

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

Факультет хімічних та біофармацевтичних технологій

Кафедра прикладної екології, технології полімерів та хімічних волокон

*Дипломна магістерська робота*

на тему: «Технологія одержання III волокон, модифікованих природними  
анізотричними наповнювачами»

Виконав: студент групи МгПП-20  
спеціальності 161 – Хімічні технології та  
інженерія

Освітньої програми Хімічні технології  
переробки полімерних і композиційних  
матеріалів

Микола ЗАТОЛОКІН

Керівник д.т.н., доц., Юрій БУДАШ

Рецензент д.т.н., доц., Володимир ХОМЕНКО

Київ 2021

# КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

Факультет хімічних та біофармацевтичних технологій

Кафедра прикладної екології, технології полімерів та хімічних волокон

Спеціальність 161 – Хімічні технології та інженерія

Освітня програма - Хімічні технології переробки полімерних і композиційних матеріалів

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

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

\_\_\_\_\_ Вікторія ПЛАВАН

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2021 р.

## **ЗАВДАННЯ**

**НА ДИПЛОМНУ МАГІСТЕРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТУ**

Затолокіна Миколи Ігоровича

1. Тема проекту (роботи): **«Технологія одержання ПШ волокон, модифікованих природними анізотричними наповнювачами»**  
Науковий керівник роботи Будаш Юрій Олександрович д.т.н., доц.  
затверджено наказом вищого навчального закладу від “04” жовтня 2021 року  
№ 286
2. Строк подання студентом проекту (роботи) 13 грудня 2021 р.
3. Вихідні дані до проекту (роботи) Матеріали переддипломної практики, науково-технічної і патентної літератури.
4. Зміст дипломної роботи (перелік питань, які потрібно розробити) Аналіз літературних джерел. Матеріали та методи дослідження. Результати досліджень та їх обговорення. Розділ екологічної безпеки. Висновки. Перелік літературних посилань. Додатки.

## 5. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Вступ	Юрій БУДАШ, д.т.н., проф.		
Розділ 1	Юрій БУДАШ, д.т.н., проф.		
Розділ 2	Юрій БУДАШ, д.т.н., проф.		
Розділ 3	Юрій БУДАШ, д.т.н., проф.		
Розділ 4	Вікторія ПЛАВАН д.т.н., проф.		
Висновки	Юрій БУДАШ, д.т.н., проф.		

6. Дата видачі завдання \_\_\_\_\_

### КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Вступ	01.09.21 р. – 18.09.21 р.	
2	Розділ 1. Огляд літературних джерел на тему: «одержання пп волокон, модифікованих природними анізотричними наповнювачами	20.09.21 р. – 9.10.21 р.	
3	Розділ 2 Матеріали та методи дослідження	11.10.21 р. – 30.10.21 р.	
4	Розділ 3. Експериментальна частина	01.11.21 р. – 13.11.21 р.	
5	Розділ 4. Екологічна безпека	15.11.21 р. – 30.11.21 р.	
6	Висновки	01.12.21 р. – 03.12.21 р.	
7	Оформлення дипломної магістерської роботи (чистовий варіант)	06.12.21 р.	
8	Здача дипломної магістерської роботи на кафедру для рецензування (за 14 днів до захисту)	06.12.2021 р.	
9	Перевірка дипломної магістерської роботи на наявність ознак плагіату (за 10 днів до захисту)	13.12.2021 р.	
10	Подання дипломної магістерської роботи на затвердження завідувачу кафедри (за 7 днів до захисту)	13.12.2021 р.	

Студент \_\_\_\_\_ Микола ЗАТОЛОКІН  
 Науковий керівник проекту \_\_\_\_\_ Юрій БУДАШ  
 Директор НМЦУПФ \_\_\_\_\_ Олена ГРИГОРЕВСЬКА

## АНОТАЦІЯ

**Затолокін М.І. «Технологія одержання ПП волокон, модифікованих природними анізотричними наповнювачами».** – Рукопис.

**Дипломна магістерська робота за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.** – Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, 2021.

Розглянуто сучасний стан питань в галузі одержання ПП волокон, модифікованих природними анізотричними наповнювачами. Встановлено, що використання для модифікації ПП волокон термічно обробленого палигорськіту (до 5 мас.%) дозволяє збільшити їх здатність до термоорієнтаційного витягування у всьому дослідженому інтервалі температур орієнтації (100 - 150°C). Показано, що введення в ПП волокна 0,2-1 мас.% глинистого наповнювача призводить до зменшення відносної міцності волокон, що може бути наслідком недостатньо рівномірного його розподілу в полімерній матриці. При подальшому збільшенні кількості наповнювача (до 5 мас.%) відносна міцність волокон зростає до значень, характерних для вихідного ПП волокна. Мікроскопічні дослідження дозволили встановити, що в результаті модифікації ПП волокон глинистим наповнювачем відбувається суттєва зміна інтенсивності процесу шийкоутворення при їх термоорієнтаційному витягуванні, а також характеру руйнування орієнтованих філаментів при критичних значеннях межі міцності. Показано, що модифікація ПП волокон глинистим наповнювачем не чинить суттєвого впливу на збереження їх міцності в умовах складного навантаження порівняно з немодифікованими зразками. Проведено аналіз шкідливих, небезпечних факторів пожежної безпеки, та енергозбереження при виробництві ПП волокон, модифікованих природними анізотричними наповнювачами.

*Ключові слова: глинопорошок, палигорськіт, композиційний матеріал, екструзія, наноглина.*

## SUMMARY

**Zatolokin M.I. «Technology of obtaining PP fibers modified with natural anisometric fillers» - Manuscript.**

**Master's thesis in specialty 161 - Chemical Technology and Engineering. - Kyiv National University of Technology and Design, Kyiv, 2021.**

The current state of issues in the field of obtaining PP fibers modified with natural anisometric fillers is considered. It is established that the use of heat - treated paligorskite fibers (up to 5 wt.%) For modification of PP allows to increase their ability to thermoorientation drawing in the whole studied range of orientation temperatures (100 - 150°C). It is shown that the introduction of PP fiber 0.2-1 wt.% Clay filler leads to a decrease in the relative strength of the fibers, which may be due to insufficiently uniform distribution in the polymer matrix. With a further increase in the amount of filler (up to 5 wt.%), The relative strength of the fibers increases to the values characteristic of the original PP fiber. Microscopic studies have shown that as a result of modification of PP fibers with clay filler there is a significant change in the intensity of the neck formation during their thermal orientation, as well as the nature of the destruction of oriented filaments at critical strength limits. It is shown that the modification of PP fibers with a clay filler does not have a significant effect on maintaining their strength under conditions of complex load compared to unmodified samples. The analysis of harmful, dangerous factors of fire safety and energy saving in the production of PP fibers modified with natural anisometric fillers is carried out.

*Key words: clay powder, paligorskite, composite material, extrusion, nano clay.*

## **ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ**

**ПП- Поліпропілен;**

**НГ – Наноглина;**

**НК – Наноккомпозит;**

**НП – Нанополіуретан;**

**ТО – Термооброблена глина;**

**ПКМ – Полімерні композитні матеріали;**

**ПЕТ – Поліетилентерфталат.**

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ на тему: «Одержання пп волокон, модифікованих природними анізотричними наповнювачами».....	12
1.1. Використання глини як модифікаторів.....	12
1.2. Методи отримання та дослідження композиційних та модифікованих глиноземами полімерів.....	22
1.3. Термічномодифіковані глинисті мінерали, способи обробки і зберігання.....	29
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	43
2.1 Характеристика матеріалів дослідження .....	43
2.2 Методи дослідження.....	46
РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....	51
3.1 Дослідження впливу кількості наповнювача на здатність до термоорієнтації модифікованих ПП волокон.....	51
3.2 Дослідження фізико-механічних властивостей модифікованих ПП волокон при різних температурах орієнтації.....	57
3.3 Дослідження міцнісних характеристик модифікованих ПП волокон в умовах складного навантаження.....	63
РОЗДІЛ 4 ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА.....	67
4.1 Аналіз шкідливих та небезпечних факторів на виробництві полімерних композицій, модифікованих глиною.....	67
4.2 Пожежна безпека на виробництві полімерних композицій, модифікованих глиною.....	75
4.3 Розробка заходів енергозбереження на підприємстві.....	82
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	86
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	87
ДОДАТОК А.....	97

## ВСТУП

Зростаючий попит на постійне вдосконалення в інженерних сферах застосування термопластичних і термореактивних полімерних матеріалів у порівнянні з металами в різних сферах застосування призвів до появи гібридних нанокompозитів шляхом додавання різних нанопоповнювачів з розширеними властивостями.

Нанопоповнювачі, такі як сажа, пірогенний кремнезем, наноксиди та металеві частинки, використовуються як добавки до полімерів протягом десятиліть. Однак дедалі суворіше екологічне законодавство та обізнаність споживачів підкреслюють важливість природних, недорогих і багатих глиняних матеріалів, таких як наноглини. Гібридизація натурального волокна з наноглиною є цікаво позитивною через тенденцію наноглини підвищувати як гнучкість, так і жорсткість натурального волокна за один крок. Найперспективнішими наноглинами, які беруть участь у модифікації полімерів та армованих натуральними волокнами полімерного композиту, є нанотрубки з монтморилоніту, органоглини, сапоніту та галогенозиту. Гібридні нанокompозити наноглини та натуральних волокон привернули велику увагу з моменту їх відкриття через їх широкий спектр властивостей в упаковці харчових продуктів, біомедичних пристроях, автомобільній промисловості та інших споживчих додатках з кращими тепловими, фізичними, механічними, оптичними та бар'єрними властивостями.

Слово «гібрид» греко-латинського походження. Гібридизація – це процес включення двох підсилювачів (або синтетичних волокон/нанопоповнювачів/натуральних/ або металевих волокон) в одну фазу полімерної матриці або включення окремих посилюючих елементів у полімерні суміші для отримання кращих властивостей, таких як ( висока механічна міцність, міцність на стиск, жорсткість, термостабільність і знижені властивості водопоглинання), які неможливо реалізувати у звичайних композитних



матеріалах [1]. Гібридні матеріали – це дуже передові композитні матеріали, що складаються з двох або більше різних складових на молекулярному або нанометровому рівні. Властивості гібридних композитів є зваженою сумою окремих компонентів, що забезпечує поєднання таких властивостей, як модуль пружності, міцність на стиск та ударну в'язкість [2].

Гібридні композитні матеріали мають широке інженерне застосування, де необхідні співвідношення міцності та ваги, простота виготовлення та низька вартість. Властивості гібридного композиту з двома різними волокнами регулюються виключно довжиною окремих волокон, орієнтацією волокон і вмістом волокон, ступенем змішування волокон, розташуванням волокон і зв'язком волокна з матрицею. Дослідники дійшли висновку зі свого дослідження, що додавання дуже невеликої кількості наночастинок в матрицю може значно покращити як теплові, так і механічні властивості без шкоди для ваги або технологічності композиту [3]. До цього часу було проведено багато дослідницьких робіт щодо гібридних нанокompозитних матеріалів з натуральних волокон із використанням наночастинок, таких як нанотрубки, оксиди металів, наноглини, вуглецеві нановолокна та інші наночастинок для різноманітних передових застосувань.

**Актуальність теми** – полягає в удосконаленні структури полімерних волокон за рахунок модифікації їх наноглинистими наповнювачами.

**Мета даного дослідження** – одержання та дослідження ПП волокон, модифікованих природними анізотричними наповнювачами.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні основні задачі.

1. Розглянути сучасний стан питань в галузі одержання ПП волокон, модифікованих природними анізотричними наповнювачами.
2. Встановити характер впливу палигорськіту на ступінь термоорієнтаційного витягування та відносної міцності ПП ниток.

3. Встановити ефективність впливу палигорськіту на фізико-механічні властивості модифікованих ПП волокон в умовах складного навантаження.
4. Провести аналіз шкідливих, небезпечних факторів пожежної безпеки, та енергозбереження при виробництві ПП волокон, модифікованих природними анізотричними наповнювачами.

**Об'єкт дослідження** - процес одержання композиційних волокон з сумішей полімерів та глинопорошків.

**Предмет дослідження** – вплив глинистого наповнювача на зміну фізико механічних властивостей ПП волокон.

**Методи дослідження.** В роботі використані такі методи дослідження: метод екструзії, аналітичні методи, мікроскопія, структурні та фізико механічні методи дослідження, цифрова обробка та аналіз зображення, статичний аналіз отриманих даних.

#### **Наукова новизна.**

1. Встановлено, що використання для модифікації ПП волокон термічно обробленого палигорськіту (до 5 мас.%) дозволяє збільшити їх здатність до термоорієнтаційного витягування у всьому дослідженому інтервалі температур орієнтації (100 - 150°C).
2. Показано, що введення в ПП волокна 0,2-1 мас.% глинистого наповнювача призводить до зменшення відносної міцності волокон, що може бути наслідком недостатньо рівномірного його розподілу в полімерній матриці. При подальшому збільшенні кількості наповнювача (до 5 мас.%) відносна міцність волокон зростає до значень, характерних для вихідного ПП волокна.
3. Мікроскопічні дослідження дозволили встановити, що в результаті модифікації ПП волокон глинистим наповнювачем відбувається суттєва зміна інтенсивності процесу шийкоутворення при їх термоорієнтаційному

втягуванні, а також характеру руйнування орієнтованих філаментів при критичних значеннях межі міцності.

