

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний університет кораблебудування імені адмірала
Макарова

Навчально-науковий інститут(факультет) Кораблебудівний

Кафедра: Матеріалознавства і технології металів

«Допущений до захисту»

Завідувач кафедри

«24 червня» 2024 р.

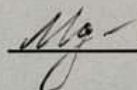


КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

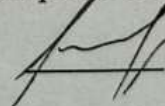
на здобуття ступеня вищої освіти «магістр»

натему: «Дослідження технології та процесів структуроутворення
композиційних полімерних матеріалів з графеном»

Виконала: студентка 6131м групи

 **Риженко М. Ю.**

Керівник роботи: к.т.н., доцент

 **Лебедєва Н.Ю.**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет кораблебудування імені адмірала
Макарова

Навчально-науковий інститут (факультет) Кораблебудівний
Кафедра : Матеріалознавства і технології металів
Спеціальність: 132 - Матеріалознавство
Освітня програма: «Композиційні та порошкові матеріали, покриття»

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Гарант освітньої програми

« ____ » _____ 2024 р.

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ
На здобуття ступеня вищої освіти «магістр»

Студенту: Риженко Маргариті Юріївні

1. Тема роботи «Дослідження технології та процесів
структурування композиційних полімерних матеріалів з графеном»

Керівник роботи: Лебедєва Наталія Юріївна

Затверджені наказом ректора _____ від « ____ » _____ 2024 р.

2. Термін подання роботи: « ____ » _____ 2024 року.

3. Вихідні дані по роботі: графен, термопластичні полімери армовані
графеном.

4. Перелік питань, що належать до розробки (найменування розділів):

1. Стан та перспективи застосування наноструктурованих композиційних
матеріалів; 2. Дослідження технологій виготовлення, структури та
властивостей вихідних матеріалів; 3. Вплив параметрів технологічного
процесу на структуру і властивості полімерного композиційного матеріалу
армованого графеном; 4. Розробка та удосконалення технологічного процесу
виготовлення композитних полімерних матеріалів з графеном; 5. Розрахунок
техніко-економічних показників виготовлення термопластів армованих
графеном; 6. Розробка заходів щодо охорони праці та навколишнього
середовища при роботі з полімерами, армованими графеном.

5. Перелік презентаційних матеріалів:

6. Консультанти розділів проекту

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	к.т.н., доцент Лебедева Н.Ю.		
2	к.т.н., доцент Лебедева Н.Ю.		
3	к.т.н., доцент Лебедева Н.Ю.		
4	к.т.н., доцент Лебедева Н.Ю.		
5	к.т.н., доцент Лебедева Н.Ю.		

7. Дата видачі завдання «_____» _____ 2024 року.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів дипломної роботи	Строк виконання етапів	Примітка
1.	Стан та перспективи застосування наноструктурованих композиційних матеріалів	01.11	
2.	Дослідження морфологічних характеристик вихідних матеріалів, структури, фазового складу та властивостей графену	9.11	
3.	Розробка технічних рекомендацій щодо змішування полімеру з графеном	19.11	
4.	Розрахунок техніко-економічних показників запропонованої технології	30.11	
5.	Розробка заходів щодо охорони праці та навколишнього середовища на підприємствах	4.12	
6.	Графічна частина	10.12	
7.	Підготовка загальних висновків і складання списку джерел інформації, оформлення додатків.	15.12	
8.	Оформлення розрахунково-пояснювальної записки.	20.12	

Студент _____ Риженко М. Ю

Керівник роботи _____ Лебедева Н. Ю.

АНОТАЦІЯ

Кваліфікаційна робота «Дослідження технології та процесів структуроутворення композиційних полімерних матеріалів з графеном» складається з пояснювальної записки, яка містить 98 стор., 30 рис. 6 табл., 47 джерел.

Метою роботи є аналіз впливу технології виготовлення на процеси структуроутворення та властивості композиційних полімерних матеріалів з графеном.

Об'єкт дослідження – процеси структуроутворення полімерних композиційних матеріалів армованих графеном.

Предмет дослідження – закономірності формування структури та властивостей полімерних композиційних матеріалів з графеном.

Проаналізовано сучасний розвиток наноструктурованих композиційних матеріалів, та перспективи застосування графену, як наповнювача для них. Визначено основні методи отримання графену, проведено дослідження структури та властивостей. Встановлено, що комплексний контроль температури, швидкості обертання шнека, концентрації, способу введення графену та швидкості охолодження дозволяє досягти максимальних експлуатаційних характеристик армованих графеном термопластів.

Вдосконалено метод змішування полімеру з графеном. Запропоновано метод одночасного змішування та хімічної модифікації графену, що дозволяє отримати функціоналізовані графенові пластинки із спрощеною технологією. Розроблено технологічну схему виробництва полімерів, армованих графеном.

Ключові слова: ГРАФЕН, ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ, ПРОЦЕСИ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ, ТЕХНОЛОГІЧНІ ПАРАМЕТРИ, СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ.

ABSTRACT

The qualification work «Research of technology and processes of structure formation of composite polymeric materials with graphene» consists of an explanatory note containing 98 pages, 30 figures, 6 tables, 47 sources.

The aim of the work is to analyze the influence of manufacturing technology on the processes of structure formation and properties of composite polymeric materials with graphene.

The object of study is the processes of structure formation of polymeric composite materials reinforced with graphene.

The subject of the study is the regularities of structure formation and properties of polymeric composite materials with graphene.

The paper analyzes the current development of nanostructured composite materials and the prospects for the use of graphene as a filler for them. The main methods of graphene production are determined, the structure and properties are studied. It was found that the complex control of temperature, screw speed, concentration, method of graphene injection, and cooling rate allows achieving maximum performance characteristics of graphene-reinforced thermoplastics.

The method of polymer mixing with graphene has been improved. A method of simultaneous mixing and chemical modification of graphene is proposed, which allows to obtain functionalized graphene plates with a simplified technology. A technological scheme for the production of graphene-reinforced polymers has been developed.

Keywords: GRAPHENE, POLYMER COMPOSITE MATERIALS, STRUCTURE FORMATION PROCESSES, TECHNOLOGICAL PARAMETERS, STRUCTURE, PROPERTIES.

ЗМІСТ

Вступ.....	
Розділ 1. Стан та перспективи застосування наноструктурованих композиційних матеріалів.....	
1.1. Аналіз сучасного стану наноструктурованих композиційних матеріалів.....	
1.2. Аналіз структури та властивостей графіту.....	
1.3. Перспективи застосування графену.....	
1.4. Висновки та постановка задачі дипломної роботи.....	
Розділ 2. Дослідження технологій виготовлення, структури та властивостей вихідних матеріалів.....	
2.1. Аналіз технологій отримання та процесів структуроутворення графену.....	
2.2. Аналіз структури і властивостей термопластів.....	
2.3. Висновки.....	
Розділ 3. Вплив параметрів технологічного процесу на структуру і властивості полімерного композиційного матеріалу армованого графеном.....	
3.1. Аналіз технологій виготовлення композиційного матеріалу.....	
3.2. Вплив параметрів технологічного процесу на фізико-механічні властивості композиційного матеріалу.....	
3.3. Аналіз структури поверхні термопластів армованих графеном.....	
3.4. Аналіз фізико-механічних та хімічних властивостей полікомпозитів армованих графеном.....	
3.4. Висновки.....	
Розділ 4. Розробка та удосконалення технологічного процесу виготовлення композитних полімерних матеріалів з графеном.....	
4.1. Технологічна схема.....	
4.2. Вибір обладнання для додавання графену до полімерних матеріалів.....	
4.3. Конструктивна розробка процесу змішування.....	
4.4. Планування ділянки для армування термопластів графеном.....	
4.5. Висновки.....	
Розділ 5. Розрахунок техніко-економічних показників виготовлення термопластів армованих графеном.....	
5.1. Розрахунок одноразових витрат.....	
5.2. Розрахунок витрат на сировину.....	
5.3. Розрахунок витрат на оплату праці.....	
5.4. Розрахунок амортизаційних витрат, ремонту обладнання та поточних витрат.....	
5.5. Розрахунок собівартості виробу.....	
5.6. Висновки.....	
Розділ 6. Розробка заходів щодо охорони праці та навколишнього	

середовища при роботі з полімерами, армованими графеном.....	
Загальні висновки.....	
Список літератури	
Додатки.....	

ВСТУП

Сучасний розвиток науки і техніки висуває високі вимоги до властивостей матеріалів, що використовуються в різних галузях промисловості. Особливу увагу привертають композиційні полімерні матеріали, які здатні поєднувати в собі переваги полімерів та наповнювачів. Одним із найбільш перспективних наповнювачів для створення таких матеріалів є графен.

Дослідження графену зумовлені його численними фізико-хімічними властивостями. Графен - це простий та легкий матеріал, який можна використовувати для виробництва широкого спектру матеріалів, від функціональних гнучких плівок і композитів, до біоміметичних пристроїв для медичного застосування.

Сьогодні графен знаходиться в центрі інтенсивних досліджень, і його використання передбачається у найрізноманітніших галузях: від мікроелектроніки та енергетики до медицини та космічних технологій. Через свої унікальні властивості графен може спричинити технологічний прорив у багатьох індустріях, включаючи створення нових матеріалів із підвищеною міцністю та гнучкістю, суперконденсаторів, нових типів батарей, сенсорів та багатьох інших пристроїв.

Його використання як армуючого елементу в полімерних композитах дозволяє значно покращити механічні, електричні та теплові властивості полімерної матриці. Разом із тим, технологія отримання та структуроутворення композитів із графеном вимагає детального вивчення, оскільки ключовим фактором успіху є рівномірна дисперсія графену у полімері та його стабільна взаємодія з полімерною матрицею.

Мета роботи: Проаналізувати вплив технології виготовлення на процеси структуроутворення та властивості композиційних полімерних матеріалів з графеном.

Об'єкт досліджень: Полімери армовані графеном.

РОЗДІЛ 1. СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1. Аналіз сучасного стану наноструктурованих композиційних матеріалів.

Композиційні матеріали, які являють собою гетерогенні системи, що містять, принаймні, одну фазу з розміром структурного елементу менше 100 нм називаються нанокомпозитними матеріалами. В основу створення нанокомпозитів покладено поєднання в одному матеріалі кращих властивостей складових його компонентів, спрямованих на поліпшення його фізико-механічних, хімічних, магнітних, високотемпературних властивостей, на стабілізацію наноструктури при отриманні нанокомпозиту, а також у процесі його експлуатації.

У даний час отримані десятки нанокомпозитів з високими фізико-механічними властивостями. Існує величезна кількість наукових публікацій, монографій з їх отримання і вивчення фізико-механічних і хімічних властивостей. На рис. 1.1 показано типи нанокомпозитних матеріалів.

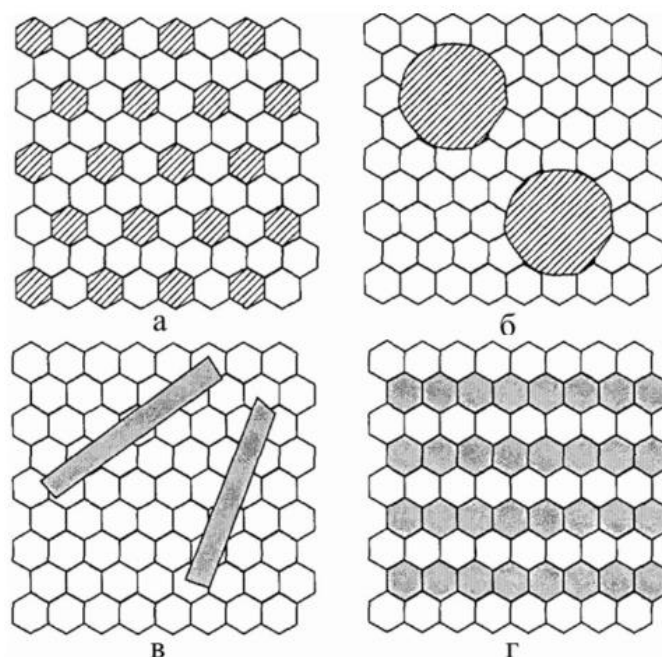


Рис.1.1. Типи нанокомпозитів: а – нано-нано; б – нано-мікро; в – нано-нановуса; г – нано-наношар [1]

Новим напрямом у створенні полімерних композиційних матеріалів є нанополімерне матеріалознавство. Для отримання полімерних нанокомпозитів як другу фазу використовують наночастинки, при цьому необхідно враховувати розміри і топологію поверхні цих частинок. Як органічний компонент застосовують багато сполук і, залежно від умов, реакції та вмісту компонентів одержують матеріали з різною надмолекулярної організацією.

Як органічний компонент застосовують багато сполук (полістирол, поліімід, поліамід, полібутадієн і поліметилметакрилат) і, залежно від умов, реакції та вмісту компонентів одержують матеріали з різною надмолекулярної організацією. Нанокомпозити на основі кераміки та полімерів поєднують у собі якості складових компонентів: гнучкість, пружність, засвоюваність полімерів і характерні для стекл твердість, стійкість до зношування, високий показник світлопереломлювання. Завдяки цьому поліпшуються багато властивостей матеріалів порівняно з вихідними компонентами.

Відомо, що взаємодія полімеру з наночастинками здійснюється двома принципово різними способами – фізичним або хімічним. Нековалентна взаємодія наночастинок з макромолекулою досить слаба. У разі хемосорбції ефективність такої взаємодії визначається числом полярних груп адсорбованого полімеру на одиниці поверхні незалежно від форми макромолекул. При цьому важлива не лише присутність у полімері певних функціональних груп, але і їх інтенсивна взаємодія з поверхневими атомами наночастинок. У системах на основі нерозчинних полімерів процеси отримання нанокомпозитів істотно ускладнюються через дифузії відновлюваних іонів у полімерну матрицю [1].

Нанокомпозитні матеріали відкривають нові можливості в розробці високотехнологічних пристроїв.

Наразі набуває все більшої перспективи використання графену як наповнювача композиційних матеріалів.

1.2. Аналіз структури та властивостей графіту.

Графіт - це мінерал, який класифікується як напівметал, найстабільніша кристалічна форма вуглецю в земній корі. Зовнішній вигляд графіту показано на рис. 1.2.



Рис 1.2. Графіт [2]

Графіт зустрічається в природі в магматичних і метаморфічних породах, де високі температури і тиск стискають вуглець в графіт в таких породах, як графітовий сланець і кристалічний сланець. Ці мінерали можна знайти в Судетах, Карпатах, Татрах, горах Азії, Африки та Америки. Найбільші потужності з виробництва графіту наразі розташовані в Китаї, який також є однією з країн з найбільшим попитом на цю сировину [3, 4].

Графіт може утворюватися в результаті метаморфізму вуглецевих відкладів, в результаті реакцій між сполуками вуглецю і гідротермальними розчинами або магматичними флюїдами, або в результаті кристалізації магматичного вуглецю. Він зустрічається у вигляді ізольованих лусочок, великих мас або жил у древніх кристалічних породах, гнейсах, сланцях, кварцитах і мармурах, а також у гранітах, пегматитах та вуглецевих глинистих сланцях.

Вчені також розробили методи штучного отримання графіту шляхом нагрівання матеріалів з високим вмістом вуглецю. Багатий вуглецем матеріал нагрівається до 2500 до 3000° С, що досить гаряче, щоб «очистити» матеріал від забруднень, дозволяючи вуглецю формувати свої шестикутні листи [2].

Графіт повністю складається з атомів вуглецю (C). Кожен атом вуглецю утворює чотири ковалентні зв'язки з іншими атомами вуглецю, утворюючи мережу атомів вуглецю [5].

З найчастіших домішок: водень (H), азот (N), вуглекислий газ (CO_2), чадний газ (CO), метан (CH_4), аміак (NH_3), сірководень (H_2S), вода (H_2O) [6].

Графіт має шарувату структуру, яка є класичним прикладом ковалентно-шаруватих матеріалів. Основною будовою графіту є плоскі шари атомів вуглецю, що утворюють двовимірні гексагональні ґратки. Кожен атом вуглецю в межах одного шару зв'язується міцними ковалентними зв'язками з трьома сусідніми атомами, утворюючи сітку з правильними шестикутниками. Моделі сітки графіту можна побачити на рис. 1.3. Відстань між атомами вуглецю в такій площині складає приблизно 0,142 нм, що є типовою відстанню для ковалентних зв'язків у вуглецевих матеріалах.

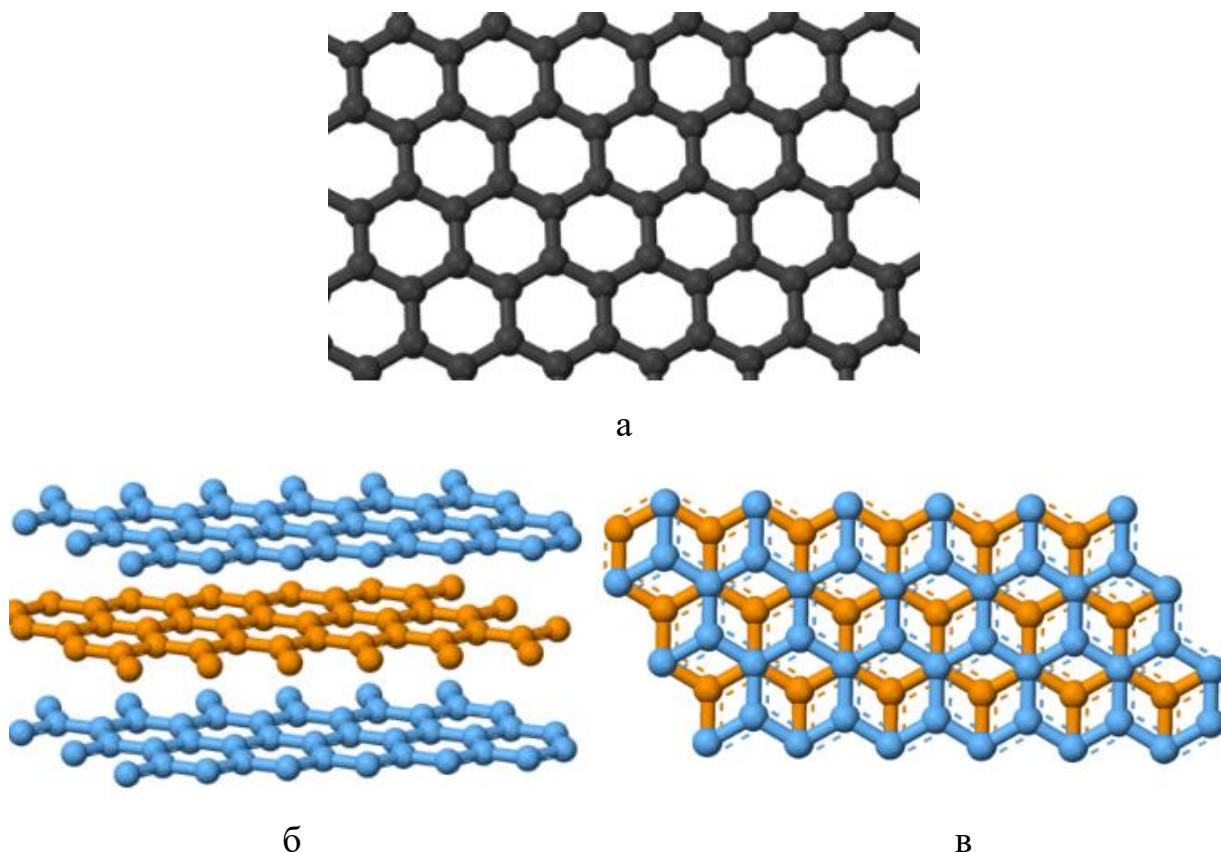


Рис. 1.3. Моделі сітки графіту: а - кульково-сірникова модель шару графіту [7], б - вид збоку, в - вид згори [8]

Окремі шари графіту розташовані один над одним і зв'язані слабкими міжмолекулярними взаємодіями типу електростатичних сил. Ці сили набагато слабші, ніж ковалентні зв'язки всередині шарів, що обумовлює легке ковзання шарів відносно один одного [9].

Міжшарова відстань у графіті складає приблизно 0,335 нм, що значно більше, ніж міжатомні відстані в площині, що є ще одним підтвердженням слабкості зв'язків між шарами. Самі шари можуть бути зміщені один відносно одного за схемою АВАВ, що створює характерну кристалічну структуру, яка показана на рис. 1.4 [10].



Рис. 1.4. Елементарна комірка графіту [10]

Через наявність делокалізованих електронів у π -орбіталях, які не беруть участі у ковалентних зв'язках, графіт також проявляє електропровідність уздовж площин. Це означає, що електрони можуть вільно рухатися вздовж шарів, забезпечуючи графіту здатність проводити електричний струм, що є рідкісною властивістю для неметалів.

Графіт також може існувати в різних поліморфних формах. Основною формою є гексагональна, але існує також рідкісна ромбічна форма, яка характеризується відмінною послідовністю розташування атомів вуглецю між шарами.

Графіт має порівняно невелику щільність (близько 2,09–2,23 г/см³), яка залежить від пористості матеріалу та способу його виробництва. Це робить

графіт легким матеріалом у порівнянні з металами та іншими твердими речовинами.

Одна з найвизначніших властивостей графіту – його висока електропровідність у площині шарів, обумовлена делокалізацією π -електронів у площинах графенових шарів. Електрони можуть вільно переміщуватися в межах кожного шару, що забезпечує високу провідність у цьому напрямку. Проте між шарами провідність значно нижча через слабкі міжшарові взаємодії.

Теплопровідність графіту також є високою вздовж площин шарів (до 2000 Вт/(м·К) при низьких температурах). Ця властивість робить графіт ефективним матеріалом для теплопередачі в умовах високих температур. Проте теплопровідність у напрямку перпендикулярному до шарів значно менша, що підкреслює анізотропний характер цього матеріалу.

Графіт має металевий блиск, який особливо помітний на шліфованих поверхнях, і варіює від темно-сірого до чорного кольору. Його зовнішній вигляд визначається структурою шарів, які відбивають світло.

Графіт може витримувати дуже високі температури без значних змін структури, що робить його ідеальним матеріалом для використання в умовах екстремальних температур. Він здатний працювати при температурах понад 3000 °С у вакуумі або інертній атмосфері, що дозволяє використовувати його в таких додатках, як елементи теплових екранів, електроди у печах та тиглі для плавки металів.

При кімнатних температурах графіт є досить інертним матеріалом, стійким до дії багатьох кислот і лугів. Це дозволяє його використовувати в агресивних хімічних середовищах та умовах високих температур. Лише при дуже високих температурах або за умов високої хімічної активності графіт може взаємодіяти з оточуючими речовинами.

