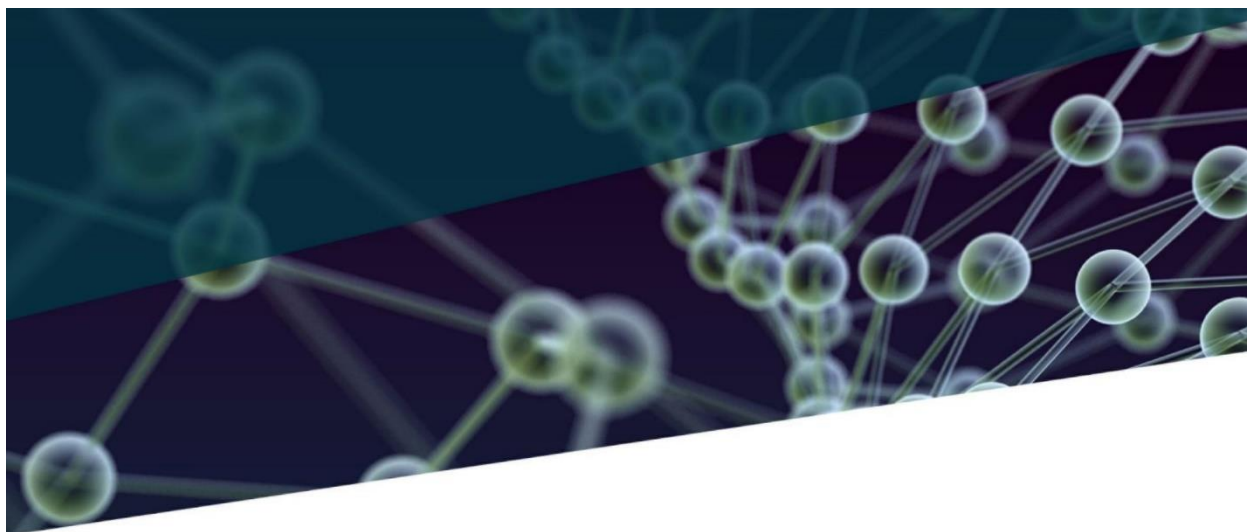
- 13 Zubov V., Kabanov V., *Khimiya i Tekhnologiya Vysokomolekulyarnykh Soedinenii* (The Chemistry and Technology of High-Molecular-Weight Compounds), Izd. VINITI, London, 1977, Vol.9, pp. 55-128
- 14 Hill D J T, O'Donnell J J, P N O'Sullivan *Prog. Polym., Sci.* 1982, 8 215
- 15 Ivanchev S, *Vysokomol Soedin., Ser. A*, 1978, 20 1923
- 16 Ivanchev S, (Editor) *Reaktsii v Polimernykh Sistemakh* (Reactions in Polymer Systems), Khimiya, Leningrad, 1987, 77-86
- 17 Ivanchev S., Dmitrenko , *Usp. Khim., Chem. Rev.*, 1982, 1178-1182
- 18 Simionesku J., Comanita E., Pastravanu M., S Dimitru *Prog. Polym. Sci.*, 1986, (2) 1-109
- 19 Sneller J, *Mod. Plast. Int.*, 1985, (8) 42-46
- 20 Langer R., *Chem. Eng. Commun.* 6 1980, 1–48.
- 21 Langer R., Peppas, *Biomaterials* 2 1981, 201–214.
- 22 Leong R., Langer, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 1 1987, 199–233.
- 23 Zakharova E., Oktyabr'skii F., *Pharm. Chem. J.* 27 1993, 739–747.
- 24 Novak, C. de la Loge, L. Abetz, E.A. van der Meulen, *Contraception* 67 2003, 187–194.
- 25 Gruber C., *Women Health* 2 (3) 2006, 351–356.
- 26 Prevo M, *New Technologies and Concepts for Reducing Drug Toxicities*, 63 CRC Press, 1993.
- 27 Croxatto H.B., *Eur. J. Contracept. Reprod. Health Care* 5 (2) (2000) 21–28.
- 28 Le J., C. Tsourounis, *Ann. Pharmacother.* 35 (2001) 329–336.
- 29 Graesslin O., T. Korver, *Eur. J. Contracep. Repr.* 13 (2008) 4–12.
- 30 Comb, J.W., Priedeman, W.R., Turley, P.W., 1994. FDM technology process improvements. In: Marcus, H.L., Beaman, J.J., Barlow, J.W., Bourell, D.L., Crawford, R.H. (Eds.), *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium vol. 5*. The University of Texas at Austin, Austin TX, pp. 42–49.
- 31 Dash S., Murthy, P.N., Nath, L., Chowdhury, P., 2010. Kinetic modeling on drug release from controlled drug delivery systems. *Acta Pol. Pharm. Drug*