4. Показано, що модифікація ПП волокон глинистим наповнювачем не чинить суттєвого впливу на збереження їх міцності в умовах складного навантаження порівняно з немодифікованими зразками.

**Апробація роботи.** Основні результати магістерської роботи доповідалися, обговорювалися на XVIII Всеукраїнської наукової конференції молодих вчених та студентів (Київ, КНУТД, 18-19 квітня 2019р.).

**Публікації.** В період виконання магістерської роботи за результатами досліджень опубліковано 1 статтю у науковому журналі, опубліковано тези, доповіді на науковій конференції.

**Структура та обсяг роботи.** Дипломна робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку літератури з 110 найменувань. Робота викладена на сторінках друкованого тексту, містить 4 таблиці та 32 рисунки.

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ НА ТЕМУ: «ОДЕРЖАННЯ ПП ВОЛОКОН, МОДИФІКОВАНИХ ПРИРОДНИМИ АНІЗОМЕТРИЧНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ»

#### 1.1 *Використання глини як модифікаторів*

Композитні матеріали використовувались людьми більш ранньої цивілізації з багатьох століть. Одним із найновіших прикладів є підготовка цегли для будівництва будівель із використанням соломки та бруду [4]. Композитні матеріали - це найбільш адаптовані інженерні матеріали, що мають ідеальне поєднання двох різних складових, що підсилюють природні / синтетичні речовини та пластикову полімерну матрицю, що володіє ідеальними фізичними чи хімічними властивостями кожного компонента [5]. Більше того, обидві складові композиційних матеріалів залишаються окремими і чіткими на макроскопічному рівні в межах закінченої структури [6]. Термін "природний залізобетонний композит" відноситься до природних волокон, підсилених деякою полімерною матрицею (термопластична або термореактивна; природна або синтетична). Ряд різних полімерів використовується в якості матричних матеріалів для виготовлення композитного матеріалу в залежності від типу застосування [7]. Матриця утримує і переносить навантаження уздовж армованих матеріалів (органічних до неорганічних) у полімерних композитах [8] і армуючого матеріалу (зазвичай це є) визначає загальні властивості [9]. Натуральні композити з волокна є рентабельними, мають швидкість зношування інструменту, термічну стійкість, акустичні властивості, кращу формуваність та надають безпеку здоров'ю виробнику [10].

Нанонаука - це вивчення явищ та маніпулювання матеріалами в атомних, макромолекулярних та молекулярних масштабах, де властивості значно відрізняються від властивостей у більшій масштабі. Термін "нанотехнологія" був винайдений Танігучі в 1974 році і визначається як "наука про наноматеріали

(1–100 нм)" та системи зі структурами та компонентами, що демонструють поліпшені хімічні, фізичні, теплові та біологічні властивості ". Нанотехнологія - це передова технологія, яка займається та описує дизайн, виробництво, характеристику та застосування матеріалів та систем на нанотехнологіях. Поле нанонауки та нанотехнології розквітло протягом останніх 20 років [11] і набуло значного значення в областях біосенсорів, біомедицини, наномедицини, обчислювальної техніки, авіонавтики, модифікації полімерів та багатьох інших застосувань завдяки їх високій поверхні з кращою тенденцією до зміни властивостей матеріалів. Сучасні застосування нанотехнологій у різних галузях промисловості показані на рис. 1.1.

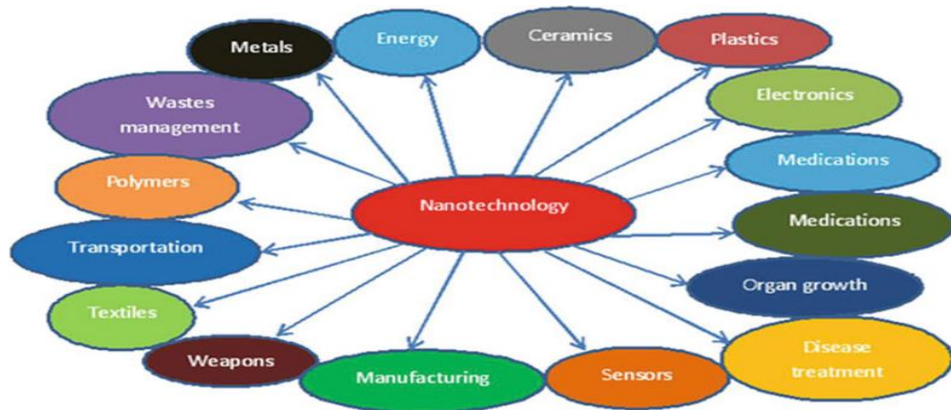


Рис. 1.1 Різноманітне застосування нанотехнологій

Виявлення полімерних композицій за допомогою дослідницької групи «Toyota» відкрило новий вимір у полі матеріалознавства [12]. Матеріал з нанокompозитів охоплює велику різноманітність систем і часто вважається аморфним багатофазним твердим матеріалом (наприклад, кістковою структурою), виготовленим із чітко різних компонентів нанометрів, що містять каменю, кам'янистих камнях, без розмірів фаз у діапазоні нанометрів (1–100 нм) [13]. Більше того, згідно з матричними матеріалами, нанокompозити можна класифікувати на три різні категорії (а) керамічні матричні нанокompозити (CMNC), такі як  $\text{SiO}_2 / \text{Ni}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$  (b) металеві матричні нанокompозити (MMNC), такі як  $\text{Ni} / \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co} / \text{Cr}$  та (c) нанокompозити полімерних матриць

(PMNC), такі як термопластичний / термореактивний полімер / шаруваті силікати [14]. Наноккомпозити з'явилися як відповідні замітники для подолання обмежень, пропорованих монолітикою та мікрокомпозитами, завдяки надзвичайно високому співвідношенню поверхні та об'єму або високому співвідношенню фази арматурної фази нанорозмірів [15]. Полімерні наноккомпозити часто виявляють кращі хімічні та фізичні властивості, різко відрізняються від відповідних чистих полімерів. Властивості полімерних наноккомпозитів регулюються вбудованою формою, розмірами, концентрацією та взаємодією з полімерною матрицею наночастинок [16]. Однак наноккомпозит претендує на певні труднощі з підготовкою, пов'язані з контролем дисперсії та стехіометрії у фазі нанокластеру.

В даний час наноккомпозити викликають великий інтерес як у промисловості, так і в наукових колах, завдяки своїм унікальним властивостям та багатофункціональності, які добре застосовуються в різних сферах порівняно з традиційними композитами [17]. Крім того, незважаючи на їх нанорозміри, більшість методів обробки наноккомпозитів залишаються майже такими ж, як у мікрокомпозитів. Для характеристики або зондування структури та властивостей полімерних наноккомпозитів використано кілька методик.

Глиняні поклади, складені з глинистих мінералів (філосилікатні мінерали) [18]. Глина - природний мінерал, що складається в основному з чорнозернистих мінералів. Ці мінерали виявляють пластичність внаслідок змінного вмісту води, а при висиханні або руді можуть затвердіти [19]. Найбільш типова структура глинистого мінералу відображена на (рис. 1.2.).

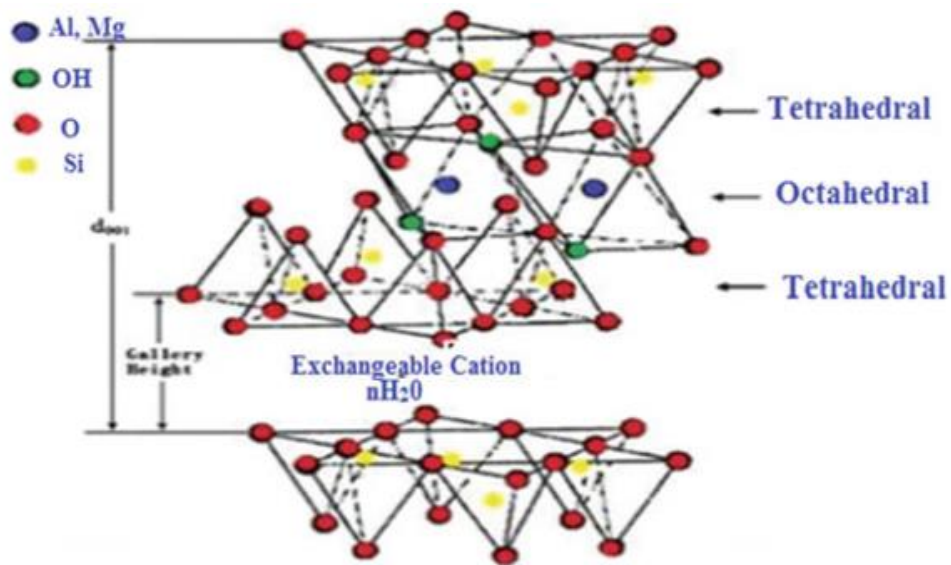


Рис. 1.2. Загальна структура глинистого мінералу

Нано глина - хороший приклад наноматеріалів, що зустрічаються в природі, і, як правило, використовуються для глинистих мінералів, що мають філосилікат або структуру листа товщиною близько 1 нм і поверхонь приблизно 50-150 нм в одному вимірі [20]. Таким чином, нанокласи - це загальний термін для шаруватих наночастинок мінеральних силікатів, що мають високе співвідношення сторін. Залежно від морфології наночастинок і хімічного складу нанокласи організуються в різні класи, такі як ілюліт, галлоїзит, бентоніт, каолініт, монтморилоніт, гекторит і хлорит [21]. Дослідники дослідили, що замість кількох загальних методів синтезу наночастинок нанокласи можуть бути отримані із сировинних мінералів глини через декілька етапів. Описи етапів переробки, які використовуються для перетворення мінерального сировини глини в мінеральний наноклас, показані на рис. 1.3. [22]

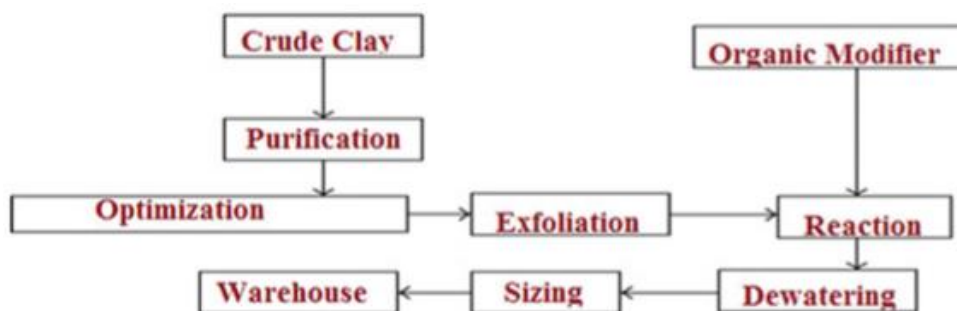


Рис. 1.3. Етапи, що беруть участь у перетворенні сирової глини в нано глину

Шарувата структура дозволяє матеріалу або набухати, або стискатися залежно від його тенденції вбирання води. Крім того, чистота і катіонна здатність нанокласла є одним з найважливіших властивостей, оскільки він забезпечує поверхневу активність, необхідну для включення модифікаторів та обробки поверхонь. Типова структура ММТ на основі натрію показана на рис. 1.4. [23]

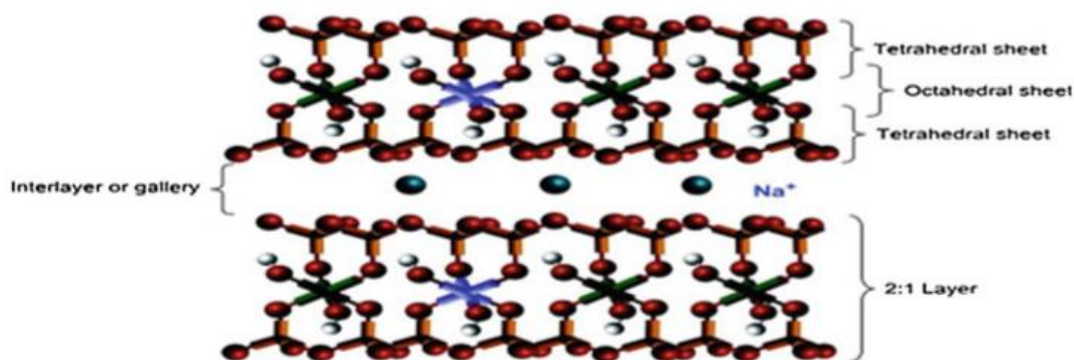


Рис. 1.4. Структура монтморилоніту натрію

Продукти з нанокласів, як правило, модифіковані амонієвими солями і часто називаються "органічно модифікованими нанокласами або органо-класами" [24]. Органо-класи - це один із привабливих та перспективних гібридних органічних неорганічних наноматеріалів, що зазвичай використовується для модифікації полімерів та композитів на основі полімерів. Синтез органоглини показаний на рис. 1.5.