Окислення графіту відбувається при високих температурах, починаючи з приблизно 700–800 °С у присутності кисню, коли утворюється вуглекислий газ або оксид вуглецю. У вакуумі або інертних атмосферах графіт здатен

витримувати ще вищі температури без змін, що робить його незамінним у високотемпературних середовищах, таких як печі або тиглі.

Графіт може вступати у реакцію з деякими металами при високих температурах з утворенням карбідів. Це особливо стосується активних металів, таких як титан або кремній, що може призводити до утворення твердих і стійких карбідів на поверхні графіту.

Завдяки своїй хімічній стійкості графіт має високу корозійну стійкість у різних агресивних середовищах, що робить його ідеальним для використання в хімічній промисловості.

Графіт характеризується низькою твердістю, яка коливається в межах 1–2 за шкалою Мооса. Це обумовлено його шаруватою структурою, де атоми вуглецю всередині одного шару зв'язані міцними ковалентними зв'язками, а між окремими шарами діють слабкі ван-дер-ваальсові сили. Завдяки цій особливості графіт легко піддається стиранню, що знаходить застосування у виробництві олівців і мастильних матеріалів. Ковзання шарів графіту відносно один одного дозволяє легко розривати ці слабкі міжшарові зв'язки, забезпечуючи м'якість матеріалу.

Міцність графіту варіює залежно від напрямку навантаження. Вздовж площин атомів вуглецю графіт демонструє відносно високу міцність завдяки міцним ковалентним зв'язкам між атомами в межах шарів. Проте між шарами атоми з'єднані лише слабкими ван-дер-ваальсовими силами, що робить графіт вразливим до розшарування при прикладенні сил у перпендикулярному напрямку. Це явище відоме як анізотропія міцності.

Однією з ключових механічних властивостей графіту є його здатність виконувати роль сухого мастила. Завдяки слабким міжшаровим взаємодіям атоми вуглецю в окремих шарах можуть легко ковзати один відносно одного, забезпечуючи низький коефіцієнт тертя. Це робить графіт чудовим мастильним матеріалом для механізмів, що працюють у високотемпературних умовах або в агресивних середовищах, де рідкі мастила не можуть використовуватися [3,11,12,13,14].

1.3. Перспективи застосування графену.

При розшаруванні графіту тобто розділенні на окремі графенові шари утворюється графен [15].

Графен поєднує у собі низку властивостей. Цим він приваблює тисячі вчених по всьому світу для досліджень у різних галузях (фізика, хімія, біологія). Унікальність графену полягає в поєднанні високої електропровідності, теплопровідності, міцності, гнучкості, еластичності, хімічної стійкості, високим коефіцієнтом оптичного поглинання. Однак завжди слід пам'ятати, що перелічені властивості притаманні саме ідеальному одношаровому графену. Коли графен характеризують як унікальний матеріал, маючи на увазі його властивості, це підкреслює відсутність інших матеріалів зі співставною товщиною, які б демонстрували подібні характеристики. Це стосується інших властивостей цього матеріалу. При проведенні тих чи інших експериментів, що підтверджують особливість властивостей, варто враховувати «унікальність» графена, поправляючи розмір і масштаб [16].

Приклеївши скотч до поверхні графіту, на ньому буде сірий відбиток, у якомусь місці буде моношар атомів вуглецю, тобто графен. Даний метод виробництва графену, який називають методом клейкої стрічки або методом мікромеханічного відшарування, не підходить для промислового виробництва. Один із методів отримання – термічне розкладання карбіду кремнію (SiC) при високих температурах, що робить сам процес енергозатратним і вимагає особливих термостійких матеріалів. Також можливе використання методів хімічного осадження з газової фази та хімічне відновлення оксиду графену.

Через те, що графен легко відшаровується, створення комп'ютера на його основі, ймовірно, буде схоже на друк документів на струменевому принтері. Однак пошук ідеального способу виробництва графена все ще триває.

Завдяки своїм унікальним властивостям графен є найтоншим об'єктом, коли-небудь отриманим, має високу міцність, еластичність і теплопровідність, світлопропускання, добре проводить електричний струм, А носієм заряду в ньому є безмасовий ферміон Дірака, тому він може широко використовуватися при створенні нових матеріалів для інноваційної електроніки [17].

1. Використання графену в електроніці

Однією з найважливіших сфер застосування графену є електроніка. Унікальні електронні властивості графену роблять його перспективним матеріалом для створення новітніх електронних пристроїв, таких як транзистори, гнучкі дисплеї, сенсори та інші електронні компоненти.

Графен має високу електронну рухливість, що дозволяє створювати швидкі та ефективні транзистори. Це відкриває можливість для розробки нових поколінь транзисторів, які можуть замінити кремнієві транзистори в напівпровідниковій індустрії. Завдяки низькому електричному опору графеновий транзистор може працювати на частотах, які недоступні традиційним напівпровідниковим матеріалам, що відкриває перспективи для високочастотної електроніки, мікрохвильових пристроїв і навіть квантових комп'ютерів.

Графен володіє високою механічною міцністю та гнучкістю, що дозволяє створювати надтонкі і гнучкі електронні пристрої, такі як дисплеї і сенсорні панелі. Використання графену в органічних світлодіодних дисплеях дозволяє створювати більш енергоефективні і тонкі екрани, які можуть згинатися і приймати різні форми, що є перспективним для розвитку носимої електроніки.

Графенові сенсори можуть бути використані для вимірювання різноманітних фізичних, хімічних і біологічних параметрів. Висока чутливість графену до навколишнього середовища та його реактивність до зміни електронної структури під впливом адсорбованих молекул роблять його ідеальним для створення сенсорів, здатних виявляти дуже малі концентрації

газів або біомолекул. Це дозволяє використовувати графенові сенсори в екологічному моніторингу, медичній діагностиці та промисловому контролі.

2. Використання графену в енергетиці

Графен знаходить широке застосування в енергетиці, зокрема в галузі зберігання та перетворення енергії.

Графен завдяки своїй великій питомій площі поверхні і високій електропровідності є перспективним матеріалом для створення суперконденсаторів — пристроїв для зберігання енергії з високою швидкістю зарядки і розрядки. У порівнянні з традиційними електрохімічними конденсаторами, графенові суперконденсатори здатні забезпечувати значно більшу енергетичну щільність при збереженні високої потужності, що робить їх привабливими для використання в електротранспорті, портативній електроніці та системах відновлюваної енергетики.

Використання графену як електродного матеріалу у літій-іонних батареях дозволяє підвищити їх ємність і продовжити термін служби. Графеновий анод може приймати більше іонів літію, що сприяє збільшенню ємності батареї. Крім того, завдяки високій електропровідності графену, можна значно знизити внутрішній опір батарей, що дозволяє збільшити швидкість зарядки і покращити їх ефективність.

Графен має властивості, які роблять його перспективним матеріалом для використання у сонячних батареях. Він може застосовуватися як прозорий електрод у фотопоглинальних шарах сонячних елементів. Це дозволяє підвищити ефективність поглинання світла і перетворення його в електричну енергію. Дослідження в цьому напрямку спрямовані на створення більш ефективних та дешевих сонячних елементів.

3. Біомедичні застосування графену

Графен також знаходить широке застосування в біомедицині завдяки своїй унікальній поверхневій хімії, біосумісності та можливості функціоналізації для взаємодії з біомолекулами.

Графенові наноматеріали можуть використовуватися для цільової доставки ліків до конкретних тканин або клітин. Поверхню графену можна модифікувати для прикріплення молекул лікарських засобів або інших функціональних груп, які забезпечують селективну доставку в необхідні ділянки організму. Завдяки своїм малим розмірам графенові наночастинки можуть проникати через клітинні мембрани, що робить їх ефективними засобами доставки ліків у важкодоступні тканини, наприклад, у пухлини або ділянки запалення.

Графен також використовується в біосенсорах для виявлення біомолекул, таких як білки, ДНК або антитіла. Поверхня графену може бути функціоналізована для специфічної взаємодії з певними біомолекулами, що дозволяє створювати сенсори з високою чутливістю і селективністю. Такі сенсори можуть використовуватися для діагностики різних захворювань, включаючи рак, інфекційні захворювання та діабет.

Завдяки своїй механічній міцності та гнучкості графен може використовуватися як основа для створення штучних тканин. Він сприяє росту клітин, стимулює їхнє прикріплення та проліферацію. Графенові нанокомпозити можуть бути використані для створення імплантатів або штучних кісток, хрящів та інших тканин. Дослідження у цій сфері спрямовані на створення біосумісних матеріалів, що стимулюють регенерацію тканин і мінімізують відторгнення імплантатів організмом.

4. Використання графену в композитних матеріалах

Графен є одним із найбільш перспективних наповнювачів для композитних матеріалів, завдяки своїй високій міцності, легкості та електропровідності. Він може значно покращити механічні, електричні та теплові властивості традиційних полімерів, керамік або металів.

Додавання графену в полімерні матеріали дозволяє значно підвищити їхню механічну міцність, електропровідність і термічну стабільність. Такі композити знаходять застосування в аерокосмічній та автомобільній промисловостях, де є потреба в легких і міцних матеріалах. Графенові

композити також можуть використовуватися для створення антикорозійних покриттів і антистатичних матеріалів.

Графен може бути інтегрований у керамічні матриці для поліпшення їхньої міцності і стійкості до тріщин. Це має особливе значення для матеріалів, які використовуються в умовах високих температур або агресивного середовища, таких як матеріали для ядерної енергетики або аерокосмічної техніки.

Графен також може бути використаний як зміцнювальний елемент у металевих композитах, підвищуючи їхню міцність і зменшуючи вагу. Наприклад, додавання графену до алюмінієвих сплавів може знизити вагу конструкцій і підвищити їхню стійкість до механічних навантажень, що є важливим для авіаційної та автомобільної промисловостей [18,19,20,21].

1.4. Висновки та постановка задачі дипломної роботи.

1. Проаналізовано стан сучасного розвитку наноструктурованих композиційних матеріалів. Визначено, що наноструктуровані композиційні матеріали представляють собою багатофазні системи, які поєднують у собі властивості окремих компонентів. Вивчення та використання графену як нанопоповнювача відкриває перспективи для створення полімерних нанокомпозитів із винятковими властивостями, що робить цей напрям важливим для розвитку високотехнологічних галузей матеріалознавства.

2. Проведено аналіз структури та властивостей графіту. Графіт є найстабільнішою кристалічною формою вуглецю з унікальними фізико-механічними та хімічними властивостями, що обумовлено його шаруватою структурою. Висока електро- та теплопровідність, низька твердість, анізотропність і змащувальні властивості графіту роблять його незамінним у багатьох галузях промисловості.

3. Проаналізовано властивості графену та перспективи його використання. Завдяки низькій густині та високій термічній стійкості, графен є надзвичайно перспективним матеріалом для використання в авіаційній і космічній промисловостях. Загалом, графен стає ключовим елементом у розвитку інноваційних технологій і матеріалів, здатних змінити підходи в багатьох сферах виробництва й науки.

Метою роботи є дослідження процесів структуроутворення та властивостей полімерних композиційних матеріалів армованих графеном.

1.5. Постановка задачі дипломної роботи

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати наступні задачі:

1. Проаналізувати технологію отримання графену. Дослідити структуру та властивості вихідних матеріалів.

2. Дослідити структуру та властивості термопластів армованих графеном.

3. Розробити технологічні рекомендації щодо армування термопластів графеном.

4. Розробити дільницю для виготовлення полімерів армованих графеном.
5. Провести техніко-економічні розрахунки показників виготовлення термопластів з графеном.
6. Розробити заходи щодо охорони праці та навколишнього середовища на підприємствах армування полімерів графеном.

РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ВИГОТОВЛЕННЯ, СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ВИХІДНИХ МАТЕРІАЛІВ

2.1. Аналіз технологій отримання та процесів структуроутворення графену.

2.1.1. Методи виготовлення графену.

Всі методи отримання графенових шарів можна розділити на чотири групи: мікромеханічне відшарування, відновлення оксиду графену, термічне розкладання на підкладках і хімічне вирощування з парової фази. Найпростішим з них є метод мікромеханічного відшарування. Саме цим методом вперше був отриманий графен. Якість мембран була високою, а експериментальні дослідження можна було проводити одразу. Техніка виробництва таких плівок проста: тонка плівка відшаровується від графіту за допомогою клейкої стрічки. Потім стрічку притискають до підкладки SiO_2 . Графітова плівка залишається на підкладці, включаючи ділянки з товщиною в один шар. За допомогою атомно-силової мікроскопії визначають кількість і розташування шарів графену показаного на рис. 2.1, де найтемнішою частиною є підкладка SiO_2 , оранжева ділянка – це графен товщиною 0,6 нм, а помаранчева ділянка – це графен товщиною 1,2 нм.

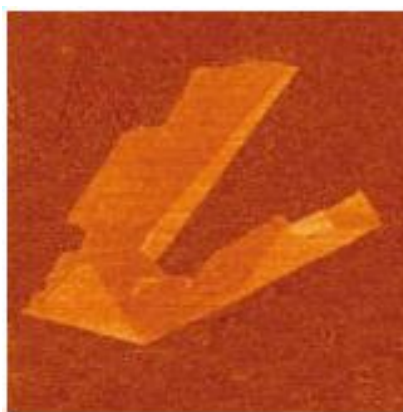


Рис. 2.1. Листи графену, які отримані методом механічного відшарування

Інший метод отримання графенових шарів мікромеханічним відшаруванням полягає в тому, що на підкладку з оксиду кремнію наносять проміжний шар епоксидного клею, притискають до нього графітову пластину

і видаляють надлишок шару за допомогою липкої стрічки. Отримані зразки обробляють електролітографією або плавленням у реактивній плазмі. Мінусами цього методу є, перш за все, неможливість отримання шарів графену заданого розміру та форми. Максимально можливий розмір вихідних графенових зразків це кілька десятків мікрометрів, що є достатнім для дослідницьких цілей, але не для практичного застосування. Окрім того, існує проблема оборотності, коли шари графену знову з'єднуються і утворюють багатошарові структури [22]. Схему механічного відшарування показано на рис. 2.2.

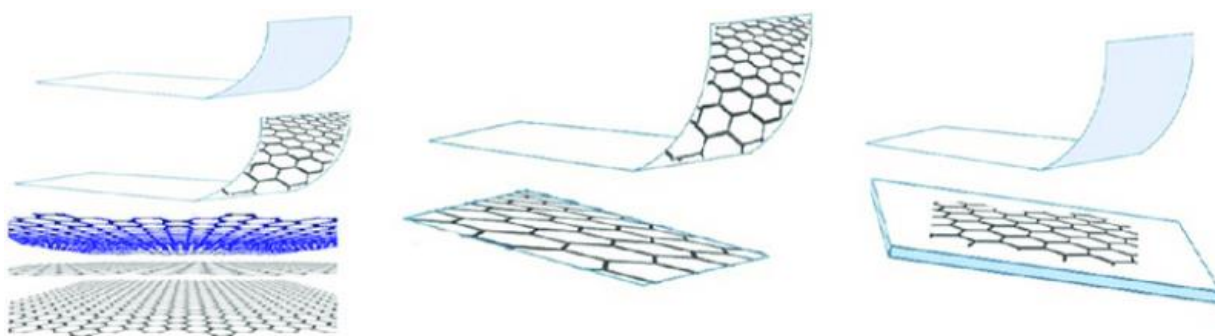


Рис. 2.2. Механічна ексfolіація [23]

Оскільки шари оксиду графену гідрофільні, колоїдні суспензії можуть виготовлятися з використанням різних органічних розчинників. Оксид графіту може бути сформований за допомогою сильних кислот і окислювачів. У цьому процесі можна контролювати ступінь окислення. Це змінює міжшарову відстань графіту (до $1,2 \times 10^{-9}$ м і більше). Графен можна відокремлювати шар за шаром за допомогою ультразвукової обробки або тривалого перемішування суспензії показаного на рисунку 2.3 (а). Окислені шари графену стають негативно зарядженими, що запобігає їх повторному злипанню, що показано на рисунку 2.3 (б). Потім його можна відфільтрувати, щоб отримати, наприклад, лист матеріалу. Для покращення властивостей зразка проводять процедуру відновлення. Існує два методи: термічне та хімічне відновлення. Зразки графену сушать при різних температурах. З одного боку, вищі температури покращують провідність зразка. З іншого боку, вищі температури збільшують ймовірність руйнування зразка.

Найпоширенішими хімічними відновниками є гідрокінон, гідразин і диметилгідразин. Коли гідразин використовується для відновлення графену до рН 10, карбоксильні групи модифікуються і набувають електронегативного заряду, що робить шари графену менш схильними до злипання при обробці внутрішнього шару графіту. Надлишок гідразину видаляється діалізом. Після сушіння і фільтрації отримують графенові листи.

Додавання органічних розчинників, таких як N-метилпіролідину до графітового порошку (розмір частинок $> 150 \times 10^{-6}$ м) призводить до отримання зразків графену з переважно одним, двома або трьома шарами. Суспензію, отриману після впливу розчинника, центрифугують і піддають фільтрації як на рис. 2.3 (в). Масова частка одношарового зразка графену до загальної маси графіту становить близько 1%. Повторюючи цю процедуру, можна досягти виходу 7-12% графену [22].

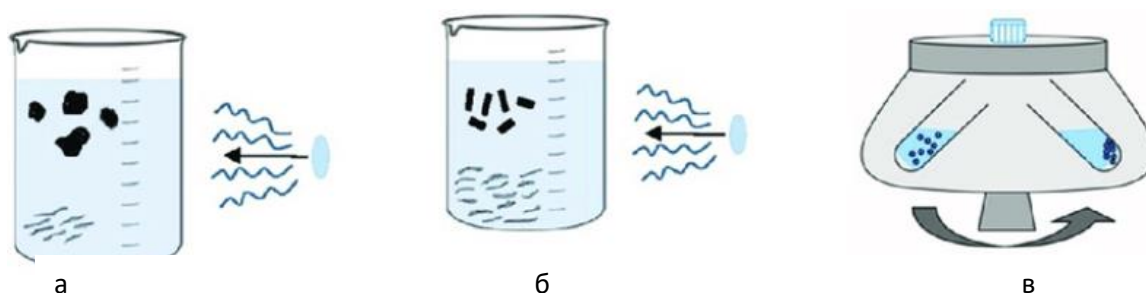


Рис. 2.3. Метод хімічного відновлення графену [23]

Синтез графену на поверхні SiC методом високотемпературного відпалу показав можливість отримання графенових плівок шириною 3×10^{-6} м і довжиною 50×10^{-6} м і більше. Для цього зразки SiC відпалюють при температурі 1650°C в аргоні під тиском 900 Мбар. Ступінчаста структура карбиду кремнію призводить до формування на поверхні моношарової графенової плівки, причому вздовж ступенів також утворюються дво- і тришарові графенові області. Графен утворюється шляхом випаровування Si з поверхні зразка, що показано на рис. 2.4. Важливо зазначити, що відсутність аргону збільшує випаровування, що призводить до нерівномірності поверхні та обмежує площу самого графену до 30-200 нм [22].

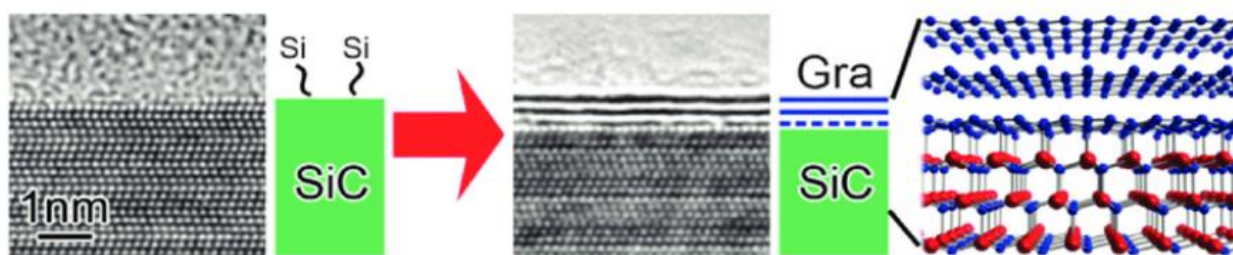


Рис 2.4. Випаровування Si і утворення графену [24]

При хімічному осадженні з газової фази вуглецевмісний газ (зазвичай метан або етан) розкладається на поверхні металевої підкладки (зазвичай мідної або нікелевої) при температурі 1200-1600°C або вище. На першому етапі підкладку очищають, щоб забезпечити рівномірне формування графену, і поміщають у вакуумну реакційну камеру, куди подається газова суміш. Під впливом високих температур газу розкладаються на атоми вуглецю і водню, і атоми вуглецю починають осідати на поверхні підкладки.

Процес осадження триває певний час, протягом якого атоми вуглецю з'єднуються в гексагональну структуру, утворюючи одно- або багат шаровий графен. Металева підкладка, діючи як каталізатор, допомагає організувати атоми вуглецю у впорядковані шари. Процес завершується поступовим охолодженням, щоб запобігти виникненню дефектів у графенових шарах. Сам метод показано на рисунку 2.5.

У практичному застосуванні графен потрібно перенести з металевої підкладки на інший матеріал. У цьому випадку на шар графену наносять полімер, а металеву підкладку видаляють хімічним травленням. В результаті графен переноситься на цільову поверхню разом з полімером, а шар полімеру розчиняється, залишаючи чистий графен [25].

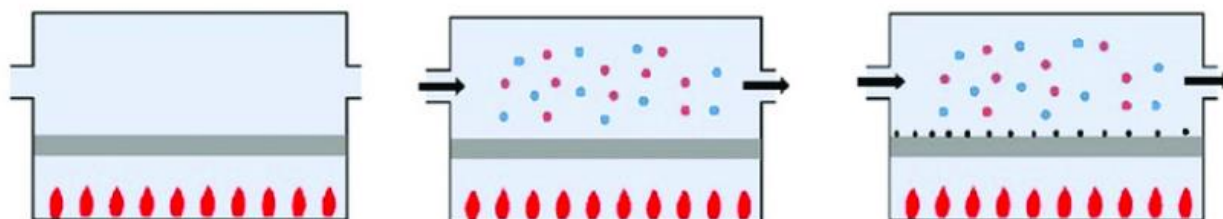


Рис. 2.5. Метод хімічного осадження з газової фази [23]

2.1.2. Аналіз процесів структуроутворення графену в залежності від методу отримання.