- Res. 67, 217–223. Espalin, D., Arcaute, K., Rodriguez, D., Medina, F., Posner, M., Wicker, R., 2010. Rapid Prototyp. J. 16, 164–173.
- 32 Ewing, A.V., Clarke, G.S., Kazarian, S.G., 2014. Stability of indomethacin with relEBAnce to the release from amorphous solid dispersions studied with ATR-FTIR spectroscopic imaging. *Eur. J. Pharm. Sci.* 60, 64–71.
- 33 Blumenthal P., Gemzell-Danielsson, M. MarintchEBA-Petrova, *Eur. J. Contracep. Reprod.* 13 (2008) 29–36.
- 34 Paulin, S., M. Jamshad, ., P. W. Taylor. 2014. Surfactant-free purification of membrane protein complexes from bacteria: application to the staphylococcal penicillin-binding protein complex PBP2/PBP2a. *Nanotechnology.* 25:285101. 14
- 35 Jamshad, M., V. Grimard, ., T. R. Dafforn. 2014. Structural analysis of a nanoparticle containing a lipid bilayer used for detergent-free extraction of membrane proteins. *Nanotechnology.*–6. 15.
- 36 Scheidelaar, S., M. C. Koorengel, ., J. A. Killian. 2015. Molecular model for the solubilization of membranes into nanodisks by styrene maleic acid copolymers. *Biophys. J.* 108:279–290.
- 37 D. Mansour, J. Fam, *Plann. Reprod. Health Care* 36 (2010) 187–189.
- 38 E. Mommers, G.-F. Blum, T.G. Gent, K.P. Peters, T.S. Sørđal, M. MarintchEBAPetrova, *Am. J. Obstet. Gynecol.* 207 (2012) 388.e1–388.e6.
- 39 Fialho, S.L., Behar-Cohen, F., Silva-Cunha, A., 2008. Dexamethasone-loaded poly(ϵ -caprolactone) intravitreal implants: a pilot study. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 68, 637–646.
- 40 Khonakdar H.A., Jafari S.H., A. Haghighi-Asl, U. Wagenknecht, L. Haeussler, U. Reuter, Thermal and mechanical properties of uncrosslinked and chemically crosslinked polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer blends, *Journal of Applied Polymer Science* 103 (5) (2007) 3261–3270.
- 41 Shi X.M., J. Zhang, D.R. Li, S.J. Chen, Effect of damp-heat aging on the structures and properties of ethylene-vinyl acetate copolymers with different