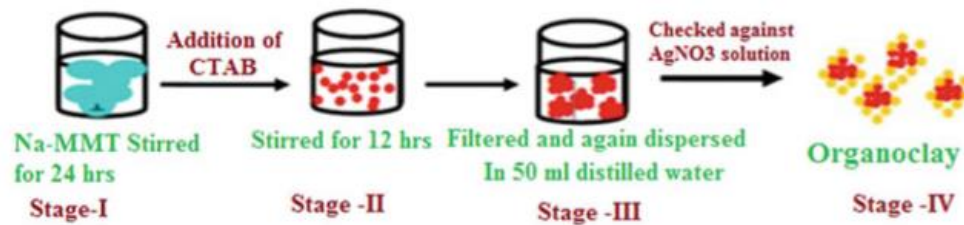


Рис. 1.5. Структура монтморилоніту натрію

Зміни глинистих поверхонь роблять їх оргонофільними, щоб зробити їх сумісними з гідрофобними органічними полімерами. Дослідники констатували, що структура нанокласів або її дисперсія в смолах бувають різного типу і можуть бути охарактеризовані як фазово-розділені, інтеркаліровані або відшаровуються, показані на рис. 1.6. [25].

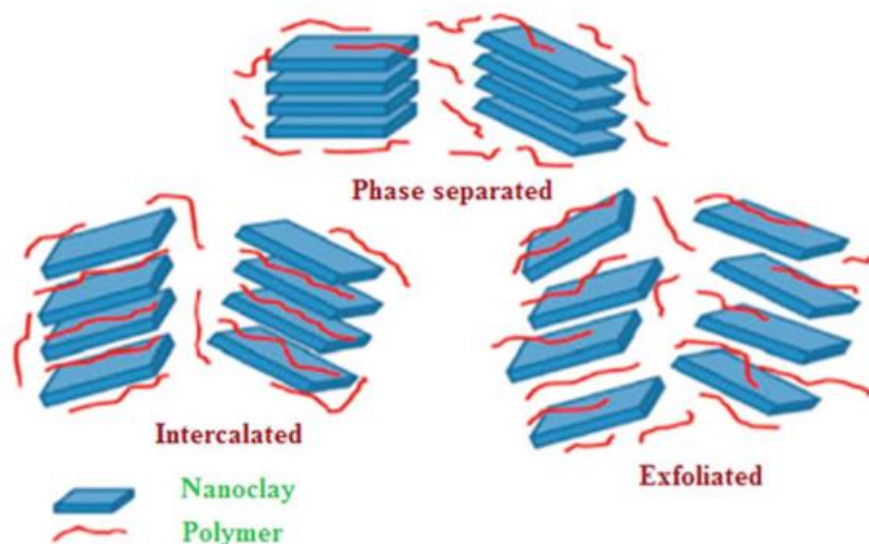


Рис. 1.6. Механізм диспергування нано глины в смолі

Нано глина ММТ з 1847 р. За останні десятиліття викликали багато наукових інтересів. ММТ був вперше маркований за його появу в мінералі монтморілон у відділенні Венна (Франція) за 50 років до відкриття бентоніту в США [26]. Однак хімічно, це гідрат гідроксиду магнію силікату натрію кальцію натрію  $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33} (\text{Al}, \text{Mg})_2 (\text{Si}_4\text{O}_{10}) (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [27]. Найчастіше він зливається з московитом, хлоритом, ілітом, каолінітом і кукейтом. Загальні

замінники є залізами калію та інших каліїв, проте їх співвідношення сильно залежить від джерела.

Нанокласи ММТ схожі на сапонітову глину, належать до надзвичайно м'якої філосилікатної групи мінералів, що мають надзвичайно малі частинки нанорозмірних матеріалів, що мають шаруваті зернисті структури. ММТ зазвичай утворюється в мікроскопічних кристалах і отримують з бентонітової руди, утворюючи анізотропну структуру глинистої глини. ММТ - це підклас або член групи природних смектитів (глина 2: 1), що має 2 тетраедричних аркуші, що затримують центральний октаедричний лист. Кристалічна структура шаруватого смектитового нанометру 2: 1 (ММТ) проілюстрована на рис. 1.7. [28].

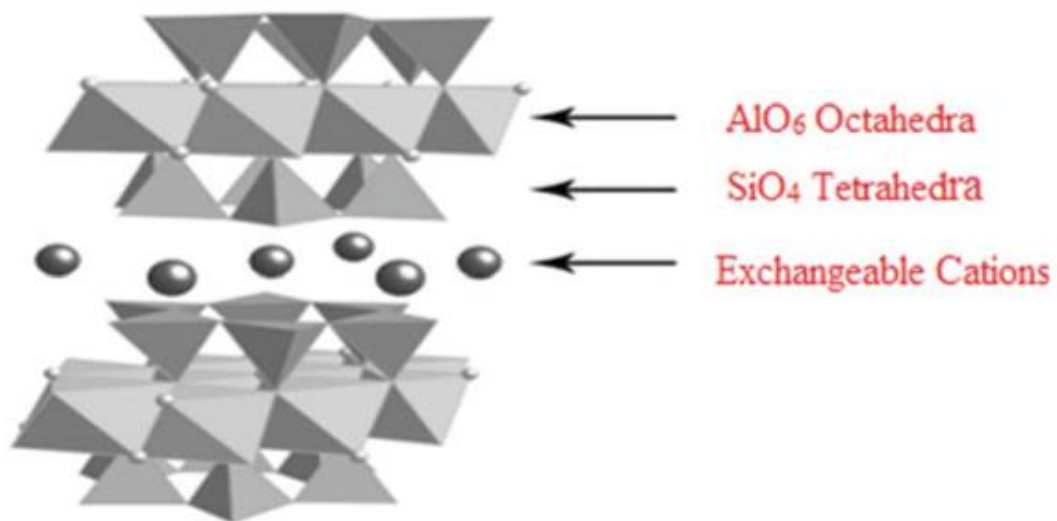


Рис. 1.7. Кристалічна структура глини діоктаедричного смектиту, ММТ

Таким чином, ММТ складається з алюмосилікатних шарів, поверхнево заміщених катіонами металів, укладеними в багатошарові штабелі розміром 10 мкм. Частинки мають пластинчасту форму із середнім діаметром близько 1 мкм із розмірами поверхні, як правило, від 300 до понад 600 нм, що призводить до незвично високого співвідношення сторін. ММТ відрізняється кращою ємністю обміну катіонів і 50% октаедричним зарядом (за рахунок ізоморфної заміни Mg на Al) [29].

Природний ММТ є високо гідрофільним. Тенденція вмісту води в ММТ сильно змінюється, і вона значно збільшується в об'ємі, коли вона поглинає воду. Дослідники також синтезували модифікований ММТ за допомогою модифікації поверхні глини, оскільки полімери, як правило, органофільні, немодифікований наноклас диспергує з великими зусиллями в полімерах. Після модифікацій ("сумісність поверхні або інтеркаляція") ММТ може стати сумісним (органогільним) до звичайних нафтових полімерів і легко диспергуватися в полімерах для кращих властивостей нанокмполімерів.

Берліє вперше повідомляв про нанотрубки з галлозитом як двооктаедричний глиняний мінерал групи каолін 1:1 у 1826 році, а його поклади широко знайдені у ґрунтах таких країн, як Франція, Китай, Бельгія, Нова Зеландія та Австралія [30]. ННТ - це унікальні та універсальні білі та легкі червоні наноматеріали (рис. 1.8.а), що утворюються природним шляхом у межах землі протягом мільйонів років, останні досягнення в гібридних композиціях наноглини / натуральних волокон через деформацію, спричинену невідповідністю ґрат між сусідніми шарами діоксиду кремнію та оксиду алюмінію. Каміноподібний сирий галлоїзит легко подрібнюється в порошок (рис. 1.8.б) [31].

ННТ - природний двошаровий алюмосилікат ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ультра-крихітна порожниста трубчаста структура діаметром, як правило, менше 100 нм і довжиною, яка зазвичай становить від 500 нм до понад 1,2 мкм [32]. Модель ННТ та її мікрофотограма SEM показані на рис. 1.9.а, 1.9.б. ННТ швидко постали як сировина для майбутнього через відносно дешевий, багатий та стійкий характер порівняно з комерційними та дорогими CNT. Вони хімічно схожі на каолінову глину з кількома цікавими сферами застосування в будівельній галузі [33]. Нещодавно дослідники розробили два типи нанотрубок з галлоїзитом (одномісні та багатостінні) для ефективного використання його нанотехнологічних застосувань.

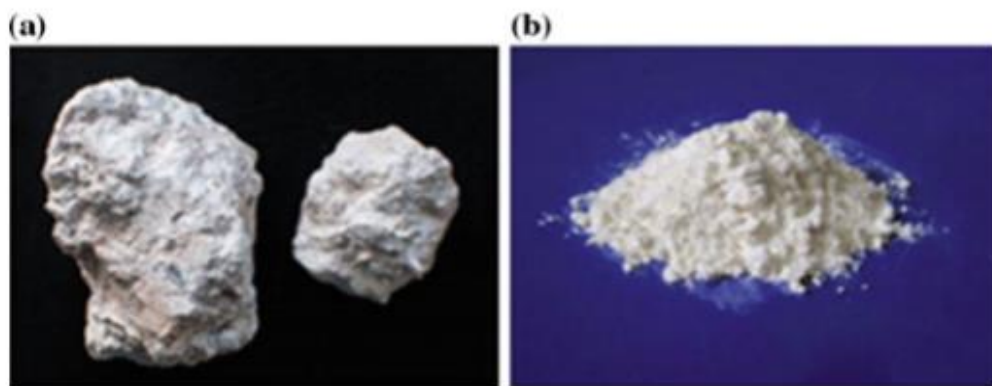


Рис. 1.8. Відображення неочищеного галоїзиту (a) та меленого галлоїзиту (b)

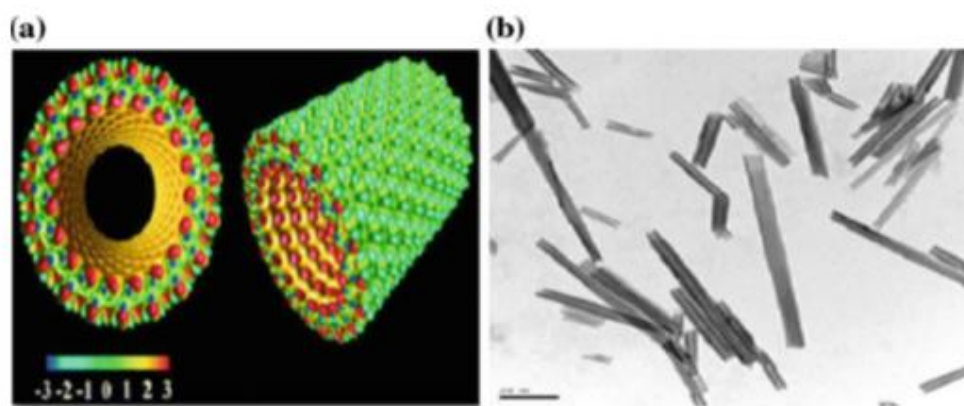


Рис. 1.9, що відображає модель ННТ (a) та зображення TEM ННТ (b)

В даний час зростаюча стурбованість використанням відновлюваних матеріалів як наповнювача в матриці значною мірою підкреслює важливість шаруватих мінералів з шаруватих силікатів як нанорізних завдяки їх доступності та універсальності [34]. ММТ і органокласи широко використовуються для дисперсії в полімерах завдяки високому співвідношенню сторін і великому інтерфейсу взаємодії полімерних нанокласів у полімерних композитах [35]. Дослідницька група «Toyota» на початку 90-х років оголосила про перше використання армування нанокласів у виробництві наноглиняних композитів на основі нейлону-6. Вони дійшли висновку, що додавання нанокласів чудово впливає на процес кристалізації та структурні зміни [36]. До цих пір різноманітні полімери, за винятком кількох гідрофільних полімерів, таких як полі (вініловий спирт) та полі (етиленоксид). Залежно від умов

технологічного процесу та полімерних / нанорозмірників, що скріплюють шаруваті силікати, дисперговані в полімерну матрицю в різних станах інтеркаляції та / або відшаровування [37]. Полімерні наноглинисті композити передбачають взаємодію полімерної матриці з нанопластинами глини, утвореною дисперсією низьких вагових відсотків наноклаю в полімери. Три різних типи нанокompозиту зазвичай призводять до диспергування наноклами до полімерної матриці, показаних на рис. 1.10.

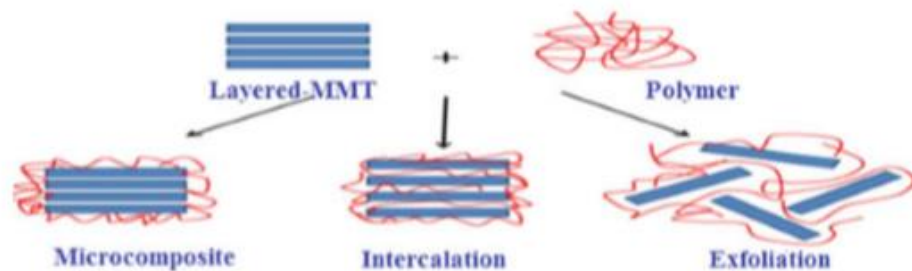


Рис. 1.10 Структурні морфології в полімер / ММТ (нано глини) нанокompозиті

Однак відшаровувані структури виявляють набагато кращі властивості порівняно з іншими двома нанокompозитами [38]. Насичені полімерні композити та їх ламінати мають чудові властивості, включаючи підвищену фізичну (оптичну, діелектричну, проникність, прозорість та меншу усадку), теплову (температура розкладання, змінність, коефіцієнт теплового розширення та більшу термостабільність) та механічні властивості (міцність на розрив, розтяг міцність і модуль розтягу) навіть при дуже низькому навантаженні по відношенню до чистих полімерів [39]. До цих пір було проведено багато досліджень, щоб дослідити вплив наноглиняних навантажень на властивості різних полімерів. Додавання нанокласів у дуже низькому процентному вазі (1-5%) може суттєво покращити властивості полімерної основи.