Метод механічної ексfolіації, або відшарування графену від графіту, є одним із найперших способів отримання графену і відомий завдяки експериментам Андрія Гейма і Костянтина Новосьолова. У цьому процесі структуроутворення відбувається через відокремлення графенових шарів від об'ємного графіту показаного на рис. 2.6.

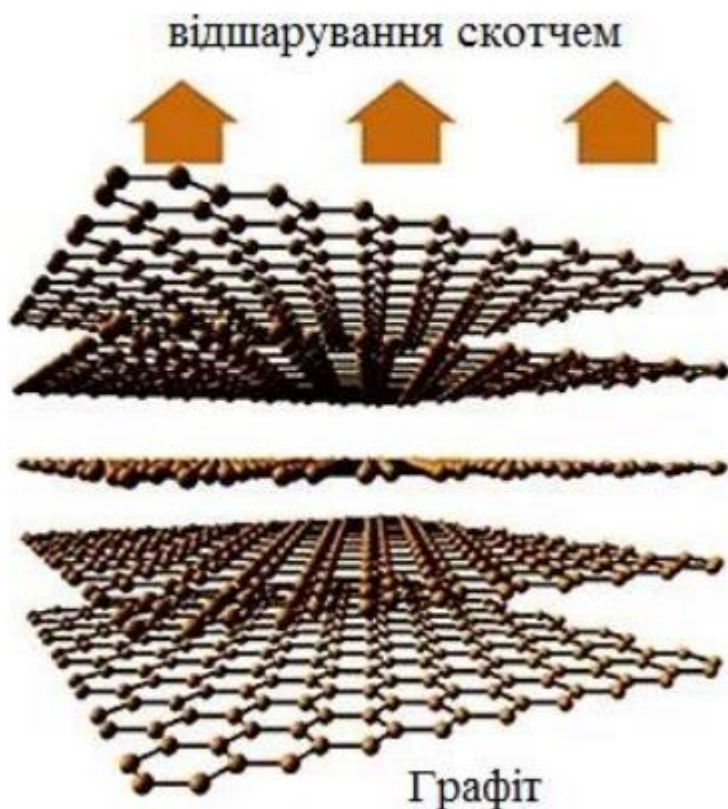


Рис. 2.6. Відшарування графену

Графіт складається з багатьох шарів графену, які слабо пов'язані між собою за рахунок ван-дер-ваальсових взаємодій. Для відшарування окремих шарів використовується механічне навантаження. У процесі ексfolіації ці ван-дер-ваальсові зв'язки розриваються, і графенові шари відокремлюються один від одного.

Оскільки цей процес механічний, структура окремих шарів графену залишається непошкодженою. Це дозволяє отримувати високоякісний, майже ідеальний графен з мінімумом дефектів, що робить механічну ексfolіацію актуальною для наукових досліджень.

Окислення графіту і його подальше відновлення це ще один спосіб отримання графена. В основі цього методу лежить хімічна модифікація шарів графіту для їх відокремлення і повернення до графенової структури.

На першому етапі графіт обробляється сильними окислювачами (наприклад, сірчаною кислотою і калій перманганатом), що призводить до вставлення кисневмісних груп у міжшаровий простір графіту. Ці групи збільшують міжшарову відстань і порушують зв'язки між шарами графіту.

Після окислення графіту окремі шари оксиду графену механічно або хімічно відокремлюються. Оксид графену має більш високу міжшарову відстань і велику кількість дефектів через присутність кисневих груп.

Щоб повернути матеріал до графенової структури, оксид графену піддається відновленню. В результаті цього процесу утворюється відновлений графен. Однак цей метод часто призводить до появи дефектів у кристалічній решітці графену через неповне видалення кисневих груп або пошкодження структури під час відновлення. На рис. 2.7 показано процес структуроутворення при методі відновлення.

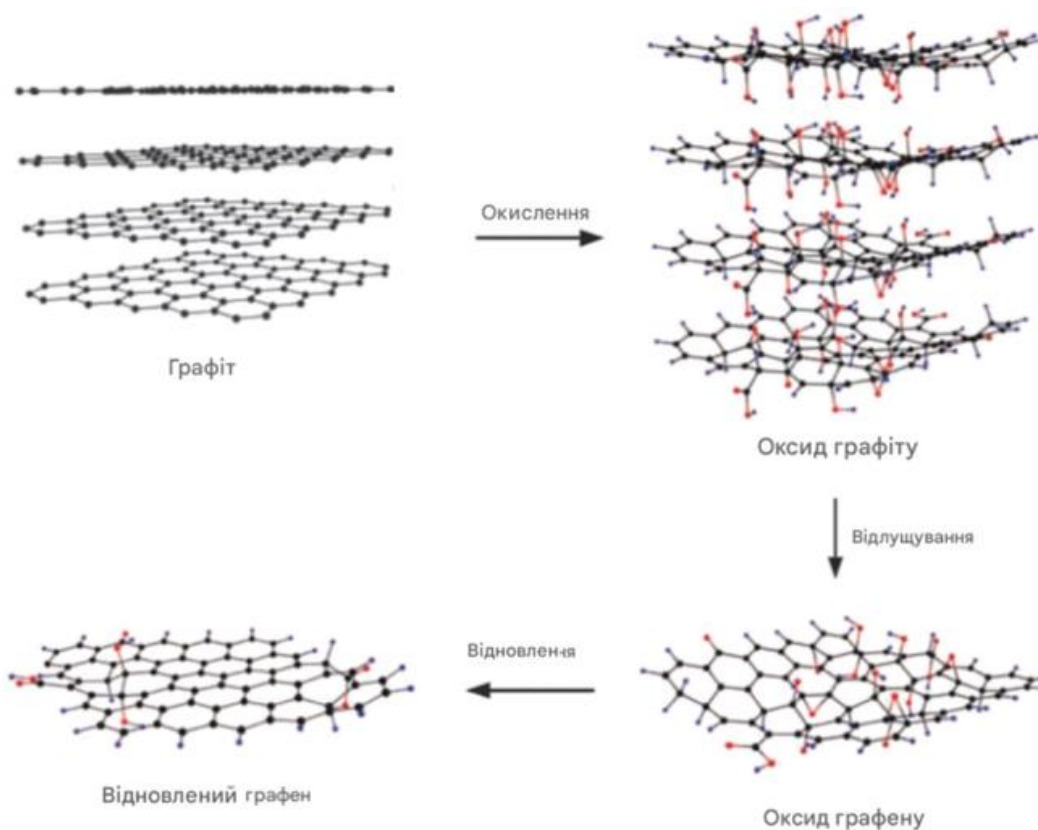


Рис. 2.7. Зміна структури у методі відновлення графену [26]

В методі термічного розкладання на підкладках, підкладку нагрівають до високих температур, щоб ініціювати процес випаровування атомів кремнію з поверхні SiC, що звільняє місце для атомів вуглецю.

Після випаровування кремнію на поверхні підкладки залишаються атоми вуглецю, які збираються у структури графену. Атоми вуглецю з'єднуються в гексагональну решітку, утворюючи шар графену. На цьому етапі структура формується за принципом епітаксійного зростання — вуглець організується відповідно до поверхні SiC, як показано на рис. 2.8.

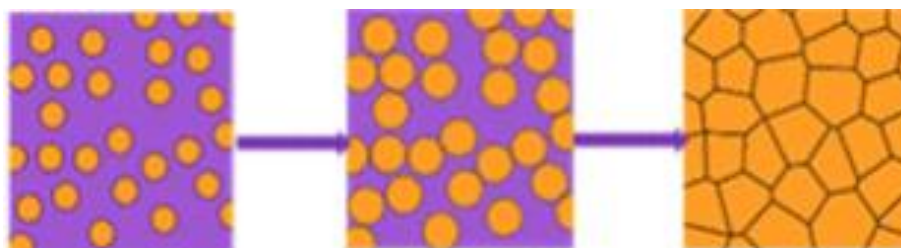


Рис. 2.8. Утворення структури графену на підкладці SiC [27]

Структурування в процесі хімічного осадження з газової фази починається з хімічної реакції вуглецевих сполук в присутності каталізатора, зазвичай металевої підкладки, такої як мідь або нікель. Схема структурування графену хімічним осадженням показано на рис. 2.9.

У реакційній камері метан або інші вуглецевмісні гази розкладаються на атоми вуглецю і водень. Атоми вуглецю сорбуються на поверхні підкладки.

На поверхні підкладки атоми вуглецю починають дифундувати і утворювати осередки нуклеації графену. У місцях нуклеації атоми вуглецю з'єднуються між собою в плоскі структури, утворюючи початкові осередки графенових кристалітів. Після утворення осередків нуклеації, ріст графену триває шляхом приєднання атомів вуглецю до країв уже існуючих доменів.

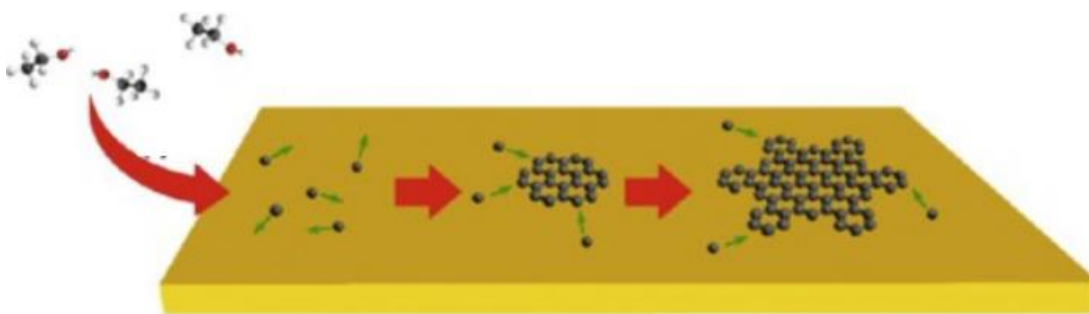


Рис. 2.9. Етапи утворення структури графену в методі осадження [28]

2.1.3. Утворення дефектів у структурі графену.

Теоретично можна уявити нескінченну кількість листів графену з правильною структурою. Однак реальні зразки графену не позбавлені структурних дефектів.

Наприклад, форма границь зразків може бути різною. Для характеристики структури границь графену часто використовують поняття кута хіральності. Кут хіральності визначається як кут орієнтації границі графена відносно лінії, вершинами якої є шестикутники, що стоять біля один одного. Коли кут хіральності дорівнює 0° , структура границі є зигзагоподібною. Якщо кут хіральності дорівнює 30° , гранична структура має кресельний вигляд. Такі структури показані на рис. Можливі також проміжні структури з кутами хіральності від 0° до 30° .

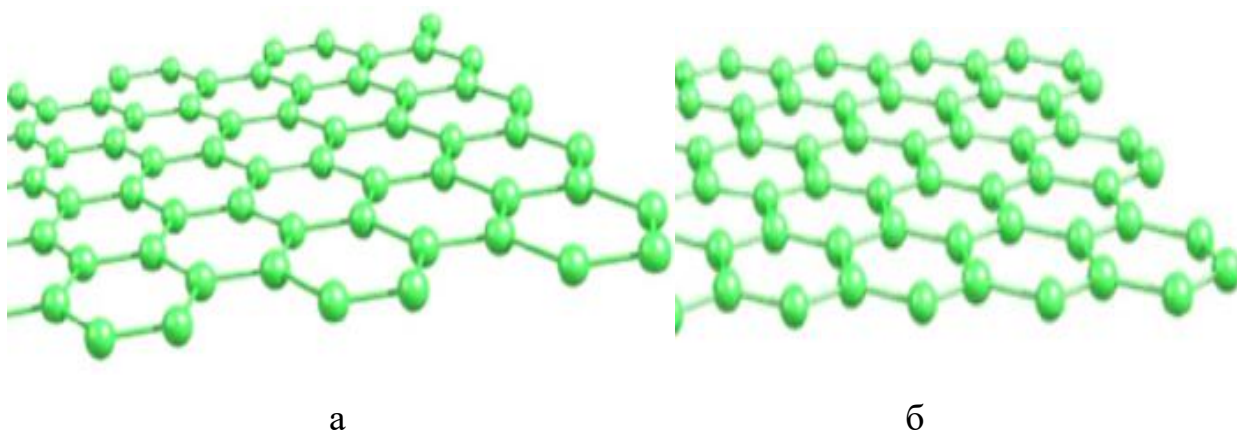


Рис. 2.10. Структури з різним кутом хіральності: а-зигзагоподібна, б-кресельна [29]

Гранична структура графену визначає анізотропію транспортних властивостей через відмінності в константах ґратки в різних напрямках.

Залежно від методу синтезу, температури та інших умов на поверхні графену виникають структурні дефекти, які впливають на його властивості. Два з найважливіших дефектів - це вакансійні дефекти та дефекти Стоун-Уельса.

Дефекти вакансій означають, що деякі атоми вуглецю відсутні в регулярній структурі гексагонального листа як на рис. 2.11. Це може призвести до порушення π -зв'язків і зміни електропровідності.

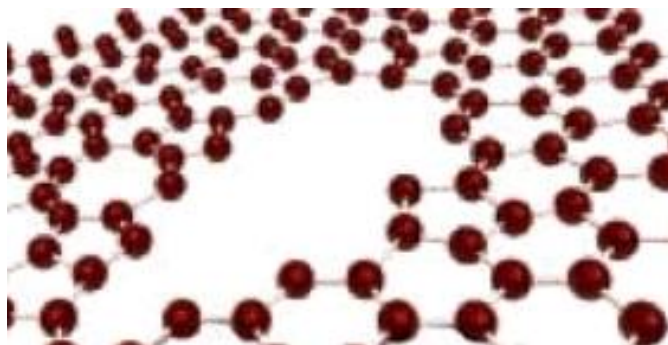


Рис. 2.11. Дефект вакансій

Дефекти Стоуна-Уельса - іноді гексагональні осередки в графеновій структурі можуть змінювати свою форму, утворюючи п'яти- або семичленні кільця. Це можна побачити на рис. 2.12.

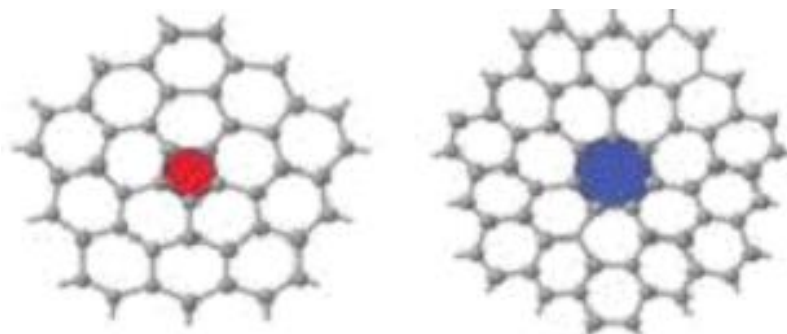


Рис. 2.12. Дефект Стоуна-Уельса

На додаток до цих структурних змін, до поверхні графену можуть додаватися атоми, радикали і функціональні групи (такі як гідроксогрупи і атоми водню). Додавання атомів водню призводить до утворення гідрованої форми графену. Додавання водню до графену деформує спочатку плоский шар одноатомного графіту, і гібридизація всіх атомів вуглецю в новій решітці змінює плоску решітку на тетраедричну решітку. Ця структурна зміна призводить до перетворення діелектричного графену на провідний графен.

Коли до одного шару графена додається інший шар, утворюється багатошаровий графен або граф, де шар графена утримується слабкою силою ван-дер-Ваальса. Утворення цих шарів також може супроводжуватися взаємодіями між дефектами на різних шарах, що призводить до певних викривлень у структурі [30].

2.1.3. Властивості графену.

Двовимірна структура графена забезпечує виняткові фізичні, хімічні, електричні та механічні властивості, які перевершують характеристики багатьох традиційних матеріалів. Графен вважається перспективним для широкого спектра застосувань завдяки своїм надзвичайним характеристикам.

Однією з найважливіших властивостей графену є його висока електронна рухливість, яка може досягати $250\,000\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при кімнатній температурі. Це означає, що електрони можуть рухатися через графен із мінімальним опором, що робить його ідеальним матеріалом для високошвидкісної електроніки. Наприклад, транзистори на основі графену здатні працювати на частотах до кількох сотень гігагерц, що перевищує можливості традиційних кремнієвих транзисторів. Завдяки низькому електричному опору графен також використовується у виробництві сенсорів, антен і мікроелектронних пристроїв.

Графен є одним із найкращих теплопровідників серед відомих матеріалів. Його теплопровідність може перевищувати $5000\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, що робить його придатним для відведення тепла в електронних пристроях, особливо в умовах високих температур. Ця властивість забезпечує надійність і довговічність мікросхем, процесорів та інших компонентів, які працюють у високотемпературному середовищі. Графен також використовується для створення теплових інтерфейсів у комп'ютерних системах та інших високотехнологічних пристроях.

Ще однією важливою фізичною властивістю графену є його прозорість. Завдяки поглинанню лише 2,3% видимого світла графен практично непомітний для людського ока. Це відкриває можливості для створення прозорих електродів у дисплеях, сонячних батареях та інших оптичних пристроях. Його прозорість у поєднанні з високою електропровідністю робить графен перспективним для розробки екранів нового покоління та інтерактивних панелей.

Механічна міцність графену є однією з його найбільш важливих характеристик. Модуль Юнга графену становить понад 1 ТПа, а міцність на розрив сягає 130 ГПа. Це приблизно у 100 разів перевищує міцність сталі, при цьому графен є значно легшим. Наприклад, один квадратний метр графену важить лише 0,77 міліграмів. Завдяки своїй гнучкості графен може витримувати розтягнення до 20% без руйнування, що робить його ідеальним матеріалом для гнучких електронних пристроїв, наноплівки та інших інноваційних продуктів.

Графен демонструє хімічну інертність у звичайних умовах, але при цьому його поверхня може бути функціоналізована для підвищення реактивності. Завдяки цьому графен знаходить застосування у створенні сенсорів, які здатні виявляти навіть дуже низькі концентрації молекул газів чи рідин. Крім того, його велика питома поверхня (до 2630 м²/г) дозволяє використовувати графен у суперконденсаторах, де він значно підвищує ємність зберігання енергії. Графен також ефективно використовується як каталітичний матеріал або основа для нанесення каталізаторів у хімічних реакціях.

Особливо варто відзначити оптичні властивості графену. Графен демонструє сильний коефіцієнт оптичного поглинання в ультрафіолетовому та інфрачервоному діапазонах, що дозволяє використовувати його у фотодетекторах і лазерах.

Важливу роль у практичному застосуванні графену відіграє його здатність до адсорбції молекул. Це відкриває широкі можливості для використання в системах очищення води та повітря, а також у створенні матеріалів для зберігання водню — важливого компонента водневої енергетики.

Магнітні властивості графену менш виражені, але їх можна модифікувати шляхом впровадження дефектів у структуру або додавання функціональних груп. Наприклад, магнітні властивості графену можуть бути використані в квантових обчисленнях та спінтроніці [16, 18, 19, 22].

2.2. Аналіз структури і властивостей термопластів.

2.2.1. Структура термопластів.

Термопласти — це полімерні матеріали, структура яких складається з довгих молекулярних ланцюгів, показаних на рис. 2.13, що легко плавляться і формуються під дією тепла та тиску. Після охолодження термопласти застигають і зберігають надану форму, але можуть знову розплавлятися і перероблятися без значного погіршення властивостей, на відміну від термореактивних пластмас, які після затвердіння не можна переплавити. Завдяки цій властивості термопласти стали незамінними у виробництві широкого асортименту продукції.

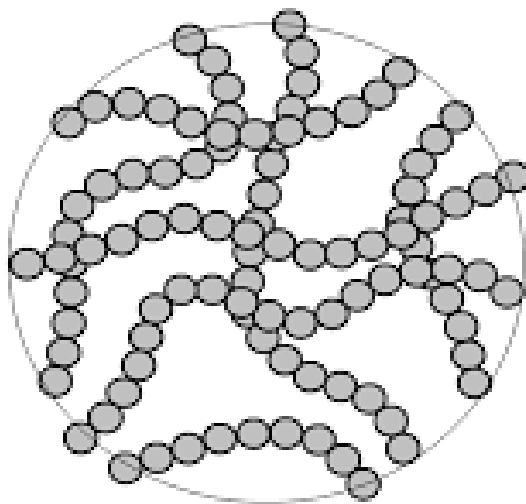


Рис. 2.13. Ланцюги термопласту [31]

Термопласти можуть мати аморфну або частково кристалічну структуру. Аморфні термопласти мають нерегулярне розташування полімерних ланцюгів, що надає їм прозорості та легкості у формуванні. Вони не мають чітко визначеної точки плавлення, а переходять зі склоподібного у в'язко-текучий стан у певному діапазоні температур. У частково кристалічних термопластах деякі ділянки ланцюгів організовані у впорядковані кристаліти, що надає матеріалу більшої міцності, хімічної стійкості та жорсткості.

У термопластах полімерні ланцюги з'єднані переважно ван-дер-ваальсовими та водневими зв'язками між макромолекулами, які розриваються при нагріванні. Це дозволяє молекулам вільно рухатися при досягненні

температури склування (для аморфних) або плавлення (для частково кристалічних), перетворюючи термопласт у текучу речовину. Після охолодження матеріал твердне, зберігаючи форму, що дозволяє використовувати його для лиття, екструзії та інших технологій формування [32].

У частково кристалічних термопластах молекули розташовані як у вигляді аморфних областей, так і кристалічних структур. Кристаліти утворюють впорядковану решітку з чітко визначеною відстанню між ланцюгами, що забезпечує термостійкість і хімічну інертність. Кристалічність термопласту зазвичай коливається в межах 10–80% і суттєво впливає на властивості матеріалу. Більша кристалічність надає термопласту жорсткості, міцності та стійкості до розчинників, тоді як аморфні області сприяють гнучкості і дозволяють формувати матеріал при нижчих температурах. Структура термопласту в аморфному та кристалічному станах показана на рис. 2.14.