- vinyl acetate contents, *Journal of Applied Polymer Science* 12 (4) (2009) 2358–2365.
- 42 Marcilla A., Reyes-Labarta J.A., Sempere, DSC kinetic study of the considerations, *Polymer* 42 (12) (2001) 5343–5350.
- 43 Agroui K., Maallemi A., Boumaour M., Collins G., Thermal manufacturing process, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (15) (2006) 2509–2514.
- 44 Reyes-Labarta J.A., Olaya M.M., A. Marcilla, DSC and TGA study of the transitions involved in the thermal treatment of binary mixtures of PE and EBA copolymer with a crosslinking agent, *Polymer* 47 (24) (2006) 8194–8202.
- 45 Moly K.A., Radusch H.J., R. Androsh, S.S. Bhagawan, S. Thomas, investigations on linear low density polyethylene (LLDPE)/ethylene vinyl acetate (EBA) blends: effects of compatibilisation and dynamic crosslinking, *European Polymer Journal* 41 (6) (2005) 1410.
- 46 Dikobe D.G., Luyt A.S., Morphology and properties of polypropylene/ethylene vinyl acetate copolymer/wood powder blend composites, *Express Polymer Letters* 3 (3) (2009) 190–199.
- 47 Bianchi O., Oliveira R.V.B, Fiorio R., J.D.N. Martins, A.J. Zattera, L.B. Canto, Assessment of Avrami, Ozawa and Avrami-Ozawa equations for determination of EBA crosslinking kinetics from DSC measurements, *Polymer Testing* 27 (6) (2008) 722–729 OK
- 48 Gogos, C.G., Liu, H., Wang, P., 2012. Laminar dispersive and distributive mixing with dissolution and applications to hot-melt extrusion. In: Douroumis, D. (Ed.), *Hot-Melt Extrusion: Pharmaceutical Applications*. A John Wiley & Sons, Ltd., Publications, pp. 261–284.
- 49 Goyanes, A., Buanz, A.B.M., Basit, A.W., Gaisford, S., 2014. Fused-filament 3D printing (3DP) for fabrication of tablets. *Int. J. Pharm.* 476, 88–92.
- 50 Han, Y.A., Singh, M., Saxena, B.B., 2007. Development of vaginal rings for sustained release of nonhormonal contraceptives and anti-HIV agents. *Contraception* 76, 132–138.