Багато дослідників використовували наноглину ММТ в якості наповнювача в гібридних полімерних композитах та їх ламінатах завдяки його

добре відомій хімії відшарування / інтеркаляції, реакційній здатності поверхні, високій поверхні, економічній ефективності та простоті їх доступності [40]. Різноманітні натуральні вироби (від джуту до олійних пальмових волокон, або у короткій тканині, нетканому килимку або у тканих тканинах) модифікуються нанокласами.

### ***1.2 Методи отримання та дослідження композиційних та модифікованих глиноземами полімерів.***

Розробляючи та оптимізуючи нанокompозити, потрібно знати ступінь відшаровування певного зразка та порівнювати його з іншими зразками. З цією метою в літературі було зафіксовано ряд методів. Аналіз рентгенофазової дифракції широкого кута та спостереження електронної мікроскопії (ТЕМ), як правило, є двома методами, які зазвичай використовуються для встановлення структури нанокompозити. WAXD найчастіше використовується для зондування нанокompозитної структури [41]. Нанокompозитна структура, а саме, інтеркалірована або відшаровується, може бути ідентифікована за допомогою моніторингу положення, форми та інтенсивності базальних відхилень від розподілених силікатних шарів. WAXD може запропонувати зручний метод визначення міжшарових відстаней силікатних шарів у вихідних шаруватих силікатах та в інтеркальованих нанокompозитах, однак про просторовий розподіл силікатних шарів неможливо зробити висновок. Крім того, оскільки деякі шаруваті силікати спочатку роблять не виявляти чітко визначених базальних відбитків, зменшення піку та зменшення інтенсивності дуже важко систематично вивчати. Таким чином, висновки, що ґрунтуються виключно на шаблонах WAXD, є лише попередніми щодо механізму утворення нанокompозитів та їх структури. Для доповнення недоліків WAXD можна використовувати ТЕМ.ТЕМ дозволяє якісно зрозуміти внутрішню структуру, просторовий розподіл різних фаз та вигляд структури дефектів шляхом прямої візуалізації[42]. Разом, ТЕМ і WAXD є важливими інструментами для оцінки

нанокompозитна структура. ТЕМ забирає багато часу і дає якісну інформацію про вибрані області вибірки, тоді як низькокутні піки в WAXD дозволяють кількісно оцінити зміни в просторі проміжків. Іноді для охарактеризації структури нанокompозитів також можна використовувати невелике кутове рентгенівське розсіювання (SAXS). SAXS корисний, коли проміжки шарів перевищують 6–7 нм у інтеркальованих нанокompозитах або коли шари стають відносно неупорядкованими у відшаровуваних нанокompозитах. Нещодавні одночасні дослідження SAXS та WAXD дали кількісну характеристику наноструктури та кристалічної структури в нанокompозитах на основі нейлону-6.

Ключовим фактором успішного розвитку нанокompозитів на основі глини є досягнення ексfolіації шаруватої силікатної полімерматриці. У літературі повідомляється про кількість методів підготовки нанокompозитів PLS. Три найпоширеніші методи синтезу нанокompозитів PLS - це інтеркаляція відповідного мономеру та подальша *in situ* полімеризація, інтеркаляція полімеру з розчину та інтеркаляція полімерного розплаву. У способі полімеризації (рис. 1.11) мономер використовують безпосередньо як солубілізуючий засіб для набухання шаруватого силікату. Подальша полімеризація відбувається після поєднання силікатних шарів і мономеру, що дозволяє утворювати полімерні ланцюги між інтеркальованими листами. Другий спосіб передбачає інтеркаляцію полімеру з розчину (рис. 1.12). Цей спосіб вимагає відповідного розчинника, який може як солубілізувати полімер, так і розбухати силікатні шари. Коли шаруватий силікат диспергується в розчині полімеру, полімерні ланцюги інтеркалізуються і витісняють розчинник всередині галереї силікату.[43] Нанокompозит PLS отримують після видалення розчинника або шляхом випаровування розчинника, або осадження полімеру [44,45,46]. Недоліками цих двох раніше згаданих методів є вимога відповідних пар гомомерів / розчинників або полімерних розчинників та великі витрати,

пов'язані з розчинниками, їх знешкодженням та їх впливом на навколишнє середовище. Останній спосіб, інтеркаляція розплаву (рис. 1.13), не вимагає використання сумісного розчинника або відповідного мономеру. За цим способом полімерну і шарувату силікатну суміш нагрівають під партією (в екструдері) над точкою розм'якшення полімеру. Під час процесу нагрівання полімерні ланцюги дифундують від розплавленого полімеру в силікатні галереї, утворюючи або інтеркалізовані, або відшаровувані, залежно від ступеня проникнення. Цей метод став основним для виготовлення нанокompозитів PLS у референтних роках, оскільки він простий, економічний та екологічно чистий. Однак змішування розплаву здається лише частково успішним, оскільки концентрація відлущених силікатів більше приблизно 4 мас.% була неможливою.

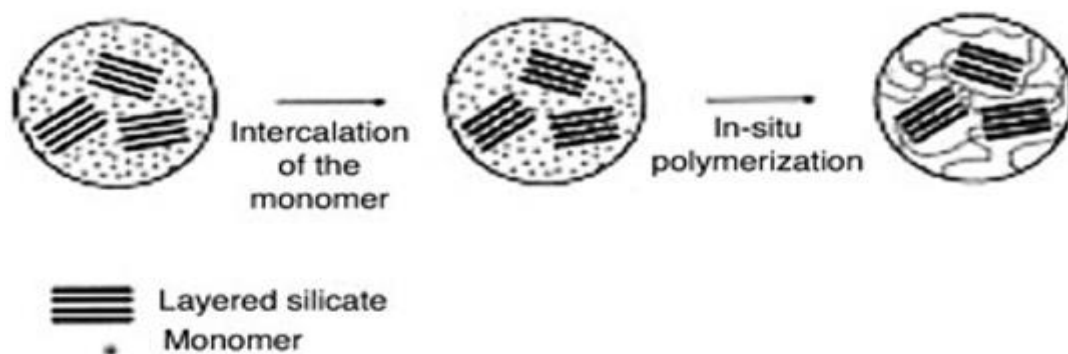


Рис. 1.11 Схематичне зображення нанокompозиту PLS, отриманого полімеризацією [47]



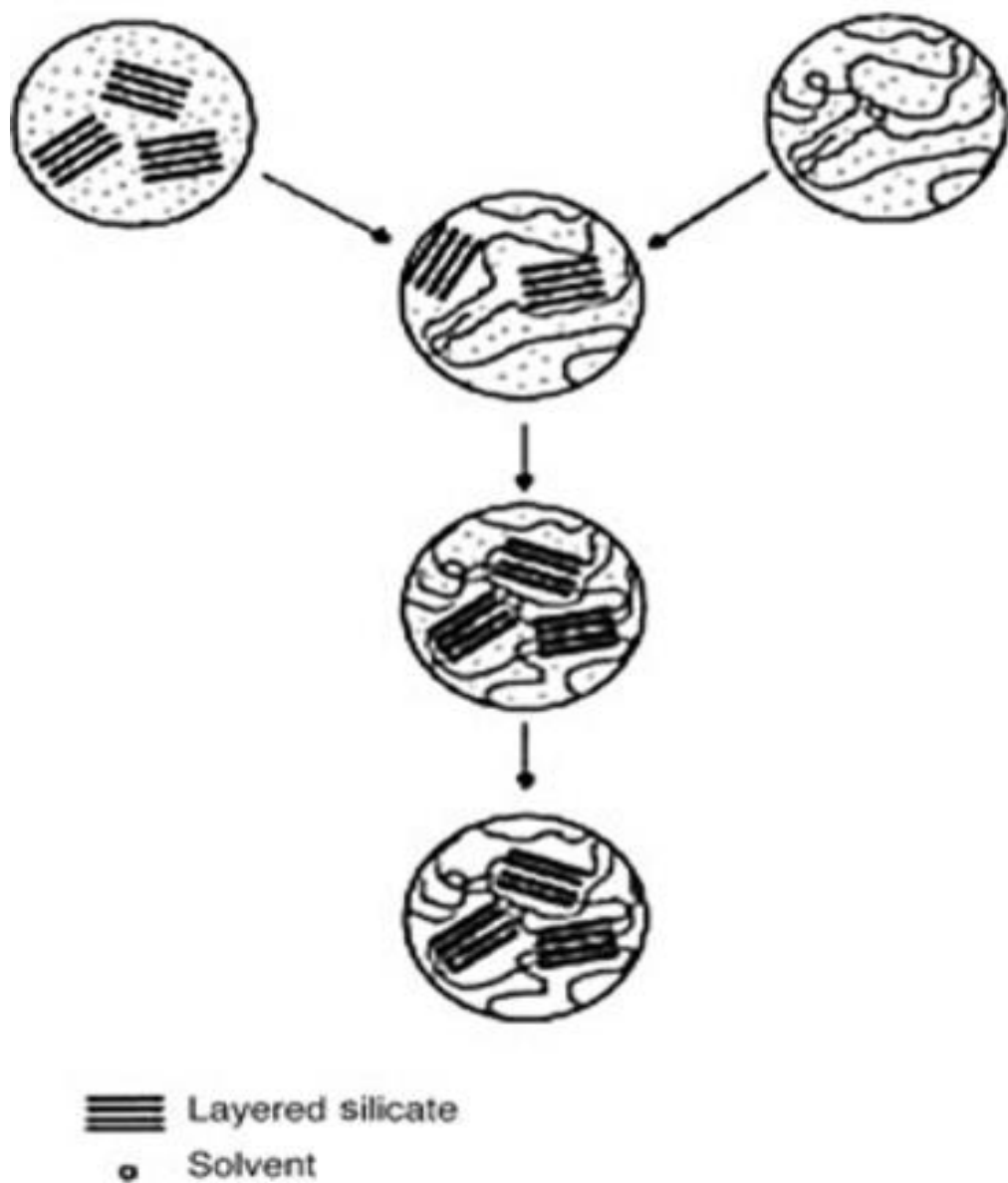


Рис. 1.12 Схематичне зображення нанокompозиту PLS, отриманого шляхом інтеркаляції полімеру з розчину [47]

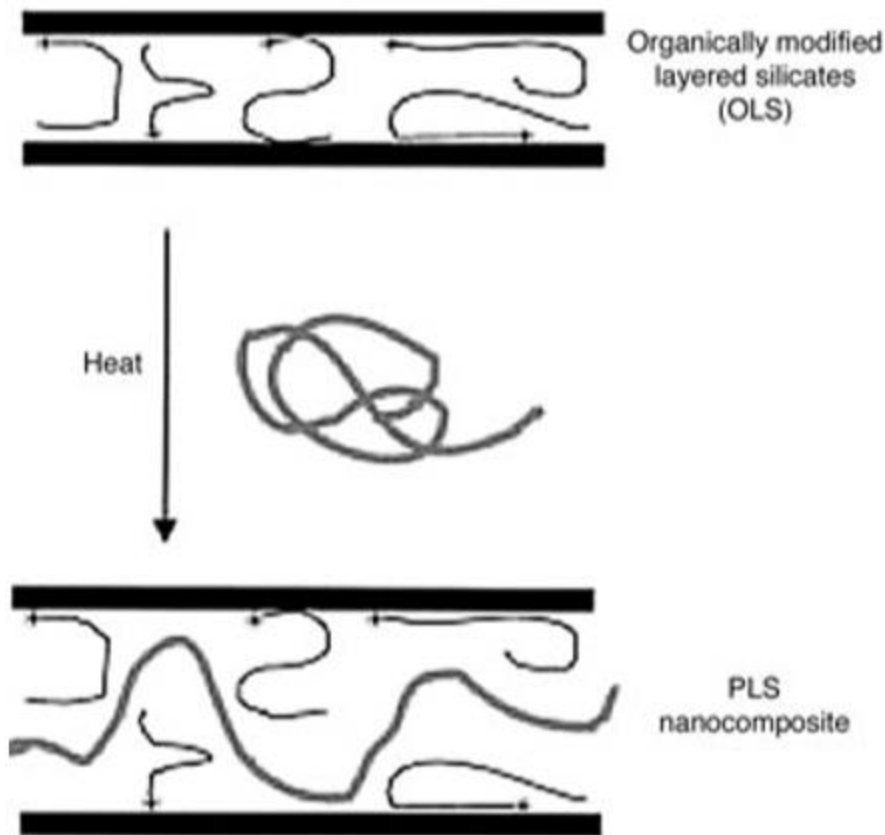


Рис. 1.13 Схематичне зображення нанокompозиту, отриманого прямим інтеркаляцією розплаву [47]