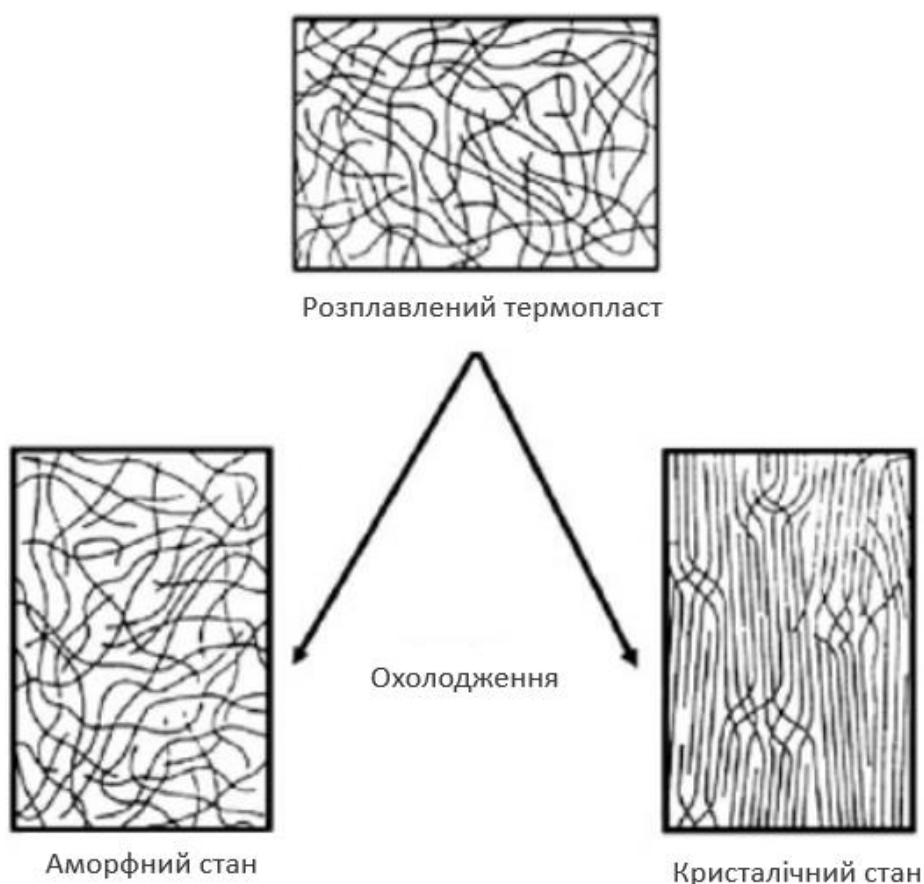


Рис. 2.14. Термопласт в різних станах [33]

2.2.2. Властивості термопластів.

Термопласти демонструють широкий спектр властивостей, які роблять їх незамінними в багатьох галузях промисловості. Однією з ключових характеристик є їх висока пластичність, що дозволяє зазнавати значних деформацій без руйнування. Деякі матеріали можуть розтягуватися до 100–500% своєї довжини, перш ніж зламатися. Ця властивість полегшує обробку та формування складних форм, що робить термопласти придатними для складних конструкцій і виробничих технологій, таких як лиття під тиском і екструзія. Їх здатність повторно плавитися й охолоджуватися без втрати основних властивостей забезпечує економічну ефективність у виробничих процесах.

Багато термопластів мають відносно низьку щільність, зазвичай у межах 0,9–1,5 г/см³. Це дозволяє створювати легкі вироби, що знижують витрати на транспортування, підвищують енергоефективність і скорочують споживання матеріалу. Наприклад, деякі термопласти використовуються для упаковки через їх легкість і гнучкість, тоді як інші забезпечують високий рівень ударостійкості при збереженні відносно низької ваги.

Ще однією важливою властивістю термопластів є їхня достатньо велика хімічна стійкість. Це робить термопласти незамінними в умовах корозійних середовищ, таких як, хімічні реактори, паливні системи та баки для зберігання агресивних рідин. Особливо цінними є термопласти, стійкі до корозійного впливу, що забезпечує тривалий термін експлуатації компонентів навіть у складних середовищах. Ця властивість особливо цінна в таких галузях промисловості, як хімічна промисловість, нафтогаз і автомобільна промисловість, де компоненти повинні витримувати агресивні хімічні середовища.

Термопласти мають хороші електроізоляційні властивості з діелектричною проникністю в діапазоні 2,1–3,5, залежно від типу полімеру. Це робить їх ідеальними для застосувань в електротехніці, таких як виробництво кабельної ізоляції, корпусів для електроніки та високовольтних

ізоляторів. Крім того, спеціально модифіковані термопласти забезпечують безпечну роботу в умовах підвищеної температури чи ймовірності займання.

Багато термопластів демонструють високу здатність поглинати механічну енергію, що робить їх ефективними для амортизації ударів. Деякі термопласти здатні витримувати значні механічні навантаження, не руйнуючись, що робить їх ідеальними для захисних екранів, шоломів та прозорих броньованих матеріалів.

Деякі термопласти мають надзвичайно низький коефіцієнт тертя. Це робить їх ідеальними для використання як мастильних матеріалів, підшипників, прокладок та інших компонентів, що працюють у вузлах тертя. Завдяки високій термостійкості та хімічній інертності вони також використовуються у хімічній промисловості для антикорозійних покриттів.

Термопласти мають виняткову властивість багаторазового перероблення без суттєвої втрати якості. Це пояснюється відсутністю хімічних зв'язок між молекулами, що дозволяє матеріалу плавитися і формуватися знову. Завдяки цій властивості термопласти відіграють важливу роль у стратегіях сталого розвитку та скорочення кількості відходів.

Термопласти також мають високу стійкість до зносу і стирання, що робить їх ідеальними для виготовлення механічних деталей, таких як шестерні, втулки та підшипники. Вони забезпечують тривалий термін служби навіть у середовищах із високим навантаженням.

Ще одна важлива перевага термопластів — широкий діапазон температур плавлення, що варіюється від 120 °C до понад 260 °C. Це дозволяє виробникам обирати матеріали, які найкраще підходять для конкретних умов обробки та експлуатації, а також точно контролювати виробничий процес, забезпечуючи оптимальну продуктивність і бажані властивості матеріалу.

Деякі термопласти можуть працювати при температурах до 250–300°C, не втрачаючи механічних властивостей. Це робить їх ідеальними для застосування в авіації, космічній галузі та медичних пристроях [34].

2.2.3. Виробництво термопластів.

Виготовлення термопластів — це складний і багатоетапний процес, який починається із синтезу мономерів, продовжується полімеризацією та завершується обробкою отриманого полімеру у готові вироби. Вихідним матеріалом для отримання мономерів часто слугують нафта та природний газ. Наприклад, етилен, основний мономер для поліетилену, отримують шляхом крекінгу вуглеводнів при високих температурах, а стирол для полістиролу синтезують із бензену та етилену. Підготовлені мономерні очищають від домішок, щоб забезпечити якісний хід полімеризації.

Процес виробництва термопластів складається з кількох етапів. Перший етап — це полімеризація, де мономерні хімічно зв'язуються разом за допомогою реакцій полімеризації з утворенням довголанцюгових полімерів. У промисловості використовують кілька методів полімеризації залежно від властивостей кінцевого продукту. Властивості отриманого термопласта залежать від вибору мономерів і умов реакції під час полімеризації.

Після полімеризації термопластик може піддаватися компаундуванню, яке передбачає введення полімерних добавок, таких як пластифікатори, стабілізатори, антипірени або зміцнюючі агенти. Ці добавки можуть підвищити такі властивості матеріалу, як гнучкість, довговічність, стійкість до ультрафіолету або вогнестійкість, залежно від передбачуваного застосування.

Після полімеризації отриманий матеріал зазвичай має форму порошку або грудок, які переробляють у гранули. Цей процес включає плавлення полімеру, екструзію в вигляді тонких ниток, охолодження у водяній ванні та подрібнення у гранули. Гранули є стандартною формою сировини для більшості технологій виробництва пластикових виробів, оскільки їх легко транспортувати, зберігати і використовувати.

Обробка розплавом є найпоширенішим методом формування термопластів. Такі методи, як лиття під тиском, екструзія або видувне формування, використовуються для формування розплавленого термопласту

в бажану форму. Найпоширенішим методом є лиття під тиском, при якому полімерні гранули нагрівають до температури плавлення, а розплавлений матеріал впорскують у форму, де він охолоджується і затвердіває, це можна побачити на рисунку 2.15. Лиття під тиском широко використовується для масового виробництва складних деталей з високою точністю розмірів. Іншим популярним методом є екструзія, при якій розплавлений полімер проштовхується через спеціальну форму, утворюючи довгий профіль, що охолоджується та розрізається на шматки потрібної довжини. Екструзія підходить для виробництва суцільних профілів, листів і плівок. Видувне формування використовується для створення порожнистих предметів, таких як пляшки та контейнери. Ці технології дозволяють ефективно та економічно вигідно виготовляти термопластичні вироби незмінної якості.

Після формування розплавленого термопласту він проходить охолодження та твердіння, переходячи в остаточний твердий стан. Цей процес затвердіння фіксує полімерні ланцюги на місці, в результаті чого утворюється жорстка структура з бажаною формою та властивостями. Додаткові етапи постобробки, такі як обрізка, механічна обробка або обробка поверхні, можуть бути виконані для досягнення кінцевих специфікацій продукту [35].

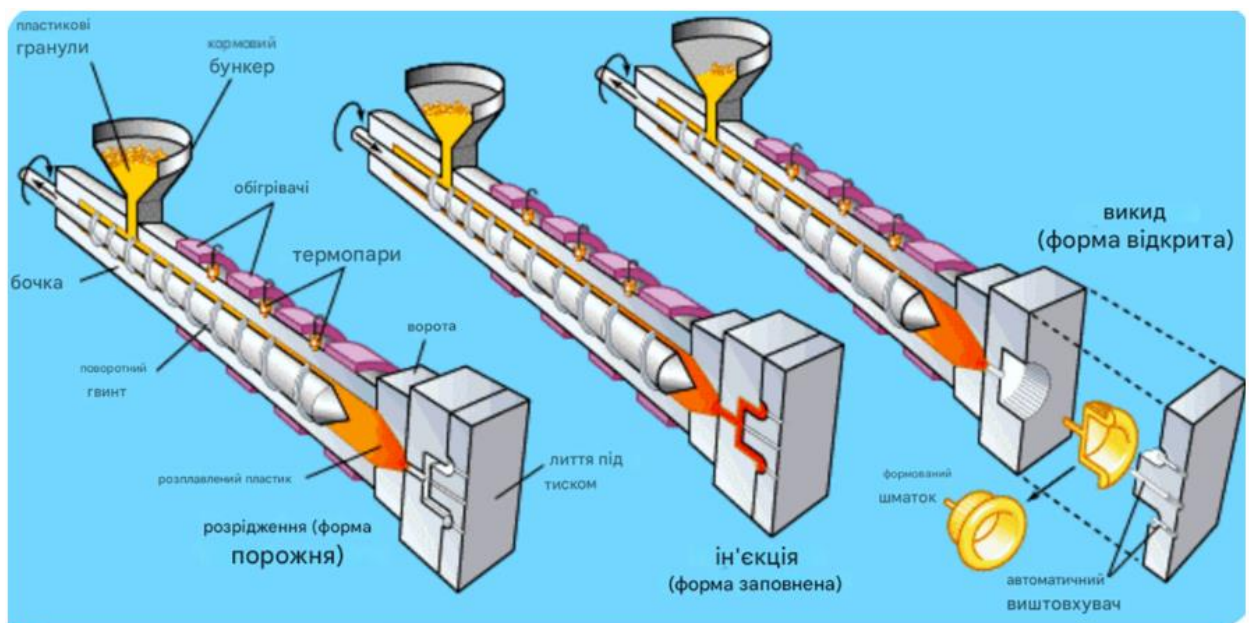


Рис. 2.15. Лиття під тиском термопластичних полімерів

2.3. Висновки.

1. Проаналізовано методи виготовлення, структуру та властивості графену. Визначено, що графен це матеріал з гексагональною двовимірною структурою, де атоми вуглецю зв'язані міцними ковалентними зв'язками. Основними методами його отримання є хімічне осадження з газової фази, термічне розкладання на підкладках, мікромеханічне відшарування, а також хімічне відновлення графіту. Завдяки унікальній структурі графен поєднує в собі електропровідність, механічну міцність, теплопровідність і хімічну стійкість. Його унікальні властивості роблять його незамінним у розробці нових технологій в електроніці, енергетиці, медицині та багатьох інших галузях.

2. Проведено аналіз структури, способів виготовлення та властивостей термопластів. Визначено основні способи їх виготовлення, які включають полімеризацію, гранулювання і подальше формування виробів методом лиття, екструзії чи термоформування. Термопласти характеризуються високою пластичністю, низькою щільністю, хімічною стійкістю, ізоляційними властивостями та можливістю багаторазового перероблення.

РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНОГО КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ АРМОВАНОГО ГРАФЕНОМ

3.1. Аналіз технологій виготовлення композиційного матеріалу.

Виготовлення композитів на основі термопластів, армованих графеном, є багатоступінчастим процесом, що вимагає ретельного контролю на кожному етапі. Кожен крок цього процесу впливає на кінцеві властивості матеріалу, такі як міцність, гнучкість, електропровідність та термостійкість. Опис цього процесу включає підготовку компонентів, їх змішування, формування композиту та подальшу обробку.

Процес починається з підготовки вихідних матеріалів. Термопласт обирають залежно від вимог до кінцевого продукту. Гранули термопласту очищують від домішок, які можуть знизити якість кінцевого матеріалу. Особливо важливо уникати вологи, тому перед подальшою обробкою матеріал сушать у вакуумній сушарці при температурі 80–120°C. Вологість у термопластах може призвести до появи мікропор і дефектів у композиті.

Графен, який є наповнювачем, також потребує підготовки. Залежно від методу отримання графену, він може бути у вигляді моно- або багат шарових частинок. Для поліпшення взаємодії між графеном і полімерною матрицею графен функціоналізують. Це досягається нанесенням на його поверхню хімічних груп, таких як -COOH чи -OH, які сприяють кращій адгезії. Наприклад, при використанні оксидованого графену ступінь окиснення контролюють, щоб досягти оптимального балансу між його розподілом у матриці та властивостями кінцевого матеріалу. Графен диспергують у рідкому середовищі, такому як етанол або ацетон, щоб запобігти агломерації частинок.

Змішування графену з термопластом є ключовим етапом. Для цього використовуються кілька методів, зокрема розплавне змішування. Гранули термопласту та графен у вигляді порошку змішують у внутрішньому

змішувачі або екструдері, де полімер переходить у розплавлений стан. Температура під час змішування залежить від типу термопласту: для поліетилену вона становить 120–135°C, для поліпропілену — 160–170°C, а для поліамідів — 215–270°C. Така температура дозволяє отримати текучу масу, що ідеально підходить для змішування з графеном.

Після плавлення термопласту графен поступово додається в розплавлену полімерну масу через дозатор або подаючий пристрій. Він вводиться безпосередньо у зону змішування екструдера, де за рахунок турбулентних потоків шнека забезпечується рівномірне диспергування графену в полімерній матриці. Щоб уникнути агрегації графену та забезпечити його якісне змішування, температуру розплаву підтримують трохи вище точки плавлення полімеру. Якщо полімер має високий в'язкий опір, додатково застосовують ультразвукову обробку для руйнування агломератів графену та покращення його дисперсії.

На етапі змішування шнек екструдера виконує обертальні та зсувні рухи, що розподіляють графен у полімері. Процес триває 5–10 хвилин зі швидкістю обертання шнека 50-100 обертів за хвилину, щоб зберегти структуру графену і уникнути надмірного нагрівання.

Розчинне змішування є альтернативним методом. У цьому випадку термопласт розчиняють у розчиннику, наприклад у толуолі або дихлорметані, після чого додають графенову суспензію. Суміш ретельно перемішують, а потім висушують шляхом випарювання розчинника. Цей метод дозволяє досягти високої однорідності, але є дорожчим і більш енергоємним, ніж розплавне змішування.

Після змішування переходять до формування композиту. Розплавлений матеріал екструдують через спеціальну матрицю, щоб отримати нитки, плівки або інші заготовки. Температура в екструдері залежить від типу термопласту, але зазвичай вона перевищує температуру його плавлення на 10–20°C, щоб забезпечити текучість матеріалу. Екструдований матеріал охолоджують у

водяній ванні або під струменем повітря, після чого подрібнюють у гранули для подальшої обробки.

Лиття під тиском є наступним важливим етапом. Гранули композиту нагрівають до стану розплаву, а потім впорскують у форму під високим тиском (зазвичай 50–100 МПа). Температура форми контролюється і становить приблизно 50–100°C, щоб забезпечити рівномірне охолодження і мінімізувати внутрішні напруження у виробі. Цей метод дозволяє виготовляти складні деталі, такі як компоненти для автомобілів, електроніки чи медичного обладнання.

Охолодження є критичним моментом у формуванні композиту. Різне охолодження може призвести до утворення залишкових напружень, які знижують механічну міцність матеріалу. Для частково кристалічних термопластів важливо забезпечити контрольоване охолодження, щоб кристалічні області сформувалися рівномірно. Це дозволяє досягти оптимального балансу між міцністю, гнучкістю та хімічною стійкістю.

Готовий композит піддається ретельному контролю якості. Для цього використовуються методи мікроскопії для перевірки рівномірності розподілу графену, механічні тести для визначення міцності на розрив, вигин та удар, а також теплові аналізи для оцінки стабільності матеріалу при різних температурах. Крім того, оцінюється електропровідність композиту, що є важливим параметром для електронних застосувань.

На завершальному етапі виробу можуть бути піддані додатковій обробці, такій як шліфування, полірування чи нанесення захисних покриттів. Наприклад, композити для антикорозійних покриттів покривають полімерним шаром для покращення хімічної стійкості. Для використання в електроніці проводиться функціоналізація поверхні, щоб забезпечити краще з'єднання з іншими компонентами [36, 37, 38].

3.2. Вплив параметрів технологічного процесу на фізико-механічні властивості композиційного матеріалу.

1. Температура.

Температура процесу має вирішальне значення для забезпечення текучості полімеру, що дозволяє графену рівномірно розподілятися в полімерній матриці. Оптимальна температура для кожного термопласту визначається його температурою плавлення.

Якщо температура занадто висока, відбувається термічна деградація полімеру, що знижує міцність і жорсткість композиту. При оптимальній температурі полімер зберігає свої властивості, забезпечуючи стабільну структуру композиту.

Вища температура під час змішування сприяє кращому зчепленню графену з полімером, що покращує теплопровідність і електропровідність. Однак, занадто висока температура може призвести до агрегації графенових частинок, що знижує ці властивості.

2. Швидкість обертання шнека.

Швидкість обертання шнека визначає інтенсивність зсувного змішування в екструдері. Висока швидкість забезпечує кращу дисперсію графену, руйнуючи агломерати та розподіляючи частинки по всій матриці. Зазвичай швидкість налаштовується на рівні 50-150 обертів за хвилину.

При оптимальній швидкості шнека графен рівномірно розподіляється в полімері, що підвищує міцність та жорсткість композиту. Якщо швидкість занадто низька, графен може не досягти рівномірного розподілу, що знижує однорідність і викликає утворення слабких місць у матеріалі.

Швидке обертання покращує створення безперервних електропровідних шляхів, що підвищує електропровідність композиту. Однак надто висока швидкість може призвести до перегріву матеріалу, що негативно позначається на його властивостях.

3. Концентрація графену.

Концентрація графену визначає кінцеву структуру і властивості композиту. Зазвичай використовується концентрація від 0,5% до 10% графену. Більші концентрації можуть призвести до злипання частинок, що ускладнює рівномірне розподілення у матриці.

При концентрації графену в межах 1–5% спостерігається значне підвищення міцності та жорсткості. Вища концентрація може зробити композит крихким.

Зі збільшенням концентрації графену зростає електро- і теплопровідність матеріалу. Однак при надмірному вмісті графену відбувається агрегація, що знижує ефективність провідності.

4. Спосіб введення графену.

Графен може вводитися в полімер у вигляді порошку або суспензії. Ультразвукова обробка або високошвидкісне змішування допомагають розподілити графен рівномірно перед введенням у розплав.

При рівномірному введенні графену забезпечується покращення міцності та ударостійкості композиту, оскільки графен діє як арматура. Якщо графен введено нерівномірно, матеріал стає схильним до розшарування.

Рівномірний розподіл графену забезпечує безперервні теплопровідні шляхи, що підвищує здатність композиту до тепловідведення.

5. Охолодження та швидкість затвердіння.

Після змішування розплавлений композит проходить етап охолодження, зазвичай через водяну баню або повітряне охолодження. Швидкість охолодження впливає на структуру полімеру.

Повільне охолодження дозволяє уникнути внутрішніх напружень, підвищуючи жорсткість і стабільність форми композиту. Занадто швидке охолодження може призвести до утворення тріщин та внутрішніх дефектів.

Контрольоване охолодження дозволяє графену залишатися рівномірно розподіленим у матриці, що зберігає теплопровідність і електропровідність на високому рівні. Швидке охолодження може сприяти нерівномірному розподілу графену, що знижує ці властивості [37].

3.3. Аналіз структури поверхні термопластів армованих графеном.

3.3.1. Морфологія поверхні композиту.

На рисунку 3.1 зображено мікроструктуру полімеру і елементне відображення, що вказує на дисперсію наповнювача в матриці без агломерації.