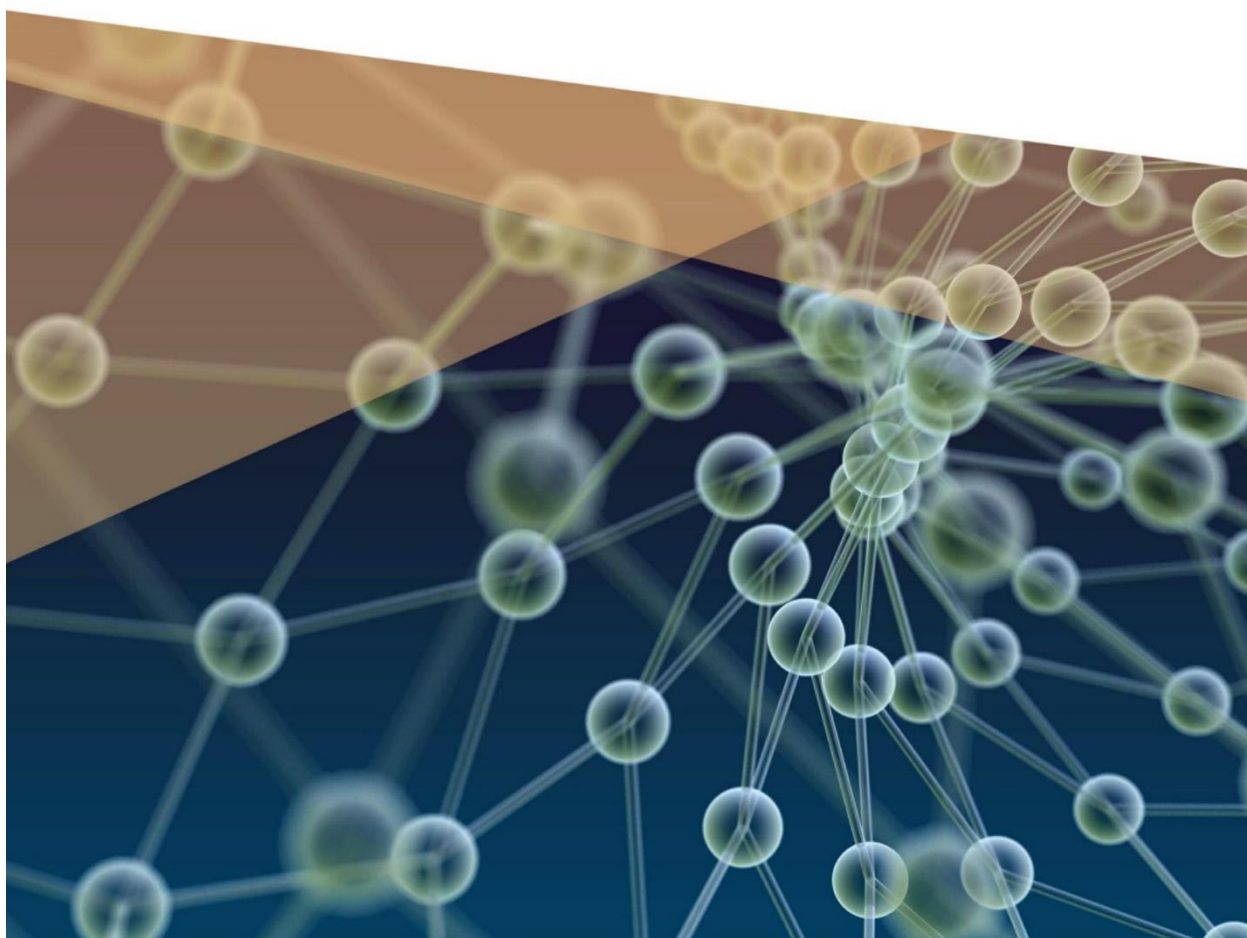
- 51 Hausman, K., 2014. 3D Printing for Dummies. John Wiley & Sons, Inc.J. White, J. Bell, J.B. Saunders, P. Williamson, M. Makowska, A. Farquharson, K.L. Beebe, *Drug Alcohol Depend.* 103 (2009) 37–43.
- 52 Haines, T. H. 1983. Anionic lipid headgroups as a proton-conducting pathway along the surface of membranes: a hypothesis. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 80:160–164.
- 53 Tonge, S. R., and B. J. Tighe. 2001. Responsive hydrophobically associating polymers: a review of structure and properties. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 53:109–122.
- 54 Claracq, J., S. F. C. R. Santos, ., J.-M. Corpart. 2002. Rigid interior of styrene-maleic anhydride copolymer aggregates probed by fluorescence spectroscopy. *Langmuir.* 18:3829–3835.
- 55 Olea, A. F. 2012. *Hydrophobic Polyelectrolytes.* John Wiley, New York, pp. 211–233.
- 56 Tang, R., W. Ji, and C. Wang. 2011. pH-Responsive micelles based on amphiphilic block copolymers bearing ortho ester pendants as potential drug carriers. *Macromol. Chem. Phys.* 212:1185–1192.
- 57 Silvius, D. J. R. 1982. Thermotropic phase transitions of pure lipids in model membranes and their modifications by membrane proteins. In *Lipid-Protein Interactions.* John Wiley, New York.
- 58 Dobrynin, A. V., and M. Rubinstein. 1999. Hydrophobic polyelectrolytes. *Macromolecules.* 32:915–922.

ДОДАТКИ



Advanced Polymer Materials and Technologies

Recent Trends and Current Priorities



CONTENTS

1.	Advanced polymer composites for flexible electrochemical energy storage	7
	V. Khomenko, D. Patlun, B. Savchenko, N. Sova	
2.	An experimental study on the properties of recycled polypropylene highly filled with the sand as a modern composite material	14
	Łukasz Garbacz	
3.	Composites based on thermoplastic starch filled with cellulose waste from the food industry	20
	R. Moskal, O. Ishchenko, V. Plavan, I. Liashok, M. Ivaskiv	
4.	Current trends in the production of polymer film materials for dental purposes	25
	V. Shvets, V. Plavan, O. Ishchenko, I. Liashok, M. Koliada	
5.	Development of a method of acid-polymeric surface modification of clay minerals for wastewater treatment	32
	N. V. Tarasenko, Yu. O. Budash, V. P. Plavan, M. K. Koliada, R. Ya. Petrunko	
6.	Development of active films based on modified starches	38
	D. Kuchynska, O. Ishchenko, I. Liashok	
7.	Development of epoxy composites resistant to impact loads	41
	O. Sapronov, A. Buketov, L. Sapronova, P. Vorobiov	
8.	Development of equipment for the production of hydrogel films by centrifugal molding	48
	O. Grytsenko, N. Baran, P. Voloshkevych, O. Strogan	
9.	Electrospinning possibilities for natural proteins with bioactive additives	57
	Akvilė Andziukevičiūtė Jankūnienė, Ugnė Zasčiurinskaitė, Aistė Balčiūnaitienė, Jonas Viškelis, Erika Adomavičiūtė, Carmen Gaidau, Maria Rapa, Virgilijus Valeika, Virginija Jankauskaitė	
10.	Evaluation of the graphite uniformity distribution in PVC matrix	64
	Dmytro Novak, Natalia Berezhnenko, Valentyn Vasylenko, Kyrylo Chistylin	
11.	Features in obtaining hydrogel dressings for medical purposes	70
	O. Grytsenko, N. Baran, O. Kushta, M. Panas	
12.	Features of the protective effect of modified titanium dioxide in coatings based on epoxy compositions	80
	T. Humenetskyi, N. Chopyk, K. Bratash	
13.	Filtration drying of food industry waste	85
	O. Ivashchuk, V. Atamanyuk, R. Chyzhovych, Z. Hnativ, S. Kiiiaieva	