Поля нанокompозитів PLS останнім часом привернула величезну увагу завдяки досягненню нанокompозиту N6 / MMT від дослідницької групи Toyota, хоча метод *in situ* полімеризації давно відомий [48,49]. Їх висновки показали, що лише з дуже невеликою кількістю шаруватих силікатних навантажень теплові та механічні властивості значно покращилися. Вони вперше виявили здатність мономеру  $\epsilon$ -капролактаму до поглинання,  $\omega$ -амінокислот ( $\text{COOH}(\text{CH}_2)_n - 1\text{NH} + 2$ , з  $n = 2,3,4,5,6,8,11,12,18$ ) модифікованих  $\text{Na}^+ - \text{MMT}$  при  $100^\circ\text{C}$  і згодом ініціювати його полімеризацію з циклічним відкриттям для отримання нанокompозитів N6 / MMT [50]. Вони обрали катіон амонію  $\omega$ -амінокислот для інтеркаляції  $\epsilon$ -капролактаму, оскільки ці кислоти каталізують полімеризацію  $\epsilon$ -капролактаму. Вони показали, що на поведінку набухання  $\omega$ -амінокислоти, модифікованої MMT, сильно впливає кількість атомів вуглецю в  $\alpha$ ,  $\omega$ -

амінокислотах, що дозволяє припустити, що ступінь інтеркаляції мономеру  $\epsilon$ -капролактаму є високою, коли тоді кількість атомів вуглецю в  $\omega$ -амінокислота висока. Однак було доведено, що ступінь інтеркаляції  $\epsilon$ -капролактаму здавалося чутливою до природи використовуваної кислоти. Мессерсміт і Гіаннеліс [51] використовували цей метод у приготуванні нанокompatитів на основі полі ( $\epsilon$ -капролактаму). Вони модифікували ММТ, використовуючи протонвані амінолаврїкациди та розсіювали ММТ у рідкому  $\epsilon$ -капролактоні перед полімеризацією високої температури. Тенокомпозити готували змішуванням до 30 мас.% Модифікованого ММТ з  $\epsilon$ -капролактоном протягом декількох годин, з подальшим змішуванням полімеру при 170 ° С 48 год. Ванг та Піннавайя [52] використовували цю технологію синтезу нанокompatитів на основі полі ( $\epsilon$ -капролактону) (PCL) для одержання нанокompatитів поліуретан-ММТ. WAXD-аналіз цих нанокompatитів показав утворення інтеркалірованої структури. Нанокompatити на основі полістиролу готували за допомогою цієї інтеркаляційної полімеризації методика Akelah і Моет. [53] Модифікований Na<sup>+</sup> ММТ і Ca<sup>2+</sup> -ММТ з катіоном вінілбензилтриметил-амонію був використаний для одержання цих нанокompatитів. По-перше, модифіковані глини диспергували в різних сумішах, що містять сольвентанку та сольвент, такі як ацетонітрил, ацетонітрил / толуол та ацетонітрил / ТГФ шляхом перемішування протягом 1 години в атмосфері N<sub>2</sub>. Потім до перемішаного розчину додавали N-N -азобіс (ізобутиронітрил) і, нарешті, полімеризацію стиролубуривались 80°Cfor5 год. Отримані нанокompatити отримували після осадження колоїдної суспензії в метанолі, відфільтровували і сушили. При такому підході були отримані інтеркаліровані нанокompatити з полістиролу / ММТ. Ступінь інтеркаляції повністю залежить від використання поліетилену (ПЕ), який добре взаємопов'язаний, але один недолік цієї процедури полягає в тому, що макромолекула виробляється нестатиреуемим ПП, алематерокополімерним міжстиреном і авінілбензилтриметиламоній.

Аналогічним підходом Doh і Cho [54] приготували нанокompозити на основі PS з кількома різними катіонами четвертинного алкіламмонія в корпоративні в Na + -ММТ. Вони виявили, що отримані матеріали навіть із завантаженням ММТ до 0,3 мас.% Показали розширення міжшарової відстані. Крім того, вони демонстрували більш високу термостійкість порівняно з незайманим полістиролом. Крім того, вони виявили, що структурна співвідношення між мономером стиролу та органічно модифікованим ММТ відіграє важливу роль у фінальній структурі та властивостях нанокompозитів. Ваймер [55] також використовував цю концепцію при підготовці нанокompозитів PS / ММТ. Аналізи WAXD разом із спостереженнями TEM показали відшарування шаруватого силікату в матриці PS. Про інші властивості, наприклад механічні властивості, не повідомлялося. Поліетиленові / шаруваті силікатні нанокompозити також готували шляхом інтеркаляційної полімеризації етилену з використанням технології полімеризації [56]. Аналізи WAXD та TEM показали утворення відшаровуваних нанокompозитів із вмістом до 3,4 мас.% ММТ. За відсутності агента передачі ланцюга, властивості цих нанокompозитів на розрив були поганими і по суті не залежать від природи та вмісту силікату. Після додавання агента передачі ланцюга отримані нанокompозити виявили покращення механічних властивостей. З приблизно 3,4 мас.% Завантаження ММТ модуль Юнга зростав приблизно на 85%. Поліетилентерефталат (ПЕТ) також вивчався за допомогою цієї методики. Існує багато літературних звітів про підготовку та характеристику нанокompозитів ПЕТ / глини, [57-63] але жоден звіт не дає детальної характеристики препаративного методу. Наприклад, в одному звіті представлено приготування нанокompозиту ПЕТ шляхом полімеризації дисперсії органічної глини у воді. Однак про характеристику отриманого композиту не повідомлялося. У цьому звіті автори стверджують, що вода служить розсіювальним допоміжним засобом для інтеркаляції мономерів у галереї органічної глини.

### *1.3 Термічномодифіковані глиняні мінерали, способи обробки і зберігання.*

Замерзання глинистих мінералів впливає на воду, адсорбовану на мінеральних поверхнях, в міжшарових просторах та в каналах. Не вся вода перетворюється на лід. Деякі залишки перебувають у рухливому напіврідкому або рідкому стані, покриваючи глинисту мінеральну поверхню. Ентропія порової води подібна до ентропії об'ємної води. Вища температура замерзання, часткова молярна ентропія прошаркової води також подібна до ґрунтової води, але ці ентропії відрізняються нижчою температурою замерзання, коли об'ємна вода перетворюється на лід. Міжшарова вода зберігає свої рідкі або напіврідкі властивості до тих пір, поки не буде досягнуто критичної температури, коли часткова молярна ентропія прошарку води буде дорівнювати цій основної масі води, глинистий мінерал зруйнується. Тому глинисті мінерали набухають під тиском, щоб вода не розширювалась [64].

Вплив ліофільної сушки на текстуру глинистих мінералів

При сублімаційній сушці вода викидається із замерзлого глинистого мінералу під вакуум шляхом випаровування рідкої води та сублімації льоду. Це позначилося у текстурі глинистих мінералів. Сублімаційне сушіння сприяло асоціаціям від краю до лиця, що призводило до утворення агрегатів з більшою кількістю макропор, ніж у зразках, висушених на повітрі [65]. Розмір доменів когерентного розсіяння зменшився. Для пристосування продуктів для використання як абсорбенти, форма пор та взаємозв'язком між ними можна маніпулювати розумним вибором глинистого мінералу - глинистої мінеральної фракції у вихідній суспензії, різними попередніми обробками матеріалу та використання заморожувальних форм. Сублімаційна сушка може або збільшувати, або зменшувати площу поверхні ВЕТ, залежно від вихідного мінералу глини.

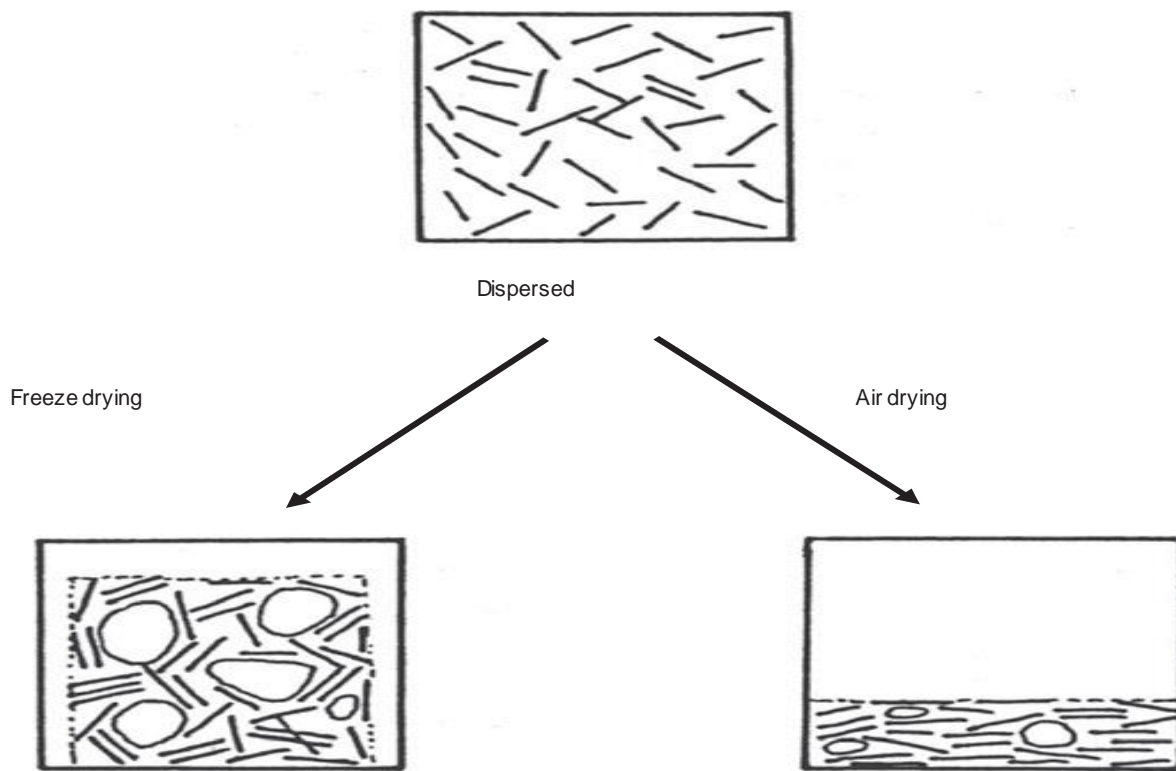


Рис. 1.14 Вплив ліофільної сушки на агрегацію глинистих мінеральних частинок

Вплив замерзання на кислотність міжшарових просторів був подібним до сушіння. Коли частина гідратаційної води була видалена, прошарки стали більш кислими. Частка замороженої води залежала від температури. Зміни кислотності в міжшарових просторах були чітко продемонстровані за кольором комплексу бензидин-монтморилоніт (Mt), який має залежність до концентрації  $H^+$ -іонів. При охолодженні від  $-5$  до  $-15^{\circ}C$  і нижче колір змінився з початкового синього одновалентного семіхінону на зелений або блакитно-зелений. Зелений колір отримували сумішшю синього мономеру і жовтого димеру, який утворювався при низькому рН [66].

Замерзання води в порах і тріщинах викликає розширення, що призводить до розтріскування та зміни механічних властивостей глинистого мінералу.

Повторні цикли заморожування-відтавання погіршують цей стан. Ефект від замерзання на глинистих мінеральних властивостях має значне значення для поведінки ґрунтів у холодному кліматі. Заморожування та розморожування мають тривалий вплив на реологічні властивості глинистих мінералів ТОТ. Ефекти посилювались додаванням невеликих кількостей  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , а відновлення додаванням двовалентних катіонів. Заморожування та розморожування також збільшує втрату маси при зневодненні. Ці явища, які були приписуються утворенню шарів води, прив'язаних до глинистих мінеральних поверхонь. Наслідки циклів заморожування та розморожування на нелітні суспензії були стійкими. Вони поширилися аж до спікання і навіть вплинули на текстуру та механічну міцність керамічного матеріалу, отриманого з суспензії.

При нагріванні всі глинисті мінерали проходять температурний діапазон, в якому вони перебувають зневоднюють різний ступінь. Вони втрачають адсорбовану, порову та прошаркову воду. У верхній області цього діапазону температур відбувається дегідратація та дегідроксилування може перекиватися. Дегідратація викликає зміни, які можна контролювати та використовувати. Втрата адсорбованої води змінює макро- та мікропористість глини мінерал, а також його пластичність. Міжшарові простори мінералів ТОТ руйнуються, а їх ЦВК зменшується. Стійкість, з якою знаходиться прошарок води утримується залежно від різних факторів, включаючи енергію гідратації обмінних катіонів, величина і розташування шару заряду, а також розмір і морфологія зразків. Ці ефекти були досліджені у серії недавніх досліджень, заснованих на моделюванні експериментальних рентгенівських дифрактограм [67]. Кауфхолд та Дорман (2010) зробили висновок, що розподіл заряду шару в сусідніх шарах був важливим фактор. Часткова втрата адсорбованої та гідратаційної води збільшує гідрофільність і кислотність поверхні. Пористі матеріали, і особливо ті, які є термостабільними, чудовий попит як адсорбента,

каталізатора та носія каталізатора. Глиняні мінеральні системи мають макро-, мезо- та мікропори. Макро- та мезопори виникають внаслідок взаємодії частинок-частинок, тоді як мікропори виникають у прошарках прошарків гідратів і колонкові глинисті мінерали, в каналах сепіоліту або палігорскіту, а також між взаємопов'язаними волокнами або шарами глинистих мінералів. Пористість глинистих мінеральних агрегатів тісно пов'язана з їх водою зміст. При нагріванні вода відганяється, а пористість змінюється. Обробка кислотою також збільшує пористість. Тому цією властивістю можна маніпулювати комбінацією кислотної та термічної обробки.