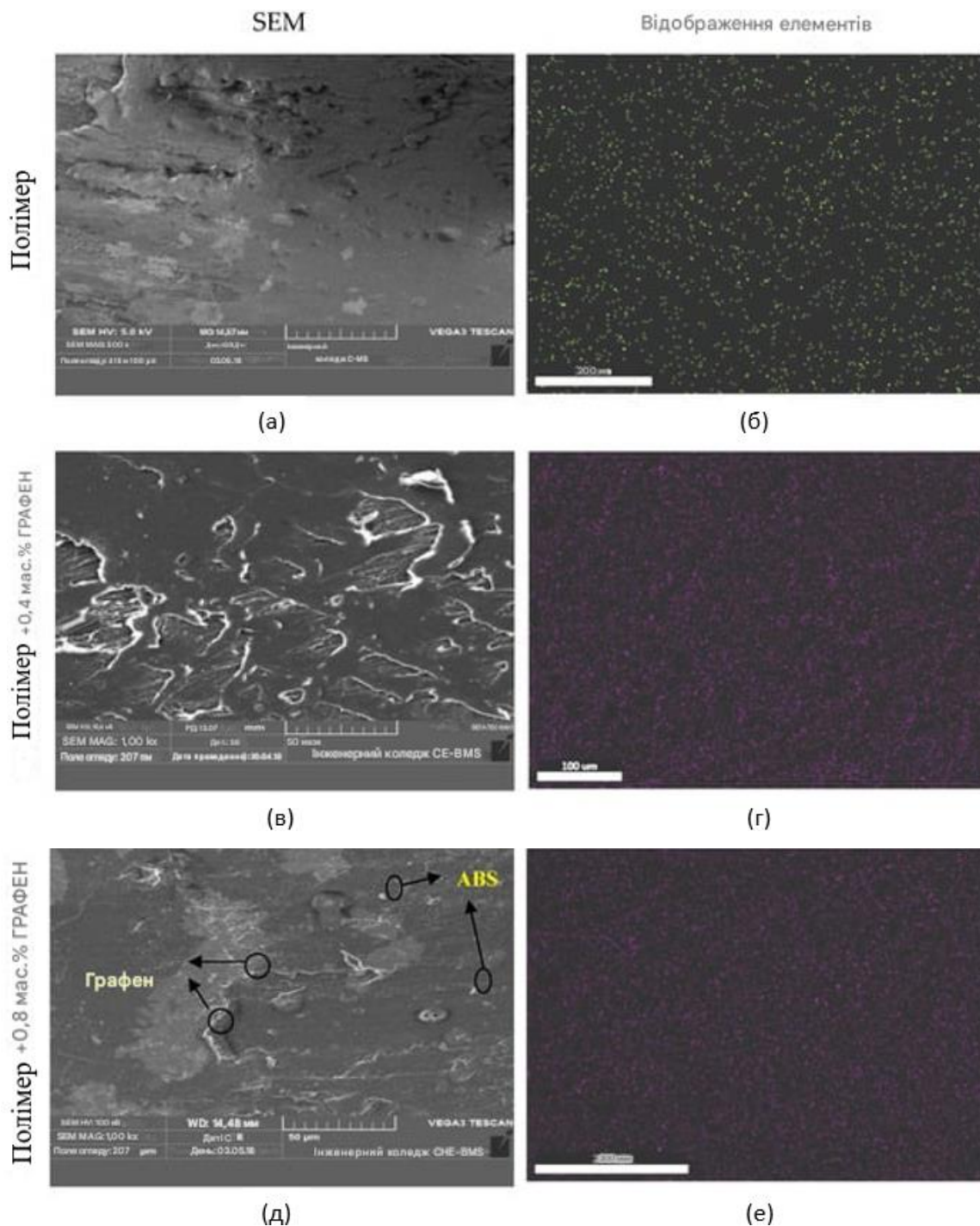


Рис. 3.1. Скануюча електронна мікроскопія та елементне відображення:
а, б – полімер; в, г – полімер + 0,4% мас. графену; д, е – полімер + 0,8% мас.
графену

Попереднє нагрівання, температура екструзії та температура компаундування є важливими факторами у формуванні добре диспергованого нанокompозиту. Збільшення вмісту наповнювача покращує дисперсійні властивості наповнювача, дозволяючи підвищити механічні властивості.

На рисунку 3.2 зображено SEM-зображення полімеру з графеном за допомогою EDAX.

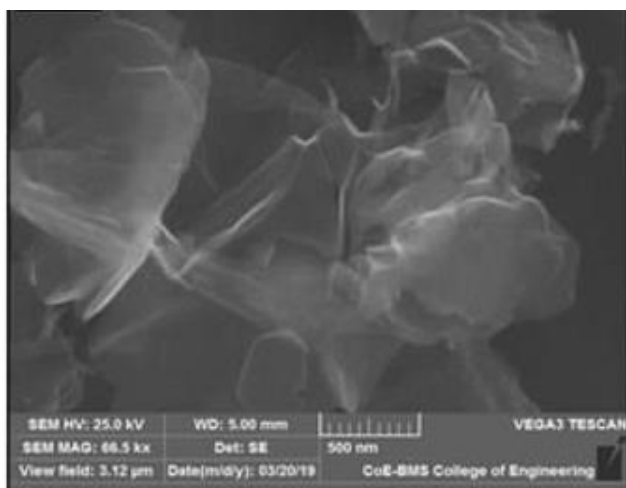
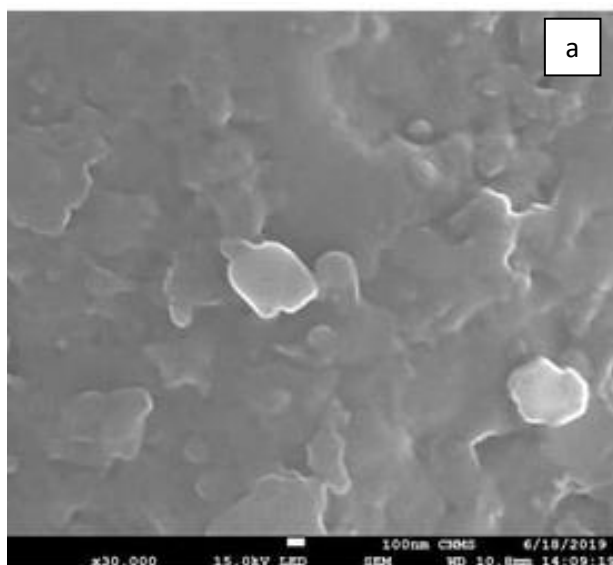


Рис. 3.2. Скануюча електронна мікроскопія полімеру, посиленого графеном

Досліджено дисперсію наночастинок графену в полімерній матриці, виявивши однорідний розподіл наповнювача без агломерації. Зображення 3.3 елементарного відображення не показують видимої агрегації графенового зміцнення, що вказує на кращі властивості з 2D структурою решітки та помітне кількісне визначення кращого співвідношення поверхні та об'єму. Графен рівномірно розподілений по всій матриці.



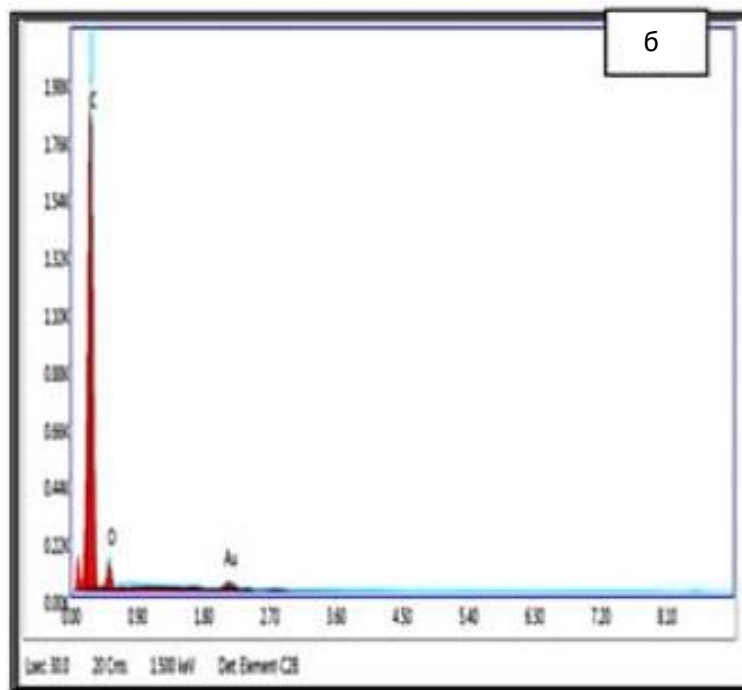


Рис. 3.3. Дисперсія наночастинок графену в матриці полімеру:
а – дисперсія графену в полімері; б – енерго-дисперсійний рентгенівський
аналіз графену

Ефективність міжфазної взаємодії та дисперсії зображується нижчим або вищим додаванням вмісту підкріплення в матриці. Наявність функціональної групи в графені дозволяє взаємодіяти з полімером; крім того, меншої концентрації графену достатньо для забезпечення необхідних характеристик дисперсії. Додавання більшої кількості графену викликає взаємодію між їх силами Ван-дер-Ваальса та утворення агломерації. Через наявність сил Ван-дер-Ваальса графенові шари постійно мають тенденцію до агломерації. З практичних міркувань автономний графен не міг існувати через температурні зміни; Крім того, вважалося, що стійкість дальнього кристалічного порядку, знайденого в графені, неможлива за кімнатної температури. Окремі шари графену зазнають прокручування, зминання, згортання та загортання, що робить його придатним для покращення характеристик полімерів.

3.3.2. Шорсткість композиту.

Однорідний розподіл наповнювача сприяє зменшенню шорсткості поверхні завдяки більшій стабільності розмірів і покращеній адгезії між компонентами композиту.

Середні значення шорсткості використовуються для порівняння шорсткості з різними зразками та наносяться на графік. На графіку 3.4 показано зменшення шорсткості поверхні з додаванням вмісту графену. Збільшення якості обробки поверхні можна пояснити стабільністю розмірів і однорідною дисперсією армування. Однорідний розподіл допомагає підвищити теплопровідність, а також покращити стабільність розмірів.

Порівняно з чистим полімером додаванням 0,2 мас.% графену, шорсткість поверхні зменшилася на 25,8%. Подібним чином, тенденція зменшення простежується з додаванням графену. Додавання 0,4 мас.% графену показало зниження на 11,1% порівняно з додаванням 0,2 мас.% графену. Подібним чином, зменшення на 12,5% було відзначено для додавання 0,6% мас. графену порівняно з додаванням 0,4% мас. Найбільше зниження спостерігається для додавання 0,8 мас.% графенового армування, що становить 40% порівняно з полімером [39].

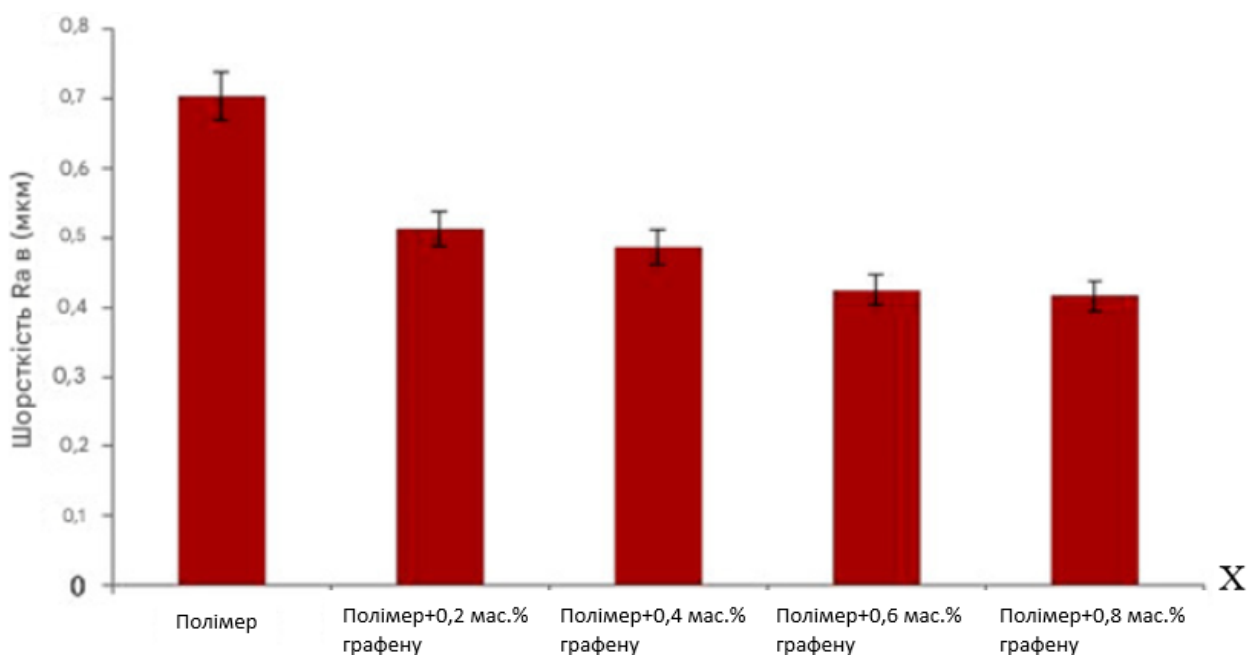


Рис. 3.4. Зміна шорсткості поверхні з додаванням графену в напрямку X

3.4. Аналіз фізико-механічних та хімічних властивостей полікомпозитів армованих графеном.

1. Теплопровідність

Армування графеном значно підвищує теплопровідність термопласту, оскільки графен здатний досягати теплопровідності понад 2000 Вт/м·К у вільному стані. Внаслідок рівномірного розподілу графену у матриці, тепло ефективно розсіюється по всій структурі. Це робить такі композити придатними для тепловідведення в електроніці та компонентах, що працюють у високотемпературних умовах.

У звичайних термопластів теплопровідність становить близько 0,33 Вт/м·К. У композитах із додаванням графену теплопровідність зростає до 5-20 Вт/м·К залежно від концентрації та якості розподілу графену в полімері.

2. Електропровідність

Звичайні термопласти є ізоляторами, але додавання графену створює провідну мережу, що забезпечує електропровідність композиту. Завдяки графену термопласти можуть використовуватися у пристроях, де потрібна статична розрядка або екранування електромагнітних хвиль.

Чисті термопласти зазвичай є електроізоляторами з питомим опором понад 10^{16} Ом·м. Армування графеном може знизити опір композиту до рівня $10^3 - 10^6$ Ом·м, що робить його електропровідним.

3. Щільність та вага

Додавання графену дещо підвищує щільність термопласту, але у порівнянні з металами це підвищення незначне. Такі композити залишаються легкими, що є важливою перевагою для транспорту та авіаційної промисловості.

Графен має щільність 2,2 г/см³, тоді як щільність більшості термопластів становить близько 0,95 г/см³. Додавання 5% графену збільшує щільність композиту приблизно до 1 г/см³.

4. Міцність на розтяг

Графен є одним з найміцніших матеріалів на розтяг, і навіть при невеликих концентраціях значно підвищує міцність термопласту на розтяг. Це забезпечує можливість використання композитів у конструкційних елементах, що піддаються механічним навантаженням, наприклад, у деталях автомобілів та літаків.

Звичайний поліетилен має міцність на розтяг близько 10-20 МПа. Армування графеном у кількості 1-5% підвищує цей показник до 30-50 МПа.

5. Модуль пружності

Армовані графеном термопласти демонструють підвищений модуль пружності, що робить їх більш жорсткими. Це знижує деформацію під навантаженням і підвищує стабільність форми матеріалу, особливо в умовах постійного навантаження або при використанні в несучих конструкціях.

Звичайний поліетилен має міцність на розтяг близько 10-20 МПа. Армування графеном у кількості 1-5% підвищує цей показник до 30-50 МПа.

6. Ударостійкість

Завдяки графену термопласт стає більш ударостійким, оскільки графенові частинки діють як арматура, знижуючи ризик тріщиноутворення. Це підвищує довговічність матеріалу в умовах високої ударної або динамічної дії, що важливо для захисного обладнання та транспортних деталей.

Термопласт з графеном має ударостійкість, що на 30-40 % вища за звичайний полімер (залежно від типу та концентрації графену).

7. Стійкість до зносу

Графен, маючи високу твердість і низький коефіцієнт тертя, підвищує стійкість термопласту до зносу, особливо в рухомих або тертьових механізмах. Завдяки цьому композит стає придатним для виготовлення шестерень, підшипників та інших механічних елементів.

Зносостійкість композиту з графеном підвищується до 50 % порівняно з неармованим полімером. Це означає значно менше зношення за умов тривалого тертя.

8. Стійкість до корозії та хімічних впливів

Графен надає термопласту додаткову стійкість до агресивних середовищ. Це покращує корозійну стійкість матеріалу, особливо при впливі кислот, лугів та органічних розчинників. У звичайних термопластах відбувається швидше старіння, тоді як у композитах з графеном структура зберігає свої характеристики довше, навіть у суворих хімічних умовах.

Композит з графеном може витримувати тривалий контакт з агресивними речовинами (кислотами, лугами, органічними розчинниками) без значної втрати механічних властивостей. Звичайні термопласти, такі як поліетилен, втрачають до 20 % міцності після контакту з агресивними середовищами, тоді як графенові композити зберігають до 95% початкової міцності.

9. Гідрофобність та стійкість до вологи

Графен має гідрофобні властивості, тому композити з графеном показують підвищену стійкість до вологопоглинання. Це важливо для застосувань, де матеріал контактує з водою або вологим середовищем, наприклад, в морській індустрії або трубопровідних системах.

Графен знижує водопоглинання термопласту до рівня $<0,01\%$, у порівнянні зі звичайним поліетиленом, де цей показник може досягати $0,05-0,1\%$.

10. Стійкість до ультрафіолету

Додавання графену покращує стійкість термопласту до ультрафіолетового випромінювання, зменшуючи ризик фотодеградації. Композити з графеном довше зберігають свої механічні властивості при експлуатації на відкритому повітрі, що робить їх довговічними матеріалами для зовнішнього використання.

У звичайних полімерів, таких як поліетилен, тривалий вплив УФ-променів може призвести до втрати міцності до 50 % за рік. Армовані графеном термопласти втрачають лише до 10 % своїх механічних властивостей за аналогічний період [39, 40].

3.4. Висновки

1. Проаналізовано технологічний процес виготовлення полімерного композиту армованого графеном. Визначено, що процес виготовлення композиційного матеріалу вимагає ретельного підходу до кожного етапу. Правильна підготовка вихідних матеріалів, оптимальні умови змішування і формування, а також ефективний контроль якості забезпечують отримання матеріалу з високими експлуатаційними властивостями.

2. Досліджено вплив параметрів технологічного процесу на властивості композиційного матеріалу. Встановлено, що оптимізація технологічних параметрів має ключове значення для виготовлення композитів термопластів, армованих графеном, з бажаними властивостями. Комплексний контроль температури, швидкості обертання шнека, концентрації, способу введення графену та швидкості охолодження дозволяє досягти максимальних експлуатаційних характеристик армованих графеном термопластів.

3. Аналіз структури поверхні показав, що рівномірна дисперсія графену в полімерній матриці є ключовим фактором у покращенні властивостей композиту. Дослідження мікроструктури показало однорідний розподіл графену без агломерації. Рівномірно розподілений графен сприяє зменшенню шорсткості поверхні, підвищенню теплопровідності та стабільності розмірів композиту. Зі збільшенням концентрації графену до 0,8 мас.% спостерігається суттєве зниження шорсткості до 40%, що підтверджує ефективність наповнювача.

4. Проведено аналіз фізико-механічних властивостей термопластів армованих графеном. Встановлено, що такі композиційні матеріали, поєднують властивості звичайних полімерів із унікальними характеристиками графену. Це дозволить їх застосувати у високотехнологічних галузях в якості надійних багатофункціональних матеріалів.

РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА ТА УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ВИГОТОВЛЕННЯ КОМПОЗИТНИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ З ГРАФЕНОМ

4.1. Технологічна схема.

Узагальнений технологічний процес додавання графену до полімерних матеріалів включає в себе основні операції:

1. Підготовка вихідних матеріалів

Для виготовлення полімерних композитів з графеном використано графіт. Підійдуть графітові матеріали різних типів: природний або синтетичний графіт, мезофазні мікросфери, графітові волокна чи нановолокна. Використання чистого графіту без попередньої хімічної обробки дозволяє зберегти структуру графенових листів.

Полімерна матриця обирається залежно від вимог до кінцевого матеріалу. Це можуть бути термопласти (поліетилен, поліпропілен, АБС-пластик), термореактиви або гуми. Також застосовують полімери із функціональними мережами для додаткового посилення властивостей композиту.

Полімерні матеріали знаходяться у вигляді гранул, порошків, волокон або сфер. На цьому етапі також готують спеціальні добавки чи модифікатори, такі як вуглецеві нанотрубки, скляні волокна або керамічні частинки для покращення властивостей готового композиту.

2. Відшарування графену та перенесення на полімерні частинки

Графенові листи відшаровуються від графіту за допомогою ударної камери або кульового млина. Пристрій забезпечує механічний вплив, під час якого частинки графіту руйнуються, і відбувається утворення гексагональних шарів графену. Для підвищення ефективності у камері можуть бути присутні ударні кульки.

Ударний процес не тільки відшаровує графенові листи, але й одразу переносить їх на поверхню полімерних частинок. Це унікальна особливість

процесу, яка дозволяє уникнути складних хімічних процедур, таких як інтеркаляція або окислення графіту, що спрощує і прискорює виробництво.

У деяких варіантах реалізації графен вбудовується всередину полімерних частинок, що забезпечує кращий розподіл і стабільність. Використання цього методу дозволяє отримувати частки з рівномірним покриттям.

3. Функціоналізація графену для покращення властивостей

Функціоналізація графену відбувається безпосередньо у процесі обробки в ударній камері. Додаючи у камеру спеціальні хімічні речовини (функціоналізатори), можна отримати графен із заданими хімічними групами, такими як $-NH_2$, $-COOH$ або $-OH$. Ці групи забезпечують сильний зв'язок між графеном і полімерною матрицею.

Процес функціоналізації може проходити одночасно з утворенням графену, що знижує час виробництва та підвищує ефективність. У результаті полімерний композит матиме покращені механічні, хімічні та електричні властивості.

Ця функціоналізація також дозволяє уникнути хімічного окислення, що часто призводить до пошкодження графенових листів. Використання непошкоджених графенових листів покращує теплопровідність і електропровідність кінцевого матеріалу.

4. Формування композиту

Отримані полімерні частинки з графеновим покриттям або вбудованими листами проходять етап формування. Серед основних методів — плавлення полімеру та подальше лиття під тиском або екструзія. Полімерні частинки нагрівають до температури плавлення, після чого розплавлений полімер змішується з графеном.

Інший підхід включає розчинення полімеру в розчиннику, де графен розподіляється у полімерному розчині. Після цього розчинник випаровується, і композит твердне у заданій формі. У деяких випадках використовують

спікання, де частинки полімеру з графеновим покриттям пресуються у форму та нагріваються до високих температур.

Ці методи дозволяють виготовляти композити у вигляді листів, волокон, стрижнів або порошків. Кожен підхід забезпечує різний набір властивостей, таких як гнучкість, міцність та електропровідність.

5. Обробка композиту після формування

Після формування композиту можуть бути проведені додаткові етапи термічної обробки для поліпшення властивостей матеріалу. При температурі від 350°C до 3000°C полімерна матриця може пройти карбонізацію або графітизацію, що перетворює її на вуглецевий композит із покращеною теплопровідністю та міцністю.

На цьому етапі перевіряють, чи немає дефектів у матеріалі, таких як пори або тріщини. У разі потреби проводиться механічна обробка: різання, шліфування або полірування для отримання точних розмірів та гладкої поверхні.

Також можна додати захисні покриття для підвищення зносостійкості або стійкості до корозії, що робить композит придатним для використання в агресивних середовищах або при високих навантаженнях.