EBALUATION OF THE GRAPHITE UNIFORMITY DISTRIBUTION IN PVC MATRIX

DMYTRO NOVAK¹, NATALIA BEREZHENKO², VALENTYN VASYLENKO¹, KYRYLO CHISTYLIN¹

¹*Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine, Kyiv, Nemyrovycha-Danchenka Street, 2, novak.knutd@gmail.com*

²*State Research Institute of the Ministry of Internal Affairs of Ukraine, Ukraine, Kyiv, Y. Gutsalo Lane, 4a*

Abstract: EBAluation of the graphite brand MCMB (TB-17) uniformity distribution in the emulsion polyvinyl chloride brand Vinnolit EP 6854 matrix was conducted using developed software. Python programming language and libraries: PIL, Numpy, Matplotlib, Xlsxwriter were used for software development.

Introduction

To assess the homogeneity of the distribution of filler particles in composite materials, you can use the segmentation method (dividing the image into areas for which a homogeneity criterion is met, for example, highlighting areas of approximately the same brightness or the ratio of the pixels on the image). The concept of an image area is used to define a related group of image elements that have certain common features (properties) [1].

Segmentation of non-trivial images is one of the most difficult tasks in digital image processing. Very often, the final result of computer analysis of images depends on the accuracy of segmentation, therefore considerable attention should be paid to increasing the reliability of the segmentation algorithm [2].

One of the main and simplest ways is to build a segmentation using a threshold. The threshold is a feature (property) that helps to divide the desired signal into classes. The operation of threshold division is based on matching the brightness value of each pixel of the image with a given threshold value. Choosing the appropriate threshold value makes it possible to select areas of a certain type on the image.

The threshold division operation, which results in a binary image, is called binarization. The purpose of the binarization operation is to radically reduce the amount of information contained in the image. In the process of binarization, the original halftone image, which has a certain number of brightness levels, is

transformed into a black-and-white image, the pixels of which have only two values - 0 and 1. Since the amount of information in the binary image is less than in the halftone image, then the binary image easier to process, store and forward [3].

The purpose of the work is to evaluate graphite uniformity distribution in a PVC matrix. In order to achieve this purpose, it was necessary to graphically analyze the filler distribution in the polymer matrix, convert obtain data into a binary image, cluster binary images and calculate the mixing index of these composites.

Materials and methods

The Python programming language and libraries: PIL, Numpy, Matplotlib, Xlsxwriter were used to develop the software designed to evaluate the homogeneity of the filler distribution in the PVC matrix. A BIOLAM type optical microscope was used for optical microscopy. Using the Image module of the PIL library and the convert method, images obtained from an optical microscope were converted into binary. The resulting microphotographs were converted into a data array using the Numpy library and the Asarray method. After conversion, the process of dividing the data array into subarrays took place [4].