Пористість смектитів здебільшого досліджували для оброблених кислотою та стовпових зразків. Однак складні зміни у властивостях поверхні виникають при нагріванні необроблених смектитів, оскільки різні стани гідратації існують одночасно при будь-якому конкретному тиску пари. Приписують мезопористість у Na<sup>+</sup>-Mt агрегації між частинками та мікропористість на зламаних гранях гранул частинок, що складаються з неправильно складених вгору шарів, що дають пори у формі щілини. У міру зменшення тиску пари стан гідратації міжшарових просторів поступово змінювався із тришарової структури на двошарову, а потім на одношарову, причому деякі перекриття. При відносному тиску пари 0,05 міжшарові простори повністю розвалилися. Na<sup>+</sup>-Mt показав сильний гістерезисний ефект властивостей поверхні на де- та регідратація. Обмін міжшаровими катіонами позначився на текстурі смекти як до, так і після нагрівання. Широко досліджувались зміни питомої поверхні (SSA) та розподілу пор за розмірами сепіоліту та палігорскіту при нагріванні. Виділено три температурні області, в яких втрати гідратації води і відбулися супутні зміни пористості. На першому етапі адсорбується і цеолітова вода була втрачена; у другій - дві з чотирьох молекул координаційну воду відганяли, змушуючи конструкцію згортатися; і в по-третє, дві молекули води, що залишилися, були ліквідовані [68]. Фактичні



діапазони температур, в яких вони зміни відбувались залежно від зразка, попередньої обробки та термічної обробки режиму. Сепіоліт втрачає цеолітову воду нижче 100 С, дві з чотирьох вод молекули, що координують  $Mg^{2+}$  в каналах нижче 300–380 С та залишилася координаційна вода нижче приблизно 650 С. Дегідроксилювання відбувається при вищій температури. Відповідні діапазони температур для палігорскіту приблизно на 100 С нижче, і дегідроксилювання перекриває остаточну дегідратацію.

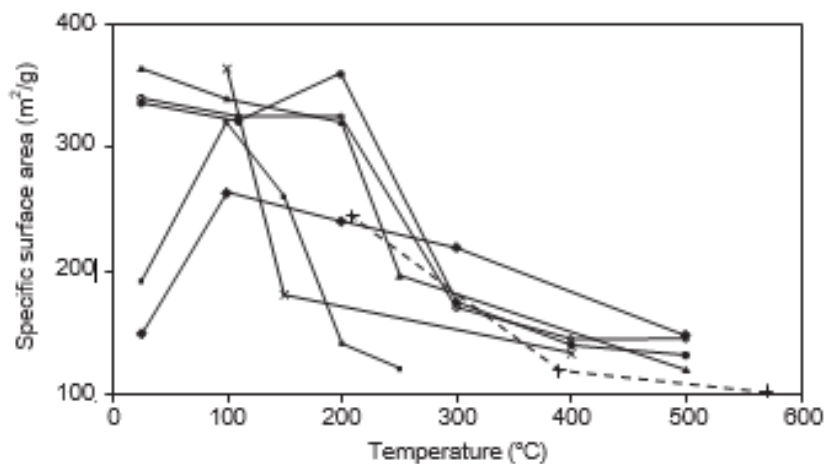


Рис. 1.15 Зміни питомої площі поверхні BET (N<sub>2</sub>) сепіоліту з температурою

На рисунку 1.15 показано вплив нагрівання на SSA, що включає зовнішню поверхню та поверхні пор, доступні для молекул N<sub>2</sub>. Внизу 100 ° С у деяких випадках спостерігалось збільшення рівня SSA, і незначне зменшення в інших. Різке зниження відбулося при більш високих температурах, коли структура згорнулася [69], а пори були заблоковані. Інша температура для початку цього оборотного колапсу повідомлялась у різних навчання. При подальшому нагріванні витіснялося більше води, а SSA всього зразка поступово зменшувались. У цьому діапазоні температур вода, що залишилася, втрачалася, канали незворотно руйнувалися. SSA сепіоліту може бути збільшений а його термостабільність покращується попередньою обробкою кислотою. Кілька

досліджень стосуються змін мікро- та мезопористості, як відрізняється від SSA. Однак через різні визначення, що застосовуються, важко порівняти результати. Мікропори в діапазоні 0,015–1,0 нм зазвичай зберігалися до 900 С [70]. Бальчі (1999) визначали мікропори як пори з діаметром <6,7 нм, спостерігаючи початкове збільшення мікропористості з подальшим поступовим зменшенням. Близько 60% вихідна мікропористість зберігалася до 900 С. Фернандес Альварес (1978) обмежили розмір мікропор порами діаметром <1,6–2 нм. Вони зникли після нагрівання при 250 ° С. [71] диференційовано між структурними мікропорами (площа перерізу 1,34 0,67 нм<sup>2</sup> ) і міжволокнисті мікропори (діаметр 2–30 нм). Після дегазації при 350 ° С структурні мікропори повністю зникли, а міжчастинкова мікропористість була зменшена з 0,031 до 0,026 см<sup>3</sup>/ г, але зберігався до 500 С. [72] отримали об'єм мікропор та немікропористу поверхню сепіоліту з ізотерм адсорбції різних газів, застосовуючи рівняння Дубініна – Радускевича та BET. Вони визначили мікропористість як пористість, яка була втрачена між 110 і 500 С, тобто близько 0,11 см<sup>3</sup>/ г.

Дійсне порівняння результатів, отриманих з різними зразками сепіоліту, вимагало б подібної попередньої обробки та однакових теплових режимів. Навіть тоді можна було б встановити лише загальні тенденції, оскільки фактичні значення SSA та різних пористостей є специфічними для зразків.

Відлущений вермікуліт є надзвичайним прикладом змін у об'єм порожнечі, що виникає при нагріванні глинистого мінералу. Коли температура піднімали поступово, відбувалась поетапна дегідратація. Однак, коли вермікуліт нагрівали на вогні до температури близько 870–900 С, або навіть до 1500 С, а потім швидко охолоджували глину мінерал відшаровується у напрямку, приблизно перпендикулярному шарам. Як в результаті його обсяг збільшився більш ніж у 20 разів від початкового значення, що дає піднімаються до дуже пористого, легкого матеріалу з хорошими поглинаючими та термоізоляційними властивостями. Відшарування пояснювали дією пари, яка

розвивається вибухово між шарами, розсовуючи шари, при цьому дегідроксилювання шару (при високих переважаючих температурах) було стримано швидким охолодженням. Ступінь відшарування залежала від частки розміру. Чим менше частинки, тим простіше просочуватися прошаркової води, а менш масштабним було відшарування. Джусто та ін. (1989) повідомили, що вермикуліт, що містить слюду, або інтерстратифікований слюда / вермикуліт більше відшаровується ніж чистий вермикуліт. Тому вони вважали, що раптове звільнення Росії міжшарова вода не була єдиним фактором, що контролював відшарування. Домішки у, а також хімічний склад або часткове дегідроксилювання вермикуліту також може відігравати свою роль. Немає цілком задовільного пояснення ще пропонується унікальна поведінка вермикуліту. Явище ймовірно, потрібен відповідний баланс між кількістю прошарку води та розміру частинок. Останній контролює легкість дифузії прошарку води та стабільність шарів ТОТ, про що свідчить висока температура дегідроксилювання. Незважаючи на економічне значення відшарованих вермикуліт, напрочуд мало наукових праць про це опубліковано теми, хоча доступно багато технічних звітів. Це цікавий виклик для подальшого вивчення.

#### Мінерали групи каолінітів

Коли каолініт нагрівався понад температуру ендотерми дегідроксилювання, між 500 і 900 С, метакаолініт був основним продуктом. Розміри та форма кристалітів залишалися незмінними. Точний діапазон температур залежав від вихідного каолініту та режиму нагрівання. Його зменшували обробкою ультразвуком або подрібненням вихідного матеріалу. Швидкість реакції зростала із зменшенням розміру частинок. Механізм реакції багато обговорюється. На основі дослідження термічного аналізу малих зразків каолініту однорідного розміру частинок в контрольованій атмосфері, Ortega et al. (2010) дійшли висновку, що дегідроксилювання відбувалося щонайменше у дві стадії. Перший був призначений для зародження та росту ядер, другий - для

процесу дифузії з більшою енергією активації. Накрит і галлоїзит нагадували каолінит за своїми реакціями дегідроксилювання. Дикіт утворював 1,4-нм надбудову до повного дегідроксилювання.

Оскільки метакаолінит аморфний рентгенівським променям, для визначення структури використовувались альтернативні методи, включаючи ІЧ-спектроскопію, рентгенівську флуоресцентну спектрометрію (XRF), функцію радіального розподілу (RDF), ЯМР-спектроскопію та кондуктометрію. Результати показали, що в метакаолініті листи  $\text{SiO}_4$  зберігалися, але у спотвореній формі, тоді як октаедричні листи були глибоко змінені, хоча деякі було збережено ближнє замовлення. Дослідження TEM, яке включало дифракцію вибраної області та зображення решітки, показало, що метакаолінит має 2D-структуру шару з базальним інтервалом 1,2–1,3 нм. Він складається з сильно спотворених листів  $\text{SiO}_4$  та багатогранників Al зі зменшеним розширенням у площині ab. Частинки мали товщину в кілька шарів. У подальшому дослідженні за допомогою електронної мікроскопії з фільтруванням енергії [73] виявили модуляції різної періодичності вздовж осі c \* метакаолінітів, але модулі приблизно 1,4 нм, що відповідає двошаровій структурі, були найпоширенішими. Метакаолінит був повністю регідроксилюваний м'якою гідротермічною обробкою, відновлюючи частинки каолініту з краями, паралельними вихідним матеріалам. Структура метакаолініту змінювалася при нагріванні. Твердотільна ЯМР-спектроскопія показала, що зі збільшенням температури координаційне число атомів Al зменшувалося з 6 до 5 і 4, при цьому AlV і AlIV розвивалися одночасно. При високих температурах, коли починали кристалізуватися нові фази, AlVI знову з'являвся, частина AlIV зберігалася, але AlV зникла. Реакційна здатність метакаолініту була максимальною, коли вміст AlVI був мінімальним.

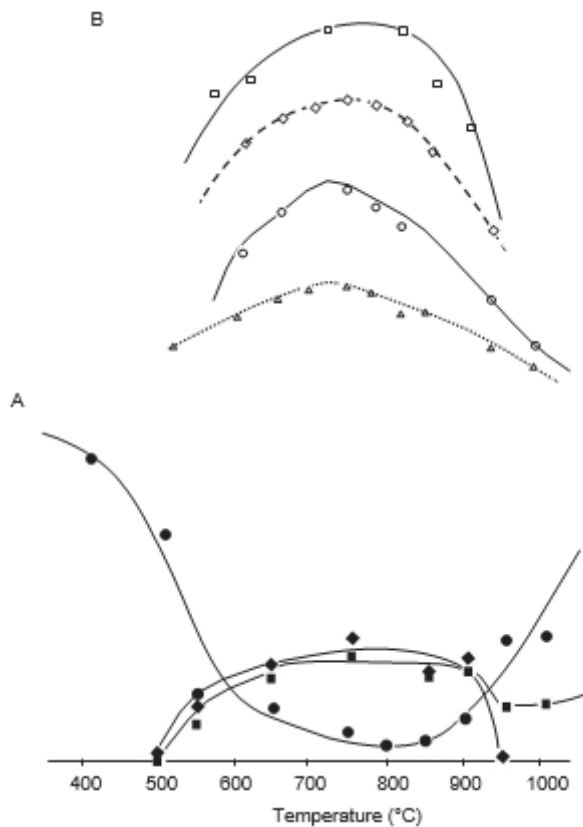


Рис. 1.16 Зміни каолініту, нагрітого при різних температурах: (А) популяція з шести (●), п'яти (◆) та чотирьох (■) координованих Al; (В) міцність на стиск суміші метакаолініту та Са (ОН) 2 (D); Індекс ІЧ-розладу смуги 460–470 см<sup>-1</sup> (○); ентальпія розчинення у ВЧ (◇); вихід синтезу цеоліту X (□).

Це проілюстровано на рис. 1.16, де порівнюються зміни координації Al (визначені ЯМР, для каолініту, прожареного на повітрі протягом 1 год у діапазоні 400–1000 С з інтервалом 50 С), та зміни деяких властивостей каолінітів. Хоча ці властивості оцінювали різні дослідники, використовуючи різні зразки каолініту за різних теплових режимів, тенденція до збільшення реакційної здатності метакаолініту із зменшенням вмісту шестикоординованого Al є загальною для всіх. Хімічні властивості метакаолініту сильно відрізняються від властивостей вихідного матеріалу. Тоді як каолініт був досить стійким по

відношенню до кислот, метакаолінит легко атакувався. Краще впорядкований каолінит перетворювався на менш реактивний метакаолінит [74]. Зменшення координаційного числа Al призвело до того, що листи Al схильні до кислотної екстракції, в результаті чого вийшов дуже пористий матеріал. Метакаолінит з найбільшим вмістом п'ятикоординованого Al також був найбільш кислотореактивним. Структура чотиригранних листів мікропористих продуктів зберігала деякі особливості каоліниту і не нагадувала структуру силікагелю. Каолінит і метакаолінит мали кулясті пори із середнім діаметром 10,5 нм. Деалюмінація метакаоліниту кислотною атакою посилила глобулярний об'єм пор, а також створила пори у формі щілини. Загальний SSA та мікропористість каоліниту збільшувались із температурою прожарювання максимум до 850–875 С. Вище цієї температури отримували немікропористі тверді речовини. Деалюмінований метакаолінит має місця як Льюїса, так і Бронстеда. Загальна кількість ділянок, співвідношення Льюїса до Бронстеда та їх відносна міцність залежать від температури прожарювання, використовуваної кислоти, тяжкості обробки кислотою та процедури промивання. Розумний вибір пористості та кислотності може дати ефективні селективні каталізатори.