6. Автоматизація та контроль якості

Процес виготовлення може бути автоматизований для безперервного виробництва. Використання пристроїв безперервної дії, таких як кульові млини та ультразвукові гомогенізатори, підвищує ефективність та зменшує витрати часу.

Контроль якості включає тестування фізичних та хімічних властивостей композиту, таких як міцність, теплопровідність, електропровідність та стійкість до хімічних речовин. Особливу увагу приділяють рівномірності розподілу графену в матриці, що безпосередньо впливає на експлуатаційні характеристики матеріалу.

Автоматизовані системи дозволяють підтримувати стабільні параметри процесу та зменшувати кількість відходів, що робить виробництво економічно вигідним і екологічно чистим.

7. Виготовлення готових виробів

Отримані полімерні частинки з графеном можуть бути використані для виготовлення деталей методом екструзії, лиття або селективного лазерного спікання. Цей підхід дозволяє створювати легкі, міцні та електропровідні компоненти для різних галузей, включаючи автомобільну, авіаційну та електронну промисловість.

Важливо, що композити можуть містити від 0,01% до 80% графену за вагою, що надає матеріалу унікальні властивості. Завдяки цьому графенові композити використовуються для створення деталей з покращеною стійкістю до механічних навантажень та екстремальних температур.

Цей процес виготовлення забезпечує високу швидкість виробництва та можливість масштабування для промислових обсягів, що робить графенові композити перспективним рішенням для сучасних інженерних завдань.

Технологічну схему виробництва композитів, армованих графеном показано на схемі 4.1.

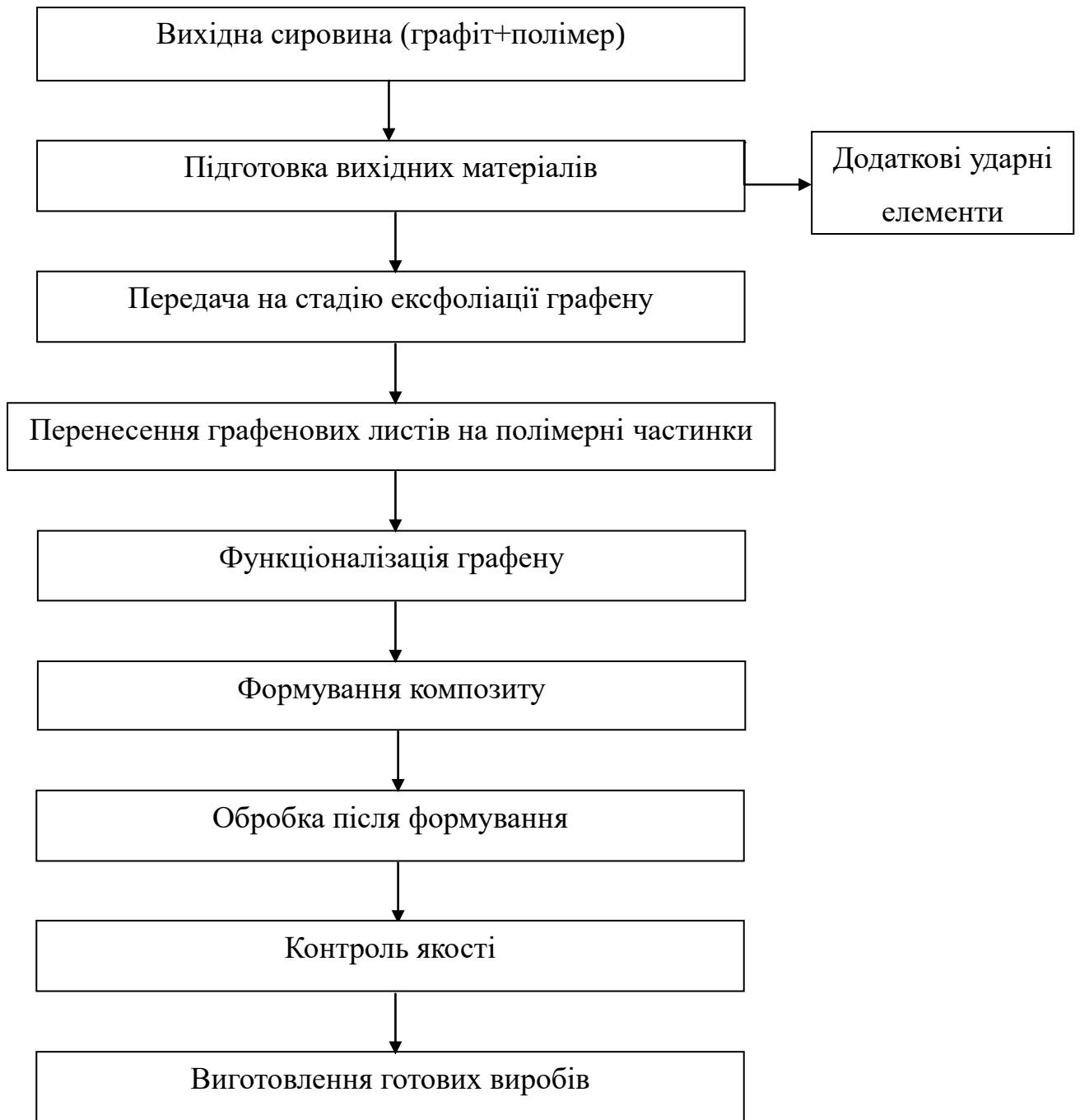


Рис. 4.1. Технологічна схема армування полімеру графеном

4.2. Вибір обладнання для додавання графену до полімерних матеріалів.

1. Конвеєрна стрічка

Застосовується для транспортування суміші графіту, полімерних частинок і ударних кульок у виробничому процесі.

2. Кульовий млин

Забезпечує механічний вплив на частинки графіту для ефективного відшарування графенових листів. Ударні кульки з металу, скла або кераміки тимчасово утримують графенові листи та передають їх на полімерні частинки під час зіткнення.

Забезпечує подрібнення графіту та формування твердих частинок з графеновим покриттям. Використовується також для змішування полімерів і добавок у розплаві.

Найкраще підійдуть млини з високою енергетичною ефективністю, наприклад, Fritsch Planetary Mills, яке забезпечує ефективне відшарування графену завдяки високим швидкостям обертання. Він має опцію контролю температури для уникнення перегріву та деградації матеріалів.

3. Фільтруючий пристрій (обертовий барабан)

Відокремлює тверді частинки носія з графеновим покриттям від залишкових частинок графіту та ударних кульок.

Обертові барабани, такі як Rotary Drum Filters від Andritz, є оптимальними завдяки своїй здатності ефективно відокремлювати залишкові частинки графіту від покритих графеном полімерів. Вони забезпечують низьке споживання енергії та довговічність при експлуатації.

4. Магнітний сепаратор

Застосовується для відокремлення феромагнітних ударних кульок від покритих графеном полімерних частинок.

Для розділення феромагнітних ударних кульок підходять сепаратори типу Eriez Magnetic Drum Separators. Вони мають високу продуктивність і надійність у промислових умовах, а також дозволяють автоматизувати процес розділення.

5. Прес

Використовується для ущільнення та формування композитних блоків із графеновими частинками.

Гідравлічні преси, такі як Carver Hydraulic Presses, забезпечують точний контроль температури та тиску, що критично для рівномірного формування композитів. Вони екологічно безпечні завдяки низькому рівню шуму та викидів.

6. Блоки подрібнення/гранулювання

Використовуються для створення гранул із готових полімерних частинок, що полегшує їхнє подальше використання в екструзії або литті.

Для гранулювання або дроблення покритих графеном полімерів можна використовувати установки типу Hosokawa Alpine Granulators. Їх перевага — універсальність у роботі з широким спектром полімерів і низьке енергоспоживання.

Це обладнання схематично показано на рис 4.2.

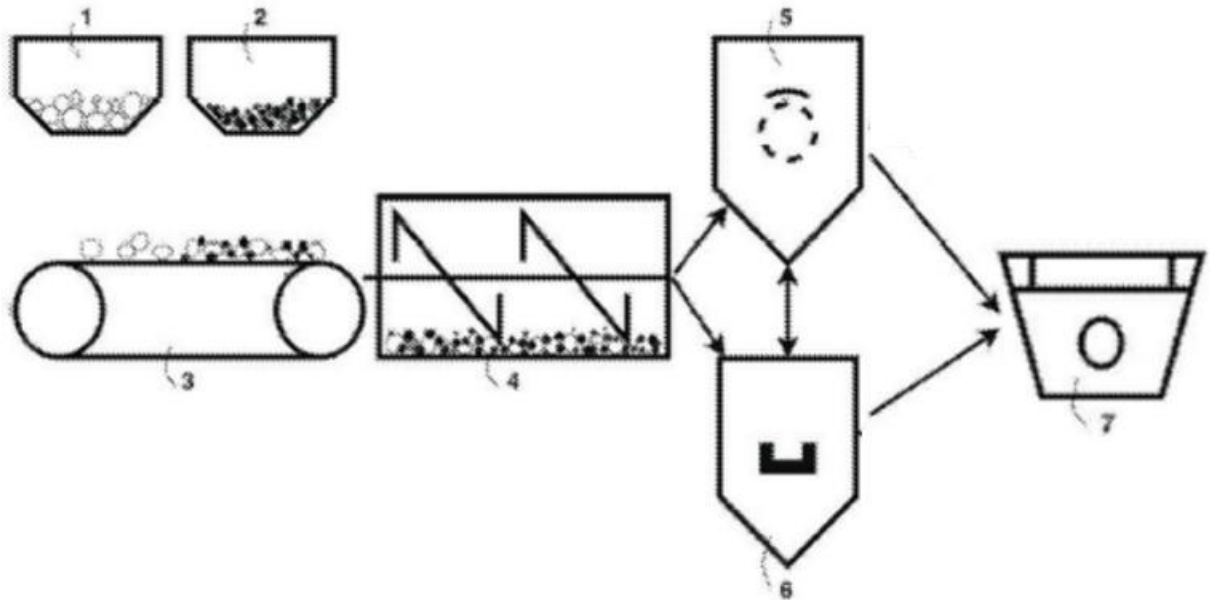


Рис. 4.2. Схематичне зображення обладнання для армування графеном полімерних матеріалів :

1- частинки графіту; 2-тверді опорні частинки; 3-конвеєрна стрічка;
4-кульовий млин; 5-обертовий барабан; 6-магнітний сепаратор; 7- блоки подрібнення/гранулювання.

4.3. Конструктивна розробка процесу змішування.

Вуглецеві матеріали можуть мати форму, по суті, аморфної структури (склоподібний вуглець), високоорганізованої кристалічної форми (графіт) або цілого ряду проміжних структур, що характеризуються різними пропорціями та розмірами кристалів графіту та диспергованих дефектів в аморфній матриці. Як правило, кристаліти графіту складаються з багатьох листів графену або базисних площин, які утримуються разом у напрямку осі (напрямку, перпендикулярному до базисних площин) силами Ван-дер-Ваальса. Ці кристаліти графіту, як правило, мікронні або нанорозмірні [26].

Кристаліти графіту дисперговані в кристалічних дефектах або аморфних фазах у частинках графіту, які можуть бути графітовими лусочками, сегментами вуглецю або графітового волокна, вусиками вуглецю/графіту або нановолокнами вуглецю/графіту, або з'єднані через кристалічні дефекти або аморфні фази.

Кращим варіантом здійснення цієї технології є спосіб виробництва нанографенових пластинчастих матеріалів і їх полімерних матричних композитів. Нанографенові пластинчасті матеріали по суті складаються з однієї графенової площини (гексагональної решітки атомів вуглецю) або кількох графенових площин, складених і з'єднаних разом. Кожна площина графена, відомі як графенові листи або базисні площини, містить атоми вуглецю в двовимірній гексагональній структурі. Кожна пластинка має довжину і ширину, паралельну площині графіту, і товщину, ортогональну до площини графіту. За визначенням, товщина пластинчастих матеріалів становить 100 нанометрів або менше, де один пластинчастий матеріал має товщину всього 0,34 нм. Однак нанографеновий пластинчастий матеріал, отриманий цим способом, є в основному одношаровим графеном, що супроводжується кількома шарами графену (<5 шарів). Довжина та ширина його зазвичай становить від 200 нм до 20 мкм, але вони можуть бути довшими або коротшими залежно від розміру частинок вихідного графітового матеріалу.

Дана технологія забезпечує простий, швидкий, масштабований, екологічно чистий і економічно ефективний спосіб, який практично уникає всіх недоліків, пов'язаних зі способами попереднього рівня техніки виробництва графенових листів, завдяки чому графенові листи швидко переносяться на частинки бажаного полімеру, який стане матрицею композиційного матеріалу.

Як схематично показано на рис. 4.3, кращий варіант здійснення способу вимагає, щоб частинки вихідного графітового матеріалу та частинки твердого полімерного матеріалу-основи (плюс додаткові ударні кульки) поміщали в ударну камеру.

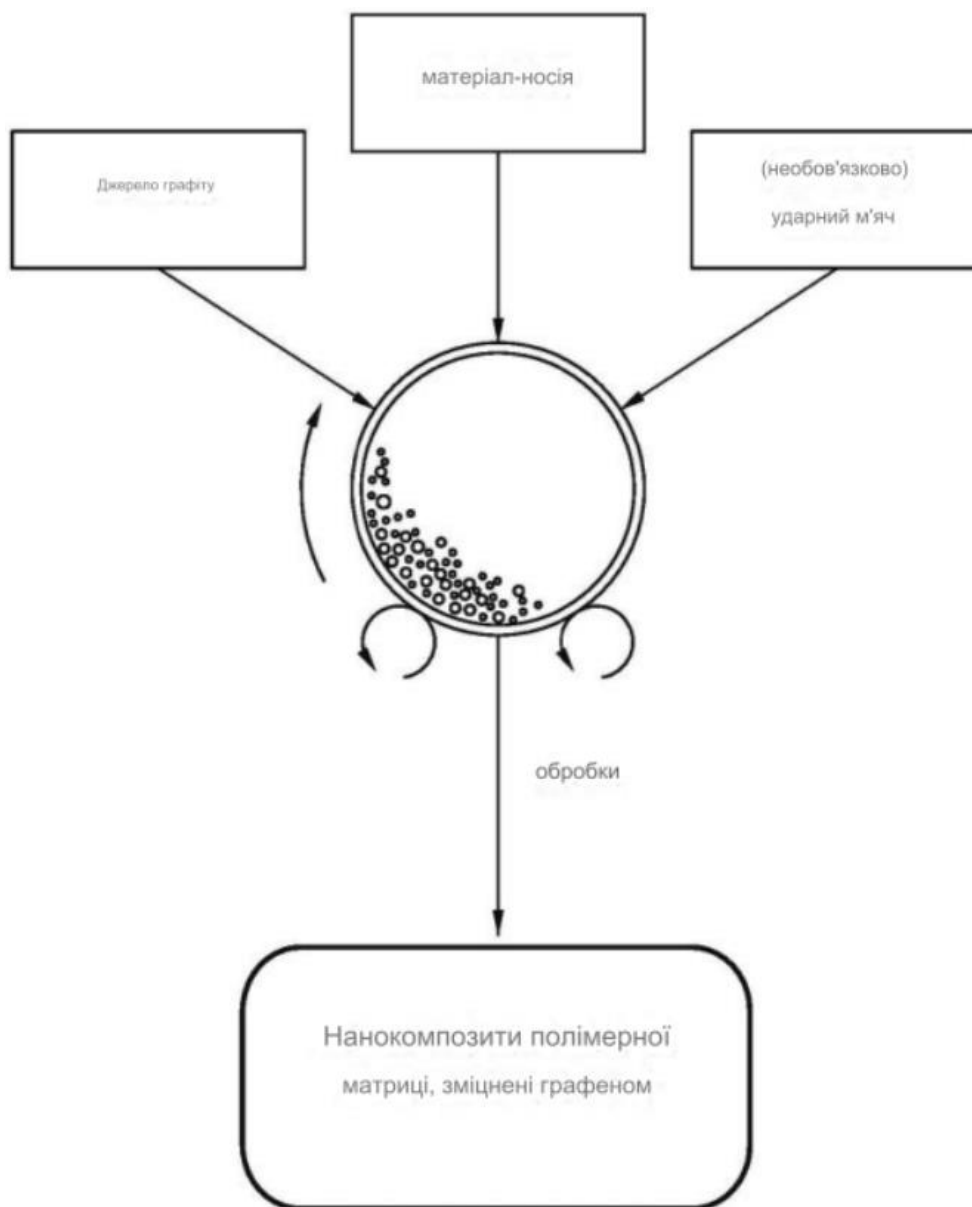


Рис. 4.3. Схематичне здійснення способу

Одразу після завантаження отримана суміш піддається впливу енергії удару шляхом обертання камери, щоб дозволити частинкам-носіям впливати на частинки графіту. Ці повторювані удари, що відбуваються з високою частотою та інтенсивністю, служать для відшарування графенових листів від поверхні частинок графітового матеріалу та перенесення цих графенових листів безпосередньо на поверхню частинок полімерного носія.

Деякі графенові пластинки можуть вбудовуватися в полімерні частинки. Це процес «випадання».

Альтернативно, в ударній камері, що містить ударні кульки, листи графену також відшаровуються ударними кульками та спочатку тимчасово переносяться на поверхню ударних куль. Коли ударна кулька з графеновим покриттям стикається з частинками полімерного матеріалу-носія, листи графену переносяться на поверхню частинок полімерного матеріалу-носія, утворюючи полімерні частинки з графеновим покриттям. Це процес «непрямої передачі».

Менш ніж за дві години більшість графенових листів, що становлять частинки вихідного графіту, відшаровуються, утворюючи в основному одношаровий графен і кількшаровий графен. Після прямого або непрямого процесу перенесення покриття графенових листів на частинки матеріалу-носія, використовуються різні методи для поєднання ударних кульок або залишкових частинок графіту (якщо вони є) із розділенням частинок із графеновим покриттям. Відокремлення полімерних частинок із графеновим покриттям від ударних кульок і залишкових частинок графіту можна легко здійснити на основі їх різниці у вазі чи щільності, розмірі частинок, магнітних властивостях тощо.

Отримані покриті графеном полімерні частинки вже є «композитними» або вже двокомпонентними матеріалами, тобто вони вже «змішані». Потім двокомпонентний матеріал піддається термічній обробці. Створення графенових листів і змішування графенових листів з полімерною матрицею здійснюються по суті одночасно за одну операцію.

Це різко контрастує з традиційними методами, коли при традиційному виробництві полімерних матричних композитів, зміцнених графеном, спочатку виготовляються графенові листи, а потім ці графенові листи змішуються з полімерною матрицею. У цьому традиційному підході, як показано на рис. 4.4, хімічні методи попереднього рівня техніки для виробництва окремих графенових листів або пластин зазвичай включають занурення порошку графіту в концентровану сірчану кислоту, азотну кислоту та окислювач, такий як перманганат калію або суміш перхлорату натрію, для утворення реакції маси, що зазвичай вимагає 5-120 годин для завершення реакції хімічного окислення [37].

Після завершення реакції, суспензію піддають повторним стадіям промивання та промивання водою, а потім сушать для видалення води. Потім сухий порошок, відомий як інтеркаляційна сполука графіту або оксид графіту, піддається термічній обробці. Це можна досягти, помістивши графітову сполуку у піч, попередньо налаштовану на температуру зазвичай 800°C-1100°C. Отриманий продукт зазвичай є сильно окисленим графеном, який необхідно хімічно або термічно відновити, щоб отримати відновлений графен.

Відновлений графену містить велику загальну кількість дефектів і тому не був таким провідним, як незайманий графен. Чистий графеновий папір демонструє значення провідності в діапазоні 1500-4500 См/см.

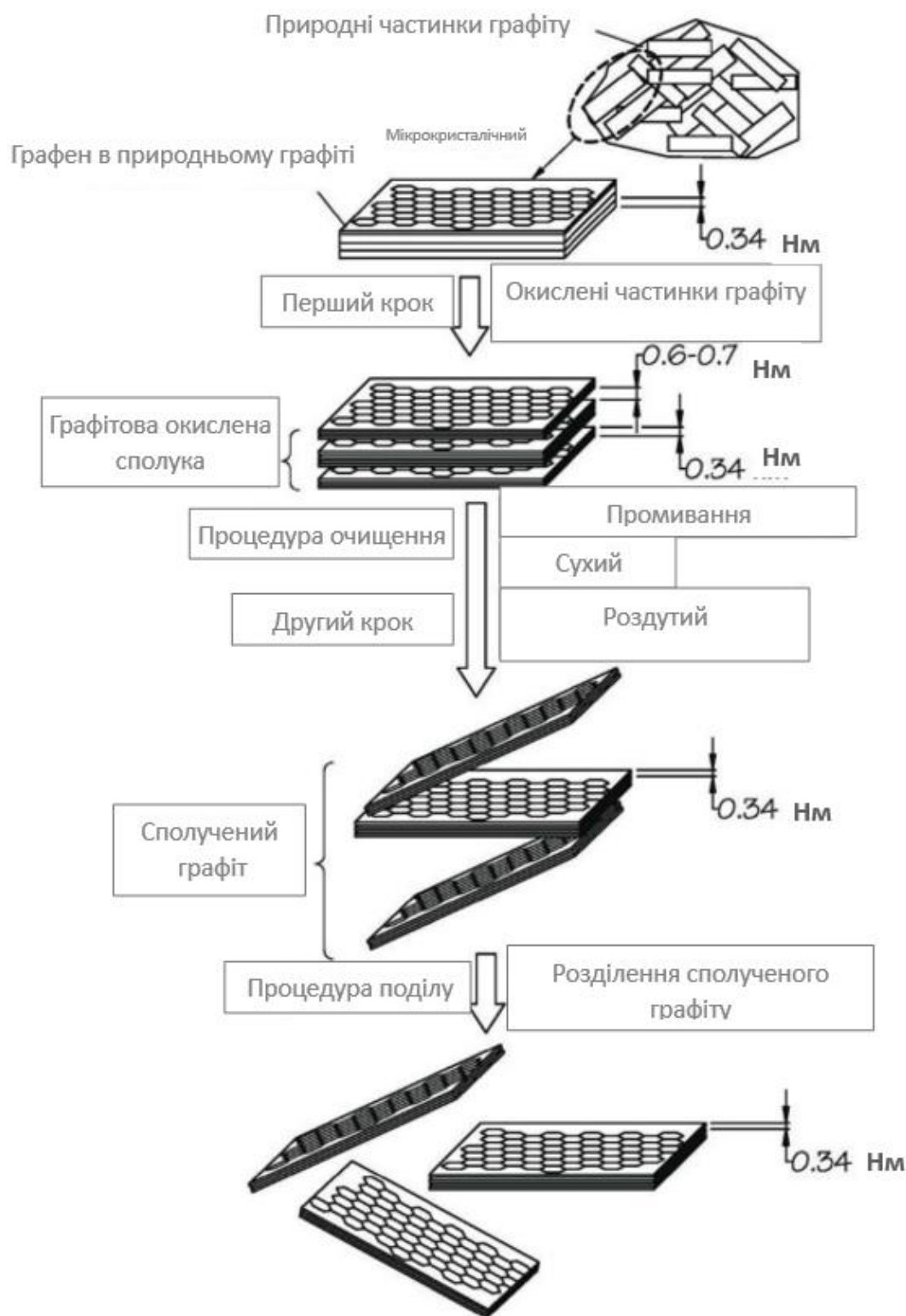


Рис. 4.4. Схема традиційного методу

У звичайних методах виробництва полімерних матричних композитів, зміцнених графеном, отримані листи графену повинні бути змішані з полімерною матрицею, яка буде сформована в композиті згідно з одним із чотирьох методів.