To study the uniform distribution of particles of different types of fillers in the films cluster method of image analysis was used for further statistical analysis of data [5]. For this method micrographs of films conventionally were divided into a given number of areas and the concentration of the dispersed phase in each cluster was determined. The uniformity of particles distribution in the films was assessed to rate of mixing index (Kn.), which is the ratio of the standard deviation of the concentration of particles in clusters (S) to their average concentration in the sample (Pm.):

$$Kn. = (S / Pm.) \times 100\%$$

To obtain the researched composites polyvinyl chloride (PVC) brand Vinnolit EP 6854 was chosen as the polymer matrix filled by graphite brand MCMB (TB-17). Dioctyl Phthalate (DOP) was used as a plasticizer.

Preparation of the compositions was carried out using a laboratory mixer. After mixing the components, they were placed in a heated mold. The mold with the composite mixture was placed in a thermal chamber for heating and the transition of the composition into a highly plastic state. The obtained plastisol was placed in a mold and then placed in a vacuum oven, where plasticization of the conductive PVC composition took place at a temperature of 130-140 °C. As a result of the research, the following PVC compositions have been selected (Table).

Table – Recipes of PVC compositions

Components	Content of components in the composition, % vol.			
	a	b	c	d
PVC	35	35	35	35
DOP	60	55	45	35
Graphite	5	10	20	30

Results and discussion

Using optical microscopy, the distribution of graphite in the PVC matrix was compared for samples with different filler contents. Fig. 1 shows microphotographs of PVC composite films containing up to 30 vol. % of filler.