Дійсно, Македо та ін. (1994) стверджували, що прожарені, частково деметуміновані метакаолініти можуть діяти як суперкислоти, здатні каталізувати розтріскування кумолу. Це пояснювалося синергізмом між кислотністю Бронстеда та Льюїса, пов'язаною з чотирма та п'ятьма координованими Al, відповідно активованій кислотою метакаолінит мав вищий СЕС, ніж вихідний мінерал глини, і міг використовуватися для знешкодження небезпечних іонів металів, таких як  $Cd^{2+}$  та  $Cu^{2+}$ . Метакаолінит швидко поєднується з вапном при температурі навколишнього середовища для розвитку цементуючих властивостей. З моменту його включення до дамби Юпія, Бразилія, в 1962 році, метакаолінит використовувався для доповнення або заміни цементу в розчині або бетоні. Велика література про пуццоланові властивості

метакаолініту була переглянута Сабіром та співавт. (2001). При високому рН, що переважає в цементі, деяка кількість Al розчинилася з метакаолініту і утворила багатий на Al силікатно-гідратний гель кальцію (C – S – A – H). У присутності води розвивалися кристалічні гідрати алюмінату кальцію та гідрати алюмінату силікату кальцію, склад яких залежав від співвідношення  $AS_2 / CH$  та теплового режиму. Гіпс підвищував пуццоланову реакційну здатність метакаолініту. Часткова заміна цементу метакаолінітом у цементних пастах зменшила об'єм пор та змістила розподіл у бік менших значень. Отримано хорошу кореляцію між пористістю та ступінь гідратації паст. Використання менш пористих цементних сумішей з метакаолінітом у розчині або бетоні збільшило їх міцність та довговічність, а також стійкість до агресивних розчинів. Метакаолініт здавна використовується як вихідний матеріал для синтезу цеоліту. В останні роки постійно зростаючий попит на цеоліти дав новий поштовх для подальших досліджень, давши початок великій літературі. Цеоліти, що утворюються при гідротермічній реакції метакаолініту з розчинами NaOH або KOH. Синтез відбувся найлегше, коли вміст чотири- і п'ятикоординованих Al був максимальним, а популяція шестикоординованих. При дегідроксилюванні каолініту в присутності солей лужних металів у структуру включалися іони лугів, кількість яких зростала із розчинністю солі у гарячій воді. При прожарюванні сумішей каолініт- $K_2CO_3$  при температурі близько  $500^\circ C$  утворюється рентгенівський аморфний продукт зі складом  $KAlSiO_4$  та тетраедричний каркас  $SiAlO_4$ . Це було перетворено в кристалічний каліюфіліт при приблизно  $700^\circ C$ , набагато нижчому за температуру, при якій лише метакаолініт перетворювався у високотемпературні фази.

Структура шару діоктаедричних мінералів TOT зберігається при дегідроксилюванні. Міжшарові простори руйнуються, SSA і пористість зменшуються, а SEC прагне до нуля, але структура шару зберігається. На відміну від цього, дегідроксилювання порушує структуру тріоктаедричних

мінералів, таких як тальк та гекторит. Диференціальний термічний аналіз діоктаедричних мінералів показав, що дегідроксилювання відбувалося при різних температурах, приводячи до одиничних піків при 700 або 500 С, або до дублету між 500 і 700 С. Більшість Мт мають один пік дегідроксилювання біля 700 С, деякі з Fe-бідні Мт показує два піки поблизу 500 і 700 С, тоді як бейделіти, нонтроніти та волхонскоїти дегідроксилюються приблизно при 500 С. У діоктаедричних структурах октаедричні катіони займають або два цис-сайти (tv), або один цис-і один трансайтон (cv). При дегідроксилюванні катіони, які спочатку займали цис-сайти, стали п'ятьма скоординованими, тоді як ті, що займали транс-позиції, стали шістьма координованими. Структури з  $Al_3f$  у спотворених гексагональних ділянках були нестійкими, і ці іони мігрували у вільні п'ятикоординовані ділянки. Таким чином, дегідроксилати, отримані із зразків, які спочатку були cv-типу, були подібними до тих, що були отримані з tv-типу. Дегідроксилювання твердотільних структур було двоступеневим процесом, який зазвичай завершували при більш високих температурах, ніж у телевизійних структурах. Багаті на Al діоктаедричні глинисті мінерали легко регідроксилюються, cv Мт навіть мимовільно. Регідроксилати були телевизійними, незалежно від розподілу катіонів у вихідній структурі. На відміну від цього, дегідроксилювання глауконіту та целадоніту супроводжувалося міграцією катіонів із цис до раніше вакантних трансайтонів. Вони гідроксилювались до переважно cv структур. Багато дослідників відзначали, що температура як дегідроксилювання, так і регідроксилювання сильно залежала від розміру частинок. Механізм дегідроксилювання мінералів ТОТ широко вивчався із застосуванням різноманітних фізико-хімічних методів, або окремо, або в поєднанні. У більшості досліджень було прямо чи неявно постульовано, що дегідроксилювання відбулося конденсацією двох сусідніх груп ОН з утворенням води, яка дифузувала із шарів різними шляхами. Одно- або двовимірна дифузія розглядалася як етап обмеження швидкості.



Спостерігали рясні кількості ОГ. Тому автори дійшли висновку, що ОН та / або Нр є дифузійними видами і що Н<sub>2</sub>О може утворюватися поблизу поверхонь глинистого мінералу, хоча це не було виявлено в їх спектрах. Здається, що, незважаючи на численні дослідження, деякі питання щодо механізму дегідроксилування діоктаедричних глинистих мінералів залишаються без відповіді.

Коли глинисті мінерали нагрівались до досить високих температур, як правило, відбувалося поділ фаз і кристалізація нових видів. Ці види мають велике промислове значення і відіграють значну роль у природних процесах. Мінерали діоктаедричної глини здебільшого демонстрували температурний інтервал між розпадом дегідроксилуваної фази (кристалічної чи аморфної до рентгенівських променів) та кристалізацією нових фаз. З тріоктаедричними глинистими мінералами, з іншого боку, розпад дегідроксилату та кристалізація високотемпературних фаз мали тенденцію збігатися. Бріндлі та Накахіра (1959) вперше вивчили послідовність реакцій каолініт-томуліт. З тих пір з'явилося чимало публікацій на цю тему та запропоновано різні механізми реакції. При нагріванні до більш високих температур метакаолініт перетворюється у фазу типу шпінелі або Si-містить gAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> разом з аморфним діоксидом кремнію. При подальшому нагріванні утворюються муліт і кристобаліт. Аллофан і пірофіліт виробляли муліт і кристобаліт при високих температурах, тальк утворював енстатит і кристобаліт. Окрім незначних кількостей Al-вмісної фази, високотемпературні продукти сапоніту були подібні до продуктів тальку. Високотемпературні реакції серпентинів, зокрема реакцій хризотилкових волокон, були вивчені досить детально (див. MacKenzie and Meinhold, 1994a та посилання на них). Вперше були отримані суміші форстериту, енстатиту та діоксиду кремнію. При подальшому нагріванні форстерит реагував з діоксидом кремнію, утворюючи більше енстатиту. При високих температурах Чето Мт, який містить більше Mg<sup>2+</sup> в октаедричних положеннях, ніж Вайомінг Мт,

утворює кордієрит, тоді як Вайомінг Mt утворює муліт. Однак додавання  $Mg_2P$  до штату Вайомінг Mt не пригнічувало утворення мулітів, а також вимивання  $Mg_2P$  з октаедричних листів Cheto Mt не сприяло його утворенню [75]. У багатьох випадках кристалічні продукти, що утворювались при високих температурах, були топотактично пов'язані з вихідним глинистим мінералом, наприклад, мулітом, отриманим з пірофіліту або шпінеллю, отриманою з каолініту та метакаолініт Це довго розглядалося як ознака структурного успадкування в твердотільних реакціях. Однак можливо, що початкові структури руйнувались, і зародження продуктів відбувалося в орієнтаціях, які зменшували невідповідність між старою та новою фазами. Два механізми можуть не взаємовиключні, але, можливо, функціонують або окремо, або одночасно в різних системах.

**Висновки до розділу 1.** Проаналізовано джерела в галузі одержання та дослідження полімерних композицій, модифікованих глиною. Розглянуто сучасний розвиток виробництва полімерних композиційних матеріалів. Досліджені методи отримання композиційних матеріалів. Визначені технологічні особливості виготовлення полімерних композицій, що вміщують глину. Обрано технологічний процес та обладнання.

## РОЗДІЛ 2

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### *2.1 Характеристика матеріалів дослідження*

Поліпропілен є термопластичним полімером, він використовується в широкому спектрі використання. Його одержують при полімеризації ланцюгового зростання з мономеру пропілену. Поліпропілен є кристалічним і неполярним. Його властивості більш-менш схожі на властивості поліетилену, проте він твердіший та термостійкіший. Він має білий колір, має велику хімічну стійкість і цілком міцний матеріал [76]. Фізико-механічні властивості описані в табл. 2.1

Таблиця 2.1

#### **Фізико-механічні властивості поліпропілену**

Щільність, г/см <sup>3</sup>	0,90-0,91
Руйнівна напруга при розтягуванні, кгс /см	250-400
Відносне подовження при розриві,%	200-800
Модуль пружності при згині, кгс	6700-11900
Межа текучості при розтягуванні, кгс / см	250-350
Подовження при межі плинності,%	10-20
Ударна в'язкість з надрізом, кгс см/см <sup>2</sup>	33-80
Твердість по Брінеллю, кгс/мм <sup>2</sup>	6,0-6,5

ПП дуже схожий на поліетилен, особливо за електричними властивостями та розчиненням. Метильна група покращує механічні властивості та термостійкість, хоча хімічна стійкість зменшується. Властивості поліпропілену залежать від молекулярної маси та молекулярно-масового розподілу, кристалічності та ізотактичності. У ізотактичному ПП метильні групи орієнтовані з одного боку вуглецевої ланцюга. Таке розташування робить

матеріал більш жорсткішим, додає стійкі властивості до повзучості і створює більший ступінь кристалічності [77]. Поліпропілен при кімнатній температурі стійкий до жирів і майже всіх органічних розчинників, крім сильних окислювачів. Кислоти та основи, що не окиснюються, можна зберігати в тарі з ПП. При підвищеній температурі ПП можна розчинити в неполярних розчинниках, таких як ксилол, тетралін і декалін. Через третинного атома вуглецю ПП хімічно менш стійкий, ніж ПЕ [78].

Більшість комерційного поліпропілену є ізотактичним і має проміжний рівень кристалічності між поліетиленом низької щільності і поліетиленом високої щільності. Ізотактичний та атактичний поліпропілен розчиняється в п-ксилолі при 140 °С. При охолодженні розчину до 25 °С ізотактична частина випадає в осад, а атактична частина залишається розчинною в п-ксилолі.

Швидкість течії розплаву або індекс текучості розплаву є мірою молекулярної маси поліпропілену. Вимірювання допомагає визначити, наскільки легко розплавлена сировина буде текти під час обробки. Поліпропілен легше заповнює пластикову форму під час виробничого процесу лиття під тиском або роздувом. Однак із збільшенням течії розплаву деякі фізичні властивості, такі як ударна міцність, зменшуються.

Існує три загальні типи поліпропілену: гомополімер, випадковий сополімер і блок-сополімер. Сомономер зазвичай використовується з етиленом. Етиленпропіленовий каучук доданий до поліпропіленового гомополімеру, збільшить його ударну міцність при низьких температурах. Довільно полімеризований мономер етилену, доданий до гомополімеру поліпропілену, знижує кристалічність полімеру, знижує температуру плавлення і робить полімер більш прозорим.

Показники основних теплофізичних властивостей поліпропілену наведені в табл. 2.2

Таблиця 2.2

**Теплофізичні властивості поліпропілену**

Температура плавлення, °С	160-170
Теплостійкість за методом НПП, °С	160
Питома теплоємність (від 20 до 60 С), кал / (г°С)	0,46
Термічний коефіцієнт лінійного розширення (від 20 до 100° С), 1 /°С	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Температура крихкості, °С	Від -5 до -15

Таблиця 2.3

**Характеристика Sabic PP519A**

Щільність, г/см <sup>3</sup>	0,905
Температура плавлення, °С	230°С
Твердість	102
Міцність на розрив	31,0 МПа
Подовження при виході	10%
Модуль вигину, 1% січний	1500 МПа
Температура прогину при 0,46 МПа	92,0 °С
Точка розм'якшення	154 °С
Температура обробки	210 - 250 °С

***2.1.1 В якості мінерального наповнювача в роботі був використаний глинопорошок Дашбент ПП-5***

Палигорськіт або аттапульгіт — це філосілікат магнію-алюмінію з хімічною формулою  $(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH)\cdot 4(H_2O)$ .