Наприклад, рис. 4.5 показує блок-схему, що ілюструє загальний відомий процес полімеризації на місці для отримання композитів полімер/графен.

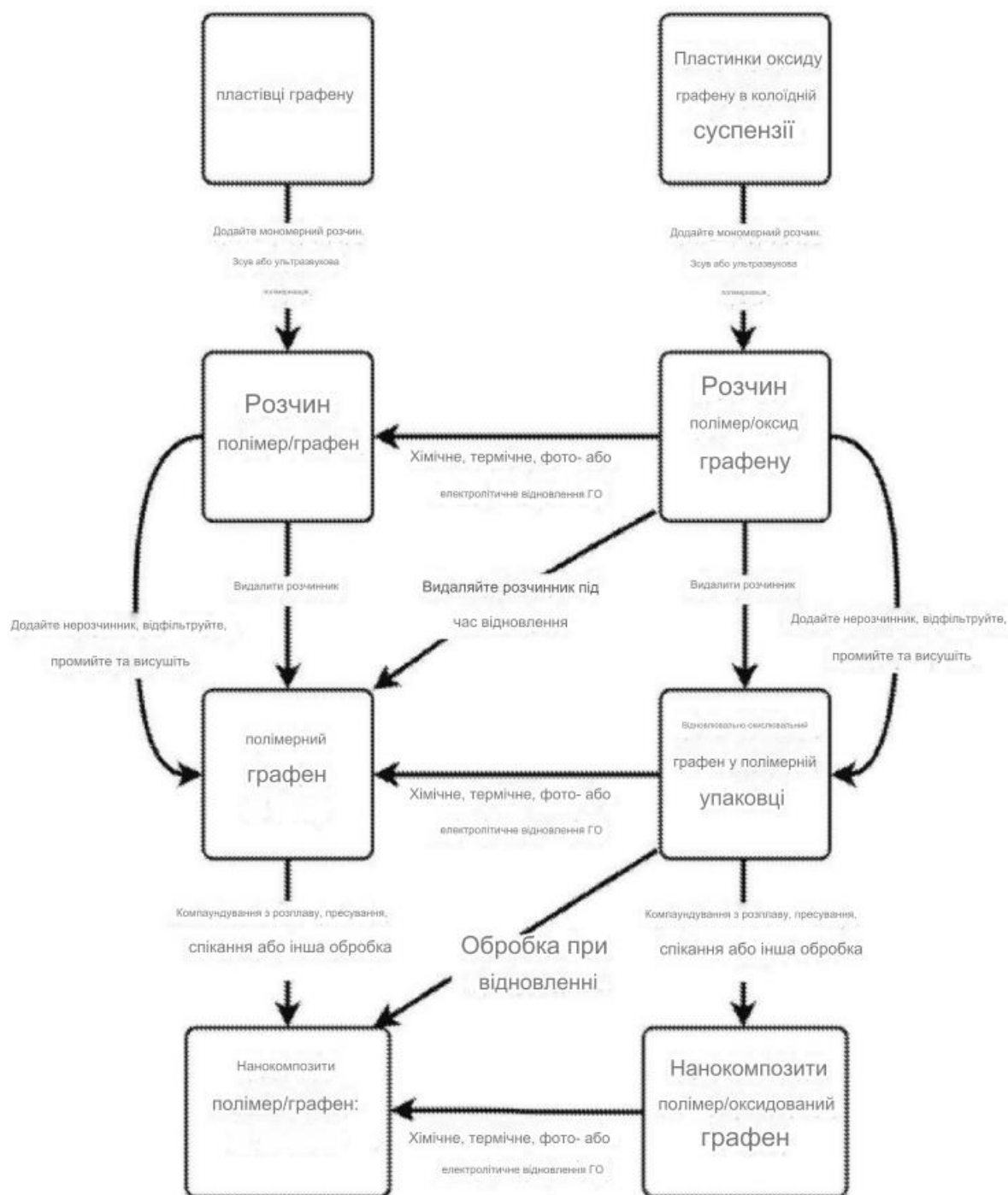


Рис. 4.5. Схема традиційного методу отримання композиту полімер-графен

У найпоширенішому методі до розчину мономеру додають раніше виготовлені графенові листи або пластинки. Енергія застосовується за допомогою зсувного змішування або ультразвуку для диспергування графенових пластинок або листів у розчині мономеру. Мономери та

графенові пластівці полімеризуються на місці для отримання розчину полімерних пластівців, загорнутих у графен. Потім розчинник видаляється або матеріал осаджується шляхом додавання нерозчинника, утворюючи обгорнутий графеном полімер, який можна далі обробляти [39].

Недоліки полімеризації на місці очевидні— небезпека використання розчинників для мономерів, полімерів і графену, а також зниження можливостей графена .

У найпоширенішому методі виготовлені пластинки графену додають до розчину полімеру/розчинника. Енергія застосовується за допомогою зсуву або ультразвуку, щоб повністю диспергувати графенові листи та розчинити полімер, після чого відбувається процес видалення розчинника. Один із методів видалення розчинника передбачає додавання нерозчинника для викликання осадження. Продукт потім обробляється далі.

Подібний підхід може використовувати оксид графену як вихідний матеріал. За бажанням етапи способу можна модифікувати, щоб включити відновлення оксиду графену до графену. Суміші графену та оксиду графену також є можливими вихідними матеріалами.

Рис. 4.6 ілюструє загальний відомий спосіб змішування суміші з розплаву. У найпоширенішому підході до гібридного пристрою додають раніше виготовлені графенові пластинки та змішують із полімерними гранулами. Потім суміш графен-полімер змішують у розплаві для створення нанокompозиту полімер/графен.

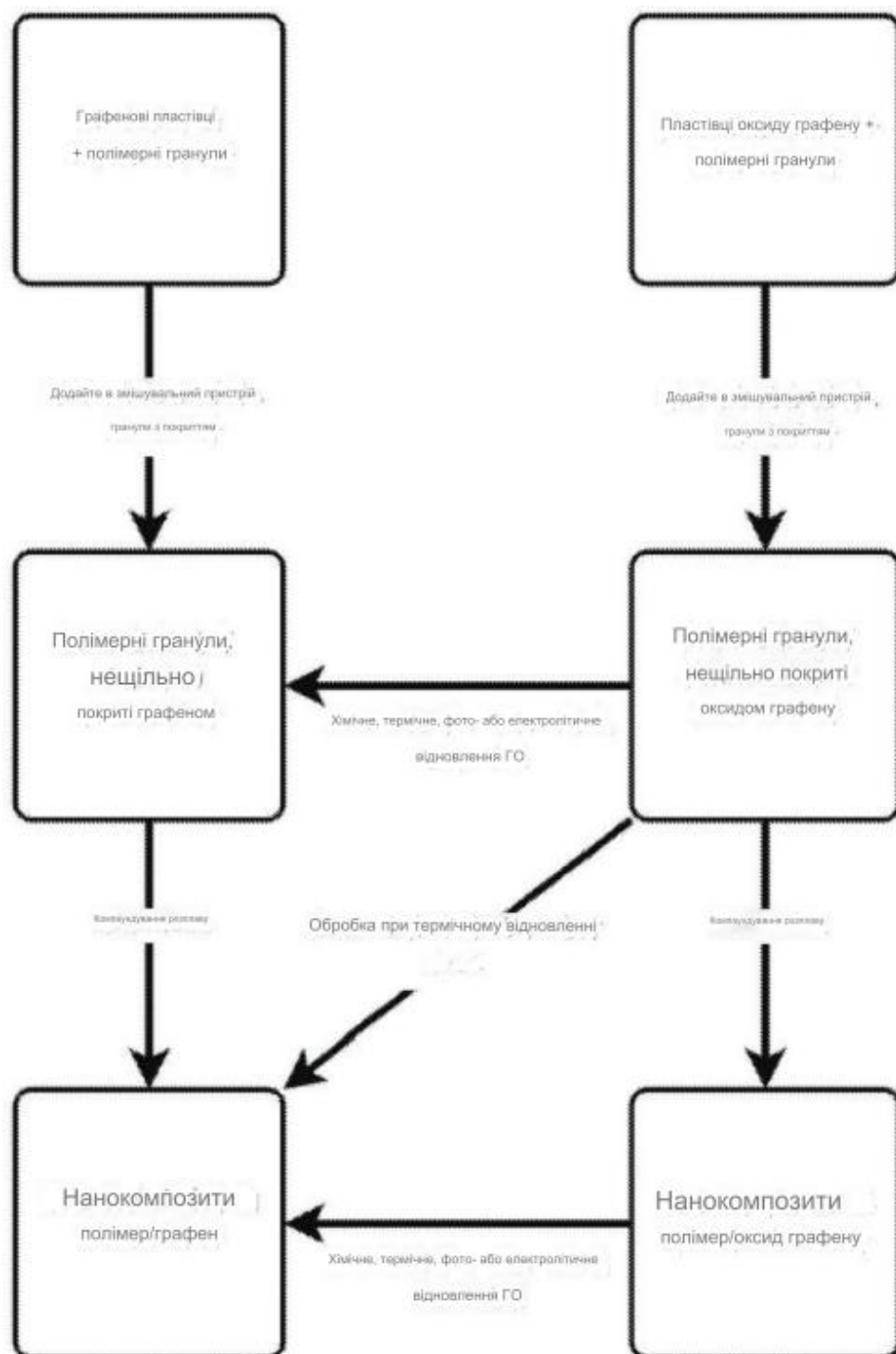


Рис. 4.6. Схема загального способу змішування суміші з розплав

Даний спосіб удару вимагає, щоб виробництво графену, функціоналізація і змішування графену з полімером були об'єднані в одній операції. Цей швидкий і безпечний для навколишнього середовища метод не тільки дозволяє уникнути екстенсивного використання хімікатів, але також дозволяє отримати більш якісний армуючий матеріал – чистий графен.

Первісний графен дозволяє створювати композитні матеріали з вищою електро- та теплопровідністю. Весь процес може тривати менше 4 годин (зазвичай від 10 хвилин до 2 годин) і може бути завершений без додавання хімікатів.

Матеріал може бути обраний із природного графіту, синтетичного графіту, високоорієнтованого піролітичних графіту, мезокарбонових мікросфер, графітових волокон, графітових нановолокон, окисненого графіту, фторованого графіту, хімічно модифікованого графіту, розширеного графіту або їх комбінацій. Для порівняння, графітові матеріали, що використовуються для хімічного виробництва попереднього рівня техніки та відновлення оксиду графену, потребують зменшення розміру до середнього розміру частинок 75 мкм або менше.

Для цього процесу потрібне обладнання для зменшення габаритів, споживання енергії та придушення пилу. Навпаки, підхід пристрою з енергетичним ударом може прийняти майже будь-який розмір графітового матеріалу. Вихідні матеріали з розмірами в декілька мм або см або більше були успішно оброблені для отримання полімерних частинок з графеновим покриттям або з вбудованим графеном. Єдиним обмеженням розміру є об'єм камери, в якій енергія потрапляє на пристрій.

Спосіб цієї технології дозволяє виготовляти одношарові графенові листи, які добре дисперговані в полімерній матриці. У багатьох прикладах отриманий графеновий матеріал містить принаймні 80% одношарових листів графену.

Спосіб за даним винаходом не передбачає отримання сполук окисненого графіту і, отже, не вимагає роздування при високих температурах. Це ще одна велика перевага з точки зору захисту навколишнього середовища. Методи попереднього рівня техніки вимагають приготування сухих сполук графіту, що містять сірчану та азотну кислоти, навмисно введені в міжграфенові частини, і, отже, обов'язково передбачають розкладання H_2SO_4 і HNO_3 з утворенням легких газів, які є суворо регульованими екологічними

небезпеками, такими як NO_x і SO_x . Спосіб винаходу повністю виключає необхідність розкладання H_2SO_4 і HNO_3 і тому є екологічно чистим. Ніякі небажані гази не викидаються в атмосферу в комбінованому процесі розширення/розділення графіту за цим винаходом.

Кращим варіантом здійснення цього винаходу є включення ударних куль або середовища в ударну камеру. Ударне середовище може включати кульки з металу, скла, кераміки або органічного матеріалу.

Розмір ударного середовища може бути в діапазоні від 1 мм до 20 мм, або він може бути більшим або меншим. Форма середовища впливу може бути сферичною, голчастою, циліндричною, конічною, пірамідальною, лінійною або іншою. Можливе поєднання форм і розмірів.

Іншим кращим варіантом здійснення способу є розплавлення складених частинок, покритих графеном або вбудованих у графен, для створення нанокompозиту графен/полімер. Розплавлений полімер-графен можна екструдувати для створення нанокompозитних полімерних гранул, листів, стрижнів або волокон. Як унікальне застосування, розплавлений полімер із диспергованими в ньому графеновими листами можна екструдувати для створення безперервних ниток для адитивного виробництва, наприклад, моделювання плавленого осадження.

Розплавленому полімеру також можна безпосередньо надати бажаної форми та затвердіти в армовані графеном полімерні матричні нанокompозити.

Значною перевагою даного винаходу порівняно з попереднім рівнем техніки є гнучкість у виборі матеріалу-носія. Цей метод можна використовувати для переробки широкого діапазону полімерів у композити в різних форм-факторах, включаючи гранули, порошки, безперервні нитки та різні форми на основі форми інструменту. Спосіб за цим винаходом виконується автоматизованим та/або безперервним способом.

Після подрібнення в кульовому млині для формування твердих частинок опори з графеновим покриттям суміш продукту вивантажується з кульового млина в фільтруючий пристрій для видалення залишків. Тверді

частинки опори відокремлюються від залишкових частинок графіту і ударних кульок. Якщо ударні кульки є феромагнітними (наприклад, металеві кульки на основі Fe, Co, Ni або Mn), цій операції розділення допомагає магнітний сепаратор. Покриті графеном частинки носія можуть бути доставлені в порошковий класифікатор, циклон і/або електростатичний сепаратор. Гранули можуть бути додатково оброблені за допомогою процесу змішування полімерів з іншими добавками в розплаві, пресування або блоків подрібнення/гранулювання. Ці процедури можна повністю автоматизувати.

Практично будь-який полімер можна використовувати як тверду опору для виготовлення нанокомпозитів графен/полімер. Подрібнений перероблений пластик можна використовувати без гранулювання чи іншої обробки з розплаву. Це зменшує термічну деградацію полімеру, що дозволяє отримати значно покращені механічні властивості.

Листи графену, перенесені на поверхню твердих частинок опори, мають значну частку поверхні, що відповідає крайовим площинам кристала графіту. Атоми вуглецю в крайовій площині є реакційноздатними. Кінетична енергія, викликана ударом, яку відчують частинки носія, має достатню енергію та інтенсивність, щоб хімічно активувати краї та навіть поверхню графенових листів, покритих поверхнею частинок носія. Якщо певні хімічні речовини, що містять потрібні хімічні функціональні групи, включені в ударну камеру, то ці функціональні групи можуть бути надані графеновим краям та/або поверхням. Іншими словами, генерація та хімічна функціональність графенових листів можуть бути здійснені одночасно шляхом включення відповідних сполук у ударну камеру.

4.4. Планування ділянки для армування термопластів графеном.

Для забезпечення безпечного та ефективного виробництва полімерних композитів із графеном, ділянка має бути спроектована із урахуванням санітарних норм та правил. Планування враховує відстані між робочими зонами, місцями, обладнанням і елементами будівель відповідно до ДБН В.2.2-10-2001, ДСН 3.3.6.042-99, та ДСН 3.3.6.037-99 [41, 42, 43].

Зонування та відстані між зонами

1. Зона зберігання сировини

Сировина (графіт, полімерні гранули) зберігається в герметичних контейнерах на спеціальних стелажах.

Відстань між стелажами — не менше 1 м.

Мінімальна відстань між стелажами та стінами — 0,8 м для забезпечення зручності доступу.

Розташування зони: у найбільш віддаленій частині приміщення для мінімізації ризику забруднення виробничої зони.

2. Зона підготовки сировини

Обладнана кульовим млином для подрібнення графіту та гранулятором для полімерів.

Відстань між кульовим млином і гранулятором — не менше 2 м для забезпечення зручності обслуговування та уникнення перетину робочих потоків.

Відстань від обладнання до стін — мінімум 1,5 м.

3. Основна виробнича зона

Ударна камера розташовується в центрі виробничої зони, забезпечуючи зручний доступ до неї.

Відстань між ударною камерою та іншими установками — мінімум 3 м для уникнення перехресного впливу.

Робочі місця операторів обладнання розташовуються на відстані не менше 2 м від камер для зниження впливу шуму та вібрацій.

Площа на одного працівника у цій зоні має бути не менше 4,5 м² відповідно до ДСН.

4. Зона контролю якості

Відстань між обладнанням (наприклад, SEM-аналізатором і рентгенофлуоресцентною установкою EDAX) — мінімум 1 м.

Зона відділена від основного виробництва скляною перегородкою з витяжною вентиляцією.

Відстань між столами операторів у цій зоні — мінімум 1,2 м.

5. Зона складування та пакування готового продукту

Мінімальна відстань між стелажми з пакуванням та обладнанням для пакування — 1,5 м.

Підлога в зоні має бути рівною та антистатичною для уникнення розрядів статичної електрики.

Розташування обладнання та зонування дільниці

1. Кульовий млин

Розташовується в окремій "брудній зоні".

Забезпечується звукоізоляція (стінки з шумоізолюючих матеріалів).

Мінімальна висота стелі над обладнанням — 2,5 м для розміщення вентиляційного обладнання.

2. Системи витяжної вентиляції

У кожній зоні встановлюються локальні витяжки над основним обладнанням (особливо над ударною камерою).

Швидкість витяжки — не менше 0,5 м/с, що відповідає ДСН для роботи з наноматеріалами.

3. Робочі місця операторів

Кожне робоче місце обладнується сидінням із антивібраційним покриттям.

Мінімальна відстань між робочими місцями — 1,5 м.

Зони навантаження/вивантаження матеріалів розташовані на відстані не менше 3 м від місця операторів.

Санітарні вимоги до планування

1. Контроль концентрації пилу

У зоні основного виробництва встановлюються багатоступеневі фільтри (HEPA) із фільтрувальною ефективністю не менше 99,97%.

Пиловидалення забезпечується окремими пилозбірниками, розташованими не ближче 2 м від робочих місць.

2. Вимоги до повітрообміну

Об'єм повітря, що подається у виробничу зону, має перевищувати об'єм витяжного повітря на 10%.

Мінімальний кратний повітрообмін: 10 разів на годину.

3. Окремі санітарні приміщення

Душові кабінки, станції промивання очей та окремі роздягальні для "чистого" та "брудного" одягу мають бути передбачені поблизу виходу з виробничої зони.

Перелік обладнання, столів та іншого оснащення:

1. Шафи для спецодягу – 1 шт.
2. Обладнання для змішування полімеру та графену – 1 шт.
3. Система вентиляції, пиловловлювач – 2 шт.
4. Стіл для завантаження матеріалів – 1 шт.
5. Стіл для сортування продукції – 1 шт.
6. Шафи для зберігання сировини – 1 шт.
7. Шафи для зберігання готової продукції – 1 шт.
8. Робоче місце оператора змішувача – 1 місце.
9. Візки для транспортування сировини та продукції – 2 шт.
10. Контейнери для збору відходів – 2 шт.
11. Вогнегасники – 2 шт.
12. Лабораторний стіл для контролю якості – 1 шт.
13. Зона сортування відходів – 1 шт.
14. Аварійні виходи – 2 шт.

Таблиця з розмірами та відстанями для виробничого приміщення

Таблиця 4.1

Елемент	Розміри (ДхШхВ) , м	Відстань до інших елементів, м	Примітки/Деталізація
Виробниче приміщення	20 x 15 x 6	-	Загальна площа для розміщення обладнання
Шафа спецодягу	1 x 1,5 x 2	1,5 до проходу	Використовується для одягу, необхідного на робочому місці
Робоче місце оператора	2 x 1,5 x 1,2	2 до змішувача, 1,5 до проходу	Розташоване біля пульта управління змішувачем
Робоче місце завантаження	2 x 2 x 1,5	2 до зони зберігання сировини, 1 до проходу	Використовується для контролю завантаження полімеру та графену
Робоче місце сортування	2 x 2 x 1,5	3 до зони змішування, 1 до проходу	Для перевірки якості та сортування готової продукції
Обладнання для змішування	2,5 x 1,5 x 2	2 від стін, 3 до іншого обладнання	Основний змішувач для полімеру з графеном
Зона зберігання сировини	4 x 3	1,5 до проходів, 2 до робочого місця завантаження	Для тимчасового складування полімерів та графену
Зона зберігання продукції	4 x 3	1,5 до проходів, 3 до робочого місця сортування	Для тимчасового складування готової продукції
Проходи між обладнанням	-	Мін. 1,5 ширина	Для зручності транспортування матеріалів та обслуговування
Система вентиляції	3 x 0,5 x 0,5	На відстані 2 від основного обладнання	Згідно з нормами повітрообміну
Санвузол і роздягальня	3 x 2	Мін. 3 до виробничої зони	Розташовані в окремій зоні для забезпечення гігієни
Зона сортування відходів	2 x 2	Мін. 3 до основного обладнання	Для збору залишків полімерів та графену
Лабораторний стіл для контролю якості	2 x 1,5	1 до проходу	Для перевірки готової продукції

Опис розташування елементів

1. Зона зберігання сировини: Розташована в одному з кутів приміщення, щоб мінімізувати перетин потоків матеріалів. Відстань до завантажувального місця – 2 м, що забезпечує зручне переміщення.
2. Обладнання для змішування: Встановлено ближче до центру приміщення, що дозволяє оператору мати прямий доступ до пульта управління. Відстань до стін – 2 м, що відповідає вимогам обслуговування та безпеки.
3. Робоче місце оператора: Розташоване на відстані 2 м від змішувача, з виходом до головного проходу (1,5 м). Забезпечує зручний контроль процесу та доступ до аварійних вимикачів.
4. Зона зберігання готової продукції: Розташована у протилежному кінці від зони сировини, щоб розділити матеріальні потоки. Відстань до сортувального місця – 3 м.
5. Проходи: Центральний прохід – 2 м шириною, бокові – мінімум 1,5 м. Це забезпечує безперешкодний рух персоналу та транспорту.
6. Санвузол і роздягальня: Розташовані у спеціально відведеній зоні з прямим виходом у коридор. Забезпечено відстань не менше 3 м від виробничої зони для дотримання санітарних норм.
7. Зона сортування відходів: Розташована на відстані 3 м від основного обладнання та робочих місць. Відходи транспортуються через окремий прохід до зовнішнього контейнера.