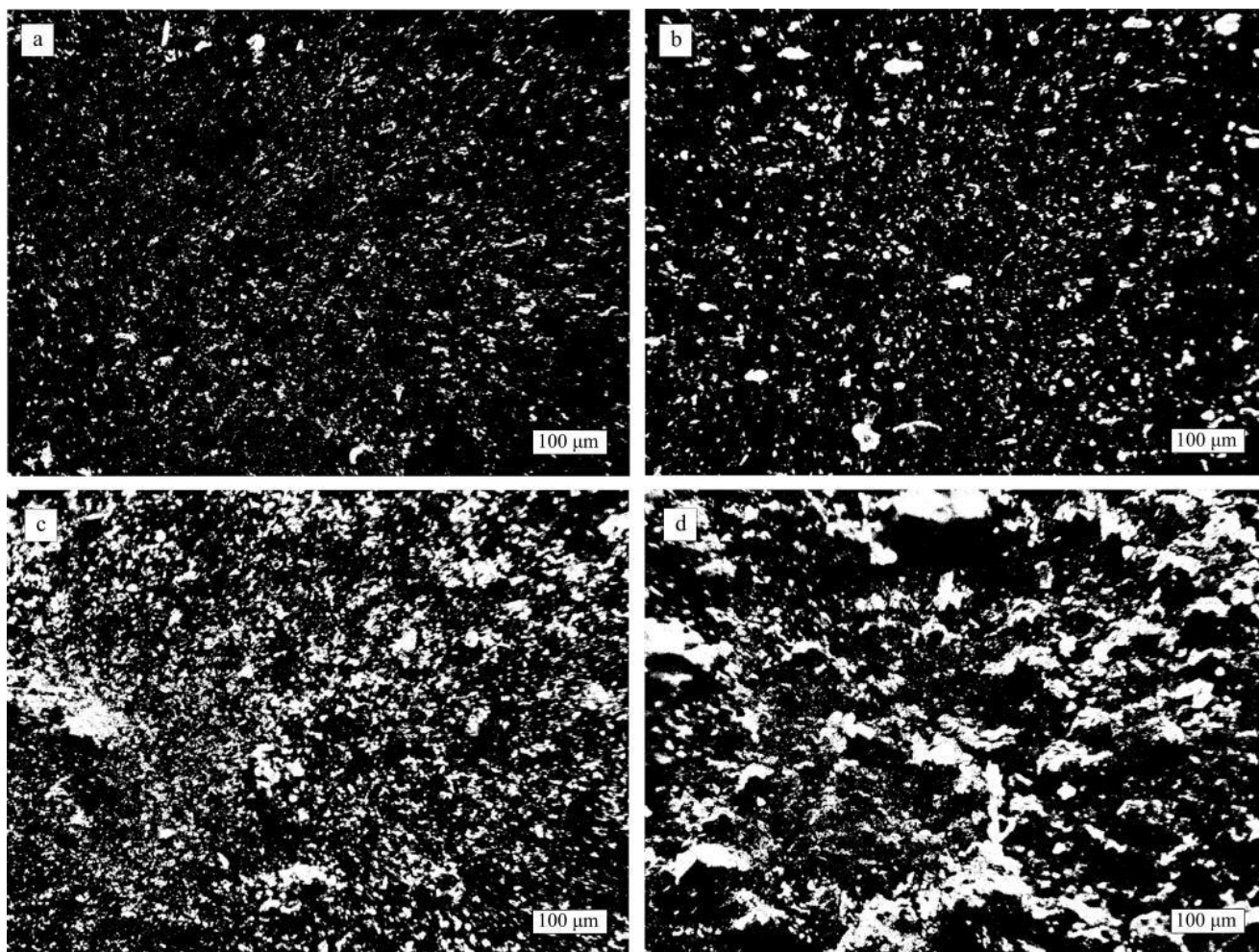


Fig. 1. - Reflected light microscopy images of composite films based on PVC, containing graphite as filler: a) 5 vol. %; b) 10 vol. %; c) 20 vol. %; d) 30 vol. %

The morphology of the films and filler distribution greatly depends on their concentration. Samples are characterized by visible aggregation of filler particles.

This can be a result of weak interaction on PVC-margin compared to interaction between filler particles. This can be due to the filler's polymerphoby towards the macromolecules of the polymer matrix. The particles aggregation could be a result of an extremely high surface concentration of filler, which can be observed by the microphotograph's examination [6].

Results of the research of filler uniformity distribution in PVC composite films are shown in Fig. 2. The PVC composition with 30 vol. % of filler is characterized by the highest heterogeneity of particles distribution ($K_n = 11.6\%$). Heterogeneity for PVC composite films containing 20 vol. % of filler is higher than for PVC composite films containing 10 and 5 vol. % of a filler, but lower than for PVC composition with 30 vol. % of filler. Data comparison shows that films containing 5 and 10 vol. % of graphite ($K_n \approx 2.7\%$) are characterized by the highest uniformity. The higher value of K_n for PVC composition filled by colloidal graphite from 20 to 30 vol. % can be explained by the aggregation of the filler content in the polymer matrix [7, 8]. These results were compared with data obtained by the same homogeneity assessment method without the use of computer automation. The results of this comparison indicate the suitability of the created homogeneity assessment software for practical use [4].