4.5. Висновки.

1. Розроблено технологічну схему виробництва полімерів, армованих графеном. Обрано параметри технологічних операцій, які включають: підготовку вихідних матеріалів, відшарування графену та перенесення його на полімерні частинки, функціоналізацію, формування композиту, обробку композиту після формування, автоматизацію, контроль якості, виготовлення готових виробів.

2. Було проведено вибір обладнання для армування полімерів графеном. Обладнання, необхідне для виробництва: конвеєрна стрічка, кульовий млин, обертовий барабан, магнітний сепаратор, прес, блоки подрібнення/гранулювання.

3. Розроблено метод змішування графену з термопластичним полімером. Головною перевагою даного методу перед іншими є простота одночасного виробництва та хімічної модифікації поверхні. Графенові пластинки, отримані цим методом, можна функціоналізувати шляхом включення різних хімічних речовин у ударну камеру.

4. Проведено проектування ділянки для армування полімеру графеном.

РОЗДІЛ 5. РОЗРАХУНОК ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ВИГОТОВЛЕННЯ ТЕРМОПЛАСТІВ АРМОВАНИХ ГРАФЕНОМ

5.1. Розрахунок одноразових витрат.

Одноразові витрати — це витрати, які здійснюються на початковому етапі організації виробництва і не потребують регулярного повторення. Вони включають витрати на закупівлю обладнання, організацію виробництва, дослідження та оплату праці робітників. Розрахунок виконуємо, виходячи з виробничої програми обсягом 12 000 кг композиту на рік.

Обладнання, необхідне для армування термопластів графеном представлено в табл. 5.1.

Обладнання для виготовлення термопластів, армованих графеном

Таблиця 5.1

Обладнання	Кількість, шт	Первинна вартість, грн
Змішувач	1	750 000
Кульовий млин	1	1 000 000
Високошвидкісний міксер	1	500 000
Промисловий фільтр	1	300 000
Прес для композитів	1	600 000
Вентиляційна система	2	100 000
Інше (столи, шафи тощо)	-	200 000
Всього		3 450 000

5.2. Розрахунок витрат на сировину.

Сировина включає полімерну основу та графен. Обсяг матеріалів розраховано для річної програми.

Витрати вихідної сировини на одиницю продукції

Таблиця 5.2

Матеріал	Маса на 1 кг композиту, кг	Ціна, грн/кг	Вартість на 1 кг, грн
Полімер	0,98	75,00	73,50
Графен	0,02	18 000,00	360,00
Всього			433,50

Витрати сировини на річну програму

Таблиця 5.3

Матеріал	Річна програма, кг	Загальна маса, кг	Ціна, грн/кг	Вартість, грн
Полімер	12 000	11 760	75,00	882 000
Графен	12 000	240	18 000,00	4 320 000
Всього				5 202 000

5.3. Розрахунок витрат на оплату праці.

До складу витрат входять зарплата робітників, річна премія та соціальні витрати.

Витрати на оплату праці основного персоналу

Таблиця 5.4

Персонал	Кількість, осіб	Годин на рік	Вартість 1 год, грн	Зарплата, грн
Оператор змішувача	2	1920	100,00	384 000
Технолог	1	960	150,00	144 000
Лаборант	1	960	120,00	115 200
Всього				643 200

Річний фонд зарплати працівників: 643 200 грн.

5.4. Розрахунок амортизаційних витрат, ремонту обладнання та поточних витрат.

Амортизація:

$$C_{\text{амортизація}} = C_{\text{обладнання}} \times 0,2$$

$$C_{\text{амортизація}} = 3\,450\,000 \times 0,2 = 690\,000 \text{ грн/рік.}$$

Ремонт обладнання:

$$C_{\text{ремонт}} = C_{\text{обладнання}} \times 0,1$$

$$C_{\text{ремонт}} = 3\,450\,000 \times 0,1 = 345\,000 \text{ грн/рік.}$$

Поточні

витрати:

Оренда приміщення, витрати на енергію, транспорт:

$$C_{\text{поточні}} = 0,15 \times (C_{\text{зарплата}} + C_{\text{обладнання}})$$

$$C_{\text{поточні}} = 0,15 \times (643\,200 + 3\,450\,000) = 616\,980 \text{ грн/рік.}$$

5.5. Розрахунок собівартості виробу.

Калькуляція

собівартості

композиту

Таблиця 5.5

Стаття витрат	Сума, грн/рік
Матеріальні витрати	5 202 000
Витрати на оплату праці	643 200
Амортизація	690 000
Ремонт обладнання	345 000
Поточні витрати	616 980
Всього	7 497 180

Собівартість 1 кг композиту:

$$\frac{7\,497\,180}{12\,000} = 624,77 \text{ грн/кг}$$

5.6. Розрахунок економічного ефекту

Таблиця 5.6

Параметр	Традиційний метод	Нова технологія
Собівартість 1 кг композиту, грн	700	624,77
Річний обсяг виробництва, кг	12 000	12 000
Ринкова ціна, грн/кг	1 200	1 200

Прибуток на рік:

Традиційний метод:

$$P_{\text{традиційний}} = (1\,200 - 700) \times 12\,000 = 6\,000\,000 \text{ грн.}$$

Нова технологія:

$$P_{\text{нова}} = (1\,200 - 624,77) \times 12\,000 = 6\,902\,760 \text{ грн.}$$

Економічний ефект:

Різниця в прибутку між новою технологією та традиційним методом:

$$E = P_{\text{нова}} - P_{\text{традиційний}} = 6\,902\,760 - 6\,000\,000 = 902\,760 \text{ грн.}$$

Річна економія становить 902 760 грн.

Додаткові показники:

Рентабельність:

Традиційний метод:

$$R_{\text{традиційний}} = \frac{P_{\text{традиційний}}}{\text{собівартість виробництва}} \times 100\% = \frac{6\,000\,000}{700 \times 12\,000} \times 100\% \approx 71,4\%$$

Нова технологія:

$$R_{\text{нова}} = \frac{P_{\text{нова}}}{\text{собівартість виробництва}} \times 100\% = \frac{6\,902\,760}{624,77 \times 12\,000} \times 100\% \approx 92\%$$

Економічна ефективність

Таблиця 5.7

Параметр	Традиційний метод	Нова технологія
Собівартість 1 кг композиту, грн	700	624,77
Річний обсяг виробництва, кг	12 000	12 000
Ринкова ціна, грн/кг	1 200	1 200
Прибуток на рік, грн	6 000 000	6 902 760

Рентабельність виробництва, %	71,4	92
-------------------------------	------	----

5.6. Висновки.

Відповідно до проведених розрахунків, було визначено, що собівартість 1 кг композиту становить 624,77 грн, що забезпечує конкурентну ціну на ринку при значній доданій вартості. Встановлено, що впровадження нової технології дозволяє зменшити собівартість продукції, що збільшує рентабельність виробництва з 71,4% до 92%.

РОЗДІЛ 6. РОЗРОБКА ЗАХОДІВ ЩОДО ОХОРОНИ ПРАЦІ ТА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ПРИ РОБОТІ З ПОЛІМЕРАМИ, АРМОВАНИМИ ГРАФЕНОМ

Робота з полімерними композитами, армованими графеном, належить до виробничих процесів підвищеної небезпеки через фізико-хімічні властивості компонентів. Графен, як наноматеріал, має високий потенціал до проникнення у людський організм через дихальні шляхи, шкіру та слизові оболонки. Полімерні матриці, які використовуються у виробництві, можуть виділяти леткі органічні сполуки, що створює додаткові загрози для здоров'я працівників. З огляду на це, впровадження ефективних заходів з охорони праці та захисту навколишнього середовища є критично важливим завданням для забезпечення безпеки виробничих процесів.

1. Загальні положення щодо охорони праці.

Згідно із Законом України "Про охорону праці", роботодавець зобов'язаний створити на робочих місцях умови праці, що відповідають нормативно-правовим актам. При роботі з полімерними композитами, армованими графеном, важливо враховувати специфічні ризики, пов'язані з впливом наноматеріалів, зокрема токсичність, легкість дисперсії у повітрі та здатність проникати через біологічні бар'єри організму.

2. Ризики роботи з полімерними композитами, армованими графеном:

Фізичні ризики:

- Утворення нанопилу, що легко вдихається.
- Потенційне механічне пошкодження при контакті з частинками графену.

Хімічні ризики:

- Використання розчинників, адгезивів та інших летких сполук, що можуть спричиняти токсичну дію.

Екологічні ризики:

- Забруднення повітря, води та ґрунтів при неправильній утилізації відходів.

- Можливе поширення наночастинок графену в довкіллі.

3. Організація безпечних умов праці

Вентиляція

та

мікроклімат

У виробничих приміщеннях мають бути встановлені:

- Системи загальнообмінної вентиляції, які забезпечують мінімальну кратність обміну повітря 8–12 разів на годину відповідно до ДСанПіН 2.2.2.022-99.

- Місцеві витяжні вентиляції безпосередньо в місцях, де проводиться змішування полімерів із графеном або їх нанесення на поверхні.

- Устаткування з контролю температури (18–22°C), відносної вологості (40–60%) та швидкості руху повітря (не більше 0,2 м/с).

Індивідуальні

засоби

захисту

(ІЗЗ)

Захист працівників від шкідливих впливів графену та полімерних випарів забезпечується використанням таких ІЗЗ:

- Захист органів дихання. Респіратори класу FFP3, оснащені фільтрами для затримки наночастинок.

- Захист шкіри. Рукавички з матеріалів, стійких до хімічних речовин (нітрил, бутил).

- Захист очей. Окуляри або щитки з прозорого матеріалу, що запобігають потраплянню пилу й аерозолів у очі.

- Захисний одяг. Спецодяг із тканин, які запобігають адсорбції графену та полімерних випарів.

Організація робочого процесу

- Робочі місця мають бути розділені на зони з різним рівнем доступу залежно від ризику забруднення графеном.

- Використання автоматизованого обладнання для зменшення безпосереднього контакту працівників із матеріалами.

- Мінімізація кількості працівників у зонах із високою концентрацією аерозолів.

Навчання та інструктаж персоналу

Працівники повинні регулярно проходити інструктаж з охорони праці, який включає:

- Інформацію про властивості графену та полімерних компонентів.
- Правила безпечного поводження з матеріалами.
- Навички використання засобів індивідуального захисту.

Ізоляція робочих зон:

- Використання спеціальних герметичних камер або зон для роботи з полімерними композитами, армованими графеном.

- Оснащення робочих зон системами контролю рівня нанопилу.

Організація вологого прибирання:

- Щоденне прибирання робочих зон із застосуванням пиłosосів із HEPA-фільтрами або вологого методу для запобігання поширенню наночастинок.

4. Контроль стану здоров'я працівників

Попередні та періодичні медичні огляди

- Обов'язкові медичні огляди перед початком роботи з полімерними композитами.
- Періодичні огляди (не рідше одного разу на рік) з оцінкою функціонального стану органів дихання, шкіри, нервової та імунної систем.

Моніторинг впливу на працівників

- Регулярне проведення аналізу повітря на наявність графенових частинок.
- Біологічний моніторинг: аналіз крові та сечі на рівень маркерів впливу наноматеріалів.

5. Охорона навколишнього середовища

Утилізація відходів

Відходи виробництва, які містять графен, повинні утилізуватися як небезпечні відповідно до Постанови Кабінету Міністрів України №1216 «Про затвердження Порядку поводження з відходами».

- Збирання графенових та полімерних відходів у герметичні контейнери.
- Застосування методів утилізації: спалювання в спеціалізованих печах або переробка із застосуванням хімічних реактивів.

Контроль забруднення

- Використання систем очищення повітря з фільтрами HEPA.
- Постійний моніторинг стану повітря, води та ґрунту на території підприємства.
- Впровадження очисних споруд для відведення стічних вод.
- Використання спеціальних резервуарів для збору промислових відходів.
- Зберігання відходів, що містять графен, у герметичних контейнерах.

Зниження рівня забруднення

- Перехід на матеріали з низьким рівнем летких органічних сполук (VOC).
- Використання закритих систем для зберігання та транспортування графену.

6. Контроль та моніторинг

Контроль рівня пилу та наночасток:

- Використання сучасного обладнання для моніторингу концентрацій графену в повітрі.

Екологічний моніторинг:

- Регулярний аналіз впливу виробництва на навколишнє середовище.
- Ведення журналів щодо охорони праці та екологічної безпеки [44, 45, 46, 47].

Висновок.

Розроблено заходи щодо охорони праці та навколишнього середовища під час роботи з полімерами, армованими графеном. Комплексний підхід до забезпечення охорони праці та захисту навколишнього середовища під час роботи з полімерними композитами, армованими графеном, включає організаційні, технічні, інженерні та санітарно-гігієнічні заходи. Виконання вимог законодавства, використання сучасних засобів захисту та моніторинг стану довкілля забезпечують зниження ризиків для здоров'я працівників та екології.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Проаналізовано стан та перспективність застосування наноструктурованих композиційних матеріалів. Встановлено, що графен є одним з найперспективнішим армуючим наноматеріалом завдяки його здатності значно покращувати механічні, електричні та теплові властивості композитів. На основі аналізу літератури визначено мету роботи та задачі, що необхідно вирішити для досягнення поставленої мети.

2. Проаналізовано структуру, фізико-хімічні властивості графену й термопластів. Виявлено, що графен, матеріал із гексагональною двовимірною структурою, поєднує електропровідність, механічну міцність, теплопровідність та хімічну стійкість. Також визначено, що є 4 основні методи отримання. Термопласти, своєю чергою, характеризуються пластичністю, низькою щільністю, хімічною стійкістю та можливістю багаторазового перероблення, а їх виробництво базується на полімеризації, гранулюванні та формуванні виробів методом лиття чи екструзії.

3. Було проаналізовано технологічний процес виготовлення полімерних композитів, армованих графеном. Дослідження показали, що рівномірна дисперсія графену в полімерній матриці є вирішальною для покращення фізико-механічних властивостей, включаючи теплопровідність, стабільність розмірів і зменшення шорсткості поверхні. Оптимізація технологічних параметрів, зокрема концентрації графену, швидкості обертання шнека й температури, забезпечує отримання матеріалів із високими експлуатаційними характеристиками.

4. Вдосконалено метод змішування полімеру з графеном. Розроблено технологічну схему виробництва полімерів, армованих графеном. Для забезпечення ефективності виробництва підібрано необхідне обладнання. Запропоновано метод одночасного змішування та хімічної модифікації графену, що дозволяє отримати функціоналізовані графенові пластинки із спрощеною технологією, який полягає в ударах графену об полімер. Також

спроектовано виробничу ділянку для армування полімерів графеном, яка відповідає сучасним вимогам ефективності та екологічності.

5. Проведено розрахунок техніко-економічних показників армування графеном полімеру. Визначено економічну ефективність даного методу в порівнянні з традиційним. Встановлено, що нова технологія дозволяє суттєво знизити собівартість продукції, збільшуючи рентабельність виробництва з 71,4% до 92%. Розроблено заходи щодо охорони праці та навколишнього середовища на підприємствах полімер-графен.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Азарєнков М. О., Неклюдов І. М., Береснєв В. М. Наноматеріали і нанотехнології: Навчальний посібник. Харків : Харків. нац. ун-т ім. В. Н. Каразіна, 2014. 323 с.
2. Donev J., Afework B. Energy Education. Graphite. Calgary : University of Calgary, 2017.
3. Gregersen E., The Editors of Encyclopaedia Britannica. Encyclopedia Britannica. Chicago : Illinois, 2022.
4. Grupie PWN. Encyklopedia PWN. Grafit. Warszawa : Wydawnictwo Naukowe PWN, 2023.
5. Графіт. *Corelamps*. 2024. Т. 1.
6. Графіт // Мінералого-петрографічний словник / Укл. : Білецький В. С., Суярко В. Г., Іщенко Л. В. — Х. : НТУ «ХПІ», 2018. — Т. 1. Мінералогічний словник.
7. Borghino D. Columbia researchers find graphene can't cope with stress. *New Atlas*. 2010.
8. Ahmed. Nuclear Graphite Knowledge Base. Vienna : International Atomic Energy Agency, 2013.
9. Суярко В. Г., Іщенко Л. В., Білецький В. С. Мінералого-петрографічний словник. Харків : Ред. гірн. енциклопедії, 2018.
10. Глосарій термінів з хімії / укладачі: Й. Опейда, О. Швайка ; Ін-т фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецький національний університет. — Донецьк : Вебер, 2008.
11. Композитні та порошкові матеріали / П. Савчук та ін. Луцьк : Луц. нац. техн. ун-т, 2017.
12. Білецький В. С. Мала гірнича енциклопедія. Донецьк, 2004.
13. PubChem. U.S. National Library of Medicine. Rockville : National Center for Biotechnology Information, 2004.
14. Graphite. *Mineral Data Publishing*. 2001. Vol. 1.

15. Оксид графену: одержання, властивості, застосування / Г. Приходько та ін. 6-те вид. Київ : Ін-т хімії поверхні ім. О.О. Чуйка, 2015.
16. Phaeton A. Graphene: electronic and photonic properties and devices. *American Chemical Society*. 2010. Vol. 10, no. 11.
17. Ткач О. П. Наноматеріали і нанотехнології в приладобудуванні. Суми : Сум. держ. ун-т, 2014. 127 с.
18. Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures / F. Schedin et al. *Science*. 2012. Vol. 335, no. 6071.
19. Графен і його застосування. Відкриття графену. Нанотехнології в сучасному світі. *Internet Archive*. 2015.
20. Графен змінить наше життя: практичне застосування графена в майбутньому. *Internet Archive*. 2010.
21. Литвин Т. Через графен до зірок. *Internet Archive*. 2009.
22. Графенові системи: способи виготовлення й оброблення, структуроутворення та функціональні властивості / В. А. Татаренко та ін. *Usp. Fiz. Met.* 2010. Т. 11.
23. Graphene-Based Nanocomposites: Synthesis, Mechanical Properties, and Characterizations / A. Ibrahim et al. *Research Gate*. 2021. Vol. 13, no. 2869.
24. Lipomi D., Zaretski A. V. Processes for non-destructive transfer of graphene: Widening the bottleneck for industrial scale production. *Research Gate*. 2015. Vol. 7.
25. The role of gas-phase dynamics in interfacial phenomena during few-layer graphene growth through atmospheric pressure chemical vapour deposition / F. B. Fauzi et al. *Royal Society of Chemistry*. 2020. No. 6.
26. Two-dimensional carbon-based nanocomposites for photocatalytic energy generation and environmental remediation applications / S. Kumar et al. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2017. Vol. 8.
27. Wafer-Scale Graphene Growth on Si/SiO₂ Substrates via Metal-Free Chemical Vapor Deposition / M. Li et al. *ACS Applied Nano Materials*. 2023. Vol. 6, no. 12.

28. Chen X., Zhang L., Chen S. Large area CVD growth of graphene. *Synthetic Metals*. 2015. Vol. 210. P. 95–108.
29. Phase separation of hydrogen atoms adsorbed on graphene and the smoothness of the graphene-graphane interface / A. L. Rakhmanov et al. *Physical Review B*. 2012. Vol. 85, no. 3.
30. A Review on Lattice Defects in Graphene: Types, Generation, Effects and Regulation. *Micromachines*. 2017. Vol. 8, no. 5. P. 163.
31. Hijazi A. CH 2: Materials. *Shigley's Mechanical Engineering Design*.
32. Biomaterials for on-chip organ systems / J. Prakash et al. *Biomaterials for Organ and Tissue Regeneration*. 2020.
33. Amorphous and Semicrystalline Thermoplastics. *Walsh's Plastic consulting*. 2015.
34. Biron M. Thermoplastics and Thermoplastic Composites: Technical Information for Plastics Users. Elsevier Science, 2007. 944 c.
35. Bahadori M. Thermoplastics: Properties, Manufacturing, and Applications. Isfahan : پردازان بهین (Behin Pardazan), 2024.
36. Trivedi D. N., Rachchh N. V. Graphene and its application in thermoplastic polymers as nano-filler- A review. *Polymer*. 2022. Vol. 240. P. 124486.
37. Characterization of graphene nanoplatelets reinforced sustainable thermoplastic elastomers / A. Kiziltas et al. *Composites Part C: Open Access*. 2021. Vol. 6. P. 100172.
38. A double mixing process to greatly enhance thermal conductivity of graphene filled polyamide 6 composites / Y. Ren et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2019. Vol. 126. P. 105578.
39. Mechanical Properties of PC-ABS-Based Graphene-Reinforced Polymer Nanocomposites Fabricated by FDM Process / V. Tambrallimath et al. *Polymers*. 2021. Vol. 13, no. 17. P. 2951.

40. Properties of Graphene/Shape Memory Thermoplastic Polyurethane Composites Actuating by Various Methods / J. Park et al. *Materials*. 2014. Vol. 7, no. 3. P. 1520–1538.
41. Будинки і споруди : Держ. Буд. Норми від 20.09.2013 № 2.
42. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень : Держ. Санітарні Правила і Норми від 01.12.1999 № 42.
43. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку : Держ. Санітарні Правила від 01.12.1999 № 37.
44. Постанова КМУ №1216 "Про поводження з небезпечними відходами".
45. ДСанПіН 2.2.2.4-171-10 "Гігієнічні вимоги до умов праці".
46. ISO/TR 12885:2018 "Практики охорони здоров'я при роботі з наноматеріалами".
47. Рекомендації ЄС щодо роботи з наноматеріалами в промисловості.