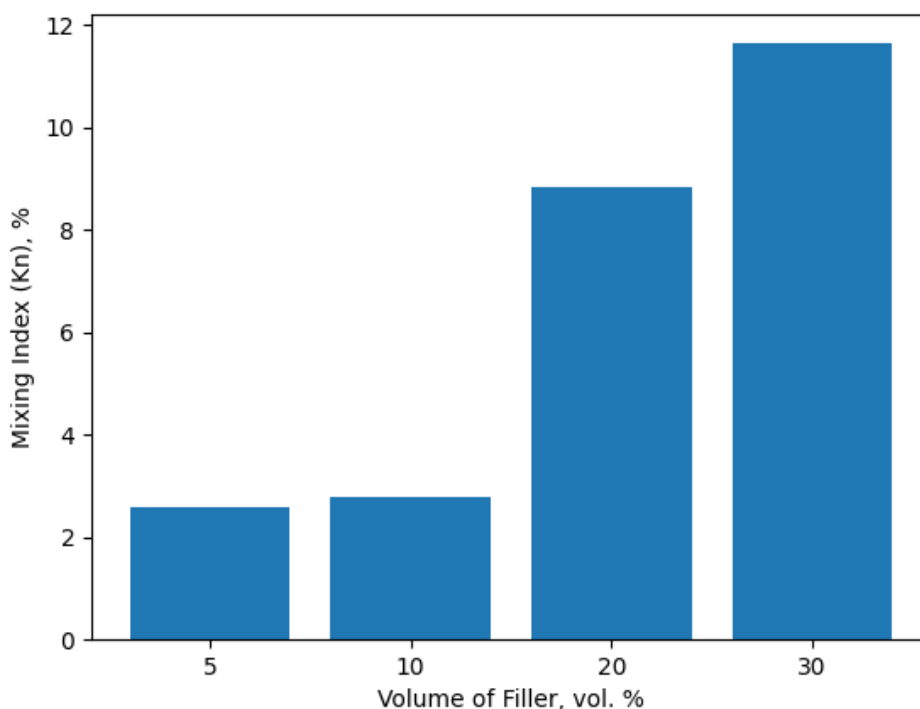


Fig. 2. - Histogram for mixing index (K_n) of conductive PVC compositions from the content of graphite

Conclusions

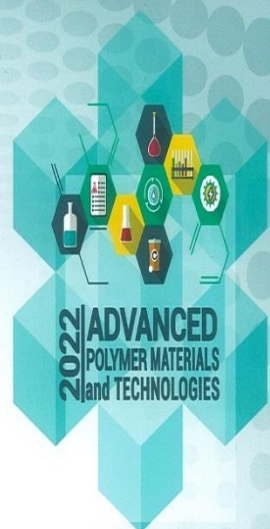
Using the developed software, the influence of graphite content on the homogeneity of polyvinyl chloride compositions was determined. The increase of the graphite content from 5 to 30% vol. leads to an increase of the composition mixing index from 2.6 % to 11.6 %, which is due to the aggregation of the filler in the polyethylene matrix. Obtained results affirm that the heterogeneity of particles distribution should be considered while creating composite films with a determined (predicted) level of homogeneity.

References:

1. Yakaboylu, G. A.; Sabolsky, E. M. Determination of a Homogeneity Factor for Composite Materials by a Microstructural Image Analysis Method. *Journal of Microscopy* 2017, 266 (3), 263–272. <https://doi.org/10.1111/jmi.12536>.
2. Krygier, M. C.; LaBonte, T.; Martinez, C.; Norris, C.; Sharma, K.; Collins, L. N.; Mukherjee, P. P.; Roberts, S. A. Quantifying the Unknown Impact of Segmentation Uncertainty on Image-Based Simulations. *Nature Communications* 2021, 12 (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25493-8>.
3. Image segmentation <https://habr.com/ru/post/128768/> (accessed 2022 -10 -20).
4. Novak, D. S.; Maryniaka, K. A. Development of software for EBAvaluation of uniformity of filler distribution in a polymer matrix. *Technologies and Engineering* 2021. <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2021.6.4>.
5. Hill, T.; Lewicki, P.; Lewicki, P. *Statistics: Methods and Applications: A Comprehensive Reference for Science, Industry, and Data Mining*; StatSoft, Inc., 2006.
6. Novak, D.; Budash, Y.; Plavan, V.; Kucherenko, E. Effect of the Colloidal Graphite Filler on the Properties of Electroconductive Polyethylene Compositions. *Materials Today: Proceedings* 2022, 50, 514–517. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.304>.
7. Király, A.; Ronkay, F. Effect of Filler Dispersion on the Electrical Conductivity and Mechanical Properties of Carbon/Polypropylene Composites. *Polymer Composites* 2013, 34 (7), 1195–1203. <https://doi.org/10.1002/pc.22530>.
8. Alshammari, B. A.; Al-Mubaddel, F. S.; Karim, M. R.; Hossain, M.; Al-Mutairi,

A. S.; Wilkinson, A. N. Addition of Graphite Filler to Enhance Electrical, Morphological, Thermal, and Mechanical Properties in Poly (Ethylene Terephthalate): Experimental Characterization and Material Modeling. *Polymers* 2019, 11 (9), 1411. <https://doi.org/10.3390/polym11091411>.

CERTIFICATE OF ATTENDANCE



This is to certify that

KYRYLO CHISTYLIN



Has attended

4th International Conference

"Advanced Polymer Materials and Technologies"

Kyiv National University of Technologies & Design

Lviv Polytechnic National University

Deputy Chairwoman of the Scientific Committee,
Vice-Rector for Research and Innovation KNUTD,
prof. Liudmyla Hanushchak-Yefimenko