Вперше палигорськіт був описаний у 1862 році для родовища в Палигорській на річці Поповка, Середній Урал, Пермська область, Росія.

Синонім аттапульгіт походить від американського міста Аттапульгус, у крайньому південно-західному кутку штату Джорджія, де мінерал є в достатку. [79, 80]

## ***2.2 Методи дослідження***

### ***Метод екструзії.***

Екструзія - це процес, який використовується для створення об'єктів фіксованого профілю поперечного перерізу шляхом проштовхування матеріалу через матрицю потрібного поперечного перерізу. Його дві основні переваги перед іншими виробничими процесами – це здатність створювати дуже складні поперечні перерізи; і для обробки матеріалів, які є крихкими, оскільки матеріал стикається лише з напругами стискання та зсуву. Він також створює чудову обробку поверхні та дає значну свободу форм у процесі проектування. [81]

Витягування — це подібний процес, який використовує міцність матеріалу на розрив, щоб протягнути його через матрицю. Він обмежує кількість змін, які можна виконати за один крок, тому він обмежений простішими формами, і зазвичай потрібно кілька етапів. Волочення є основним способом виробництва дроту. Також часто малюють металеві прутки та труби.

Екструзія може бути безперервною (теоретично виробляти необмежено довгий матеріал) або напівбезперервною (виробляє багато шматків). Це можна зробити з гарячого або холодного матеріалу. Зазвичай екструдовані матеріали включають метали, полімери, кераміку, бетон, пластилін для моделювання та харчові продукти. Продукти екструзії зазвичай називають екструдатами.

Труба HDPE під час екструзії. Матеріал HDPE надходить з нагрівача, в матрицю, а потім в охолоджуючий бак. Ця трубопровідна труба Аси-Power є

коекстудованою - чорна всередині з тонкою помаранчевою оболонкою для позначення силових кабелів.

Порожнисті порожнини в екстудованому матеріалі, які також називають «фланцюванням отворів», не можуть бути виготовлені за допомогою простої плоскої екструзійної матриці, тому що не було б способу підтримувати центральний бар'єр матриці. Замість цього матриця набуває форми блоку з глибиною, починаючи спочатку з профілю форми, який підтримує центральну секцію. Форма матриці потім внутрішньо змінюється вздовж своєї довжини в остаточну форму, з підвішеними центральними частинами, що підтримуються на задній частині матриці. Матеріал обтікає опори і розплавляється, щоб створити бажану закриту форму.

Для попереднього змішування глинопорошку та ПП було використано метод двочерв'ячної екструзії на(шнекорому екструдері).

Температура екструзії складала 210-220 С

Кількість наповнювача який вводився містила 5% глинопорошку. Після отримання полімерної композиції гранули концентрату змішувалися з чистим ПП в певних співвідношеннях кінцевої концентрації в сумішах – 0.2%, 0.5%, 1%, 2%, 3%

Формування даних полімерних композицій проходило методом екструзії на екструзійно-прядильній машині УФТП-2У при температурі 250-260°C.

Установка УФТП-2У призначена для виконання в лабораторних умовах дослідних робіт по формуванню ниток або волокон з гранульованих термопластичних полімерів. Установка може використовуватись в якості виробничої машини малого виробництва потужністю до 10-15 г/хв. Розплавлення та гомогенізація полімеру проводиться екструдером [82]. Цей пристрій автоматично підтримує постійний тиск перед насосом на потрібному рівні.

Процес терморінтаційного витягування здійснюється на витяжному стенді з контактним способом обігріву. Зміна кратності термоорінтаційної витяжки проводилася зміною швидкості відведення філаменту при фіксованій швидкості подачі (1 м/хв) філаменту на обігрівуючий пристрій.

### ***Фізико-механічні властивості***

Міцність та розривне видовження визначалося на Розривній машині РМ-30-1.

- Її максимальна випробувальна навантаження складає 30 кгс
- Діапазон зміни деформації із похибкою  $\pm 1$  мм (зміна відстані між захватами) від 0 до 300 мм; від 0 до 60%;
- Ціна поділу шкали вимірювача деформації (зміна відстані між захватами) 1 мм; 0,2 мм
- Діапазон задатчика швидкостей руху активного захвату від 80 до 800 мм/хв
- Швидкість зворотного ходу активного захвату не менше 760 мм/хв
- Ціна поділу задатчика швидкості руху активного захоплення 10 мм/хв.
- Відхилення швидкості активного захоплення від заданого значення при робочому ході без навантаження не повинно перевищувати + 5%
- Відстань між захватами (початкова) регульована з інтервалом через в діапазоні 50 мм від 0 до 500 мм – в нашому випадку 130мм.
- Габаритні розміри не більше 500 мм x 800 мм x 1995 мм
- Маса машини не більше 106 кг

### ***Метод оптичної мікроскопії у відбитому світлі***



Для дослідження структури композиційних ПП ниток модифікованих різною кількістю глини використовували оптичний полізаційний мікроскоп марки Мін-8

Характеристика мікроскопу:

- Збільшення, крат - 17,5-1350
- Апертура конденсорів - 0,85; 1,25
- Мінімальний отвір ірисової діафрагми, що встановлена над лінзою Бертрана, мм - 0,5
- Ціна поділу шкали барабана механізму мікрометричного фокусування, мм - 0,002
- Ціна розподілу шкал поляризатора та аналізатора, градус - 5
- Предметний столик:
  - межі повороту, градус - 0-360
  - величина відліку по лімбу, градус - 1
  - величина відліку за ноніусом, хв - 6
- Джерело світла - лампа розжарювання СЦ61 (8в, 20Вт).
- Живлення лампи здійснюється від мережі змінного струму 127/220 через понижувальний трансформатор. (Трансформатори для приладів, що постачаються на експорт, встановлюються на вхідну напругу, вказану замовником.)
- Габаритні розміри, - 390x210x380
- Маса, кг - 8,4

Під оптичною мікроскопією (світловою) розуміється різноманітність методів вивчення мікрооб'єктів за допомогою оптичних мікроскопів різних конструкцій. Крім неї існує ще й електронна мікроскопія, але в рамках цієї статті ми її не розглядатимемо. Оптичний мікроскоп дозволяє спостерігати об'єкти на збільшенні до 2000-3000 кратів, причому розмір цих об'єктів не

може бути менше 200-400 нм ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10^{-6} \text{ мм}$ ). Це накладає деякі обмеження на фізичні закони і за допомогою неоптичних систем (електронних) ці обмеження можна подолати

Метод мікроскопії, який дослідник вибирає для вивчення зразка, залежить від структури самого зразка, від умов спостереження, і від завдань, які вирішує спостерігач. Прийнято виділяти наступні методи: світлового поля, темного поля, поляризаційну мікроскопію, люмінесцентну (флуоресцентну) мікроскопію, метод фазового контрасту і деякі інші.

### ***Метод статистичної обробки даних***

В роботі статистичну обробку експериментальних даних проводили за допомогою програмних пакетів «*Statistica*» та «*Excel*».

Процес статистичного дослідження проходить три основні етапи [82].

Перший - статистичне спостереження: у результаті реєстрації фактів (фотографування зразків) за розробленою програмою отримують об'єктивні дані про розмірні характеристики та морфометричний склад досліджуваних зразків.

Другий - зведення, угруповання (класифікація), систематизація та обробка матеріалів, зібраних в результаті цифрової обробки та аналізу зображень.

Третій - аналіз показників, отриманих в результаті зведення й обробки статистичних матеріалів [83].

## РОЗДІЛ 3

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

#### *3.1 Дослідження впливу кількості наповнювача на здатність до температурної орієнтації ПП модифікованих ниток.*

Орієнтаційне витягування волокон – основна стадія формування його механічних властивостей (лінійної щільності, міцності, подовження тощо). Зазвичай орієнтаційне витягування свіжосформованого волокна здійснюють у пластифікаційній ванні, що має температуру в невеликих температурах. Процес виробництва волокна включає наступні стадії: формування з розплаву, орієнтаційне витягування і заключні операції, що проводяться для надання волокну необхідних специфічних властивостей. При виробництві ниток це текстурування, термофіксація, крутка, трощення, перемотування та ряд інших операцій. Орієнтаційне витягування виробляють після завершення первинного структуроутворення, коли ступінь кристалічності ще невелика. Ступінь витяжки залежить від характеру надмолекулярної структури та агрегатного стану, що визначає рухливість системи. Остання визначається температурою або наявністю пластифікуючої рідини. Витягування ведуть при темп-ре, дещо перевищує температуру склування. У ряді випадків для зниження температури склування в волокно вводять пластифікатор (в цьому випадку процес називають пластифікаційною витяжкою). Орієнтаційна витяжка при температурі, близької до температури склування, протікає за принципом афінного перетворення суцільного середовища при її пружному деформуванні, що доводиться майже повною оборотністю деформації. Витяжка при температурах, близьких до температури течії (термовитяжка), протікає переважно в режимі в'язкої течії. Волокно у разі витягується в 5 — 10 раз.

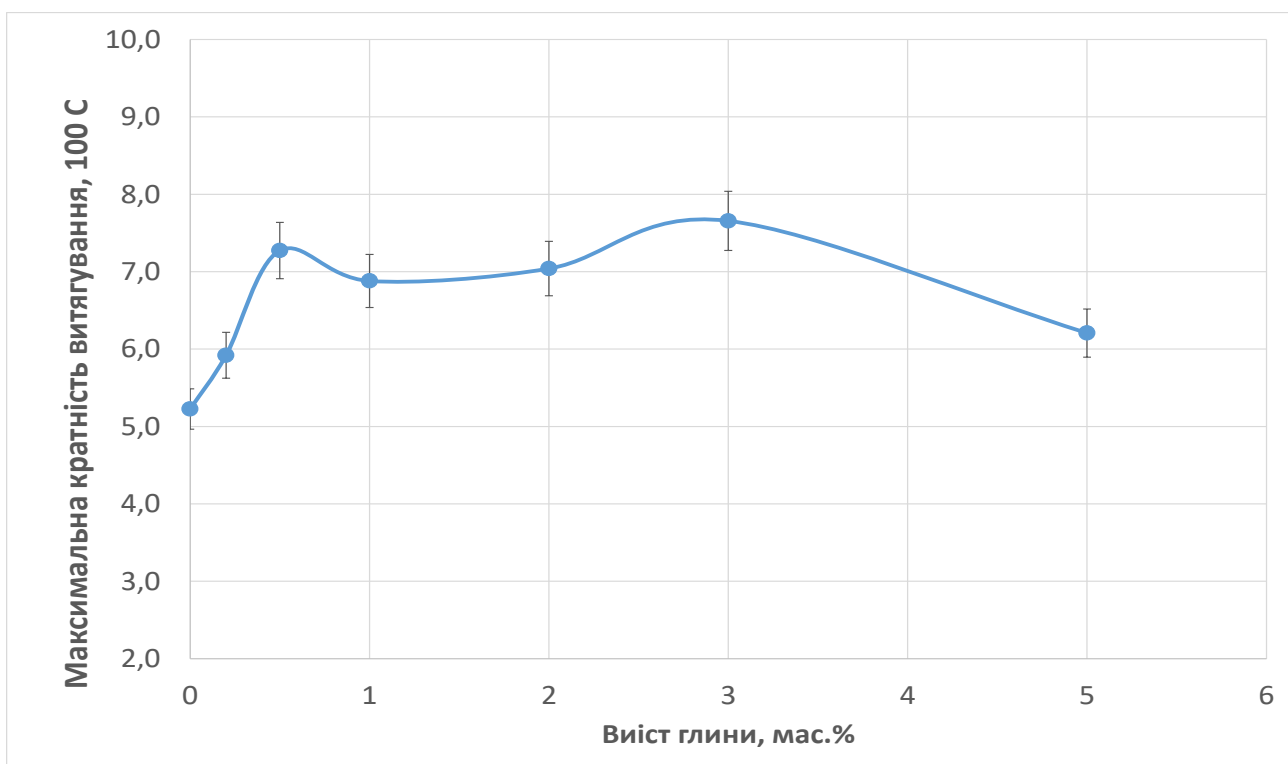


Рис. 3.1 Залежність максимальної кратності витягування від вмісту глини в ПП модифікованій нитці. При температурі 100°C.

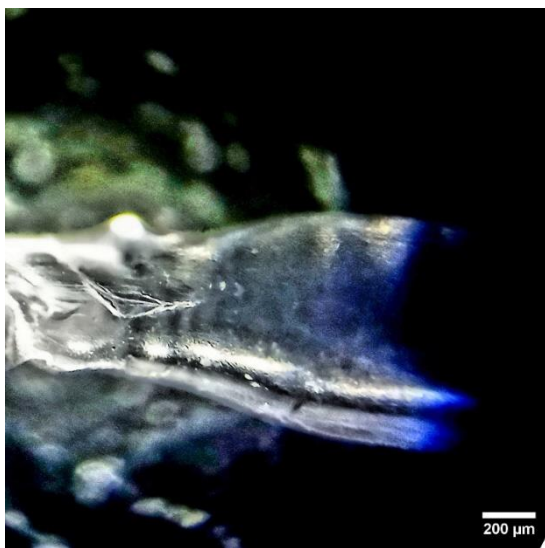


Рис 3.2 Мікрофотографія у відбитому світлі місця локального стоншення при термоорієнтаційному витягуванні ПП волокон. Температура орієнтації 100°C.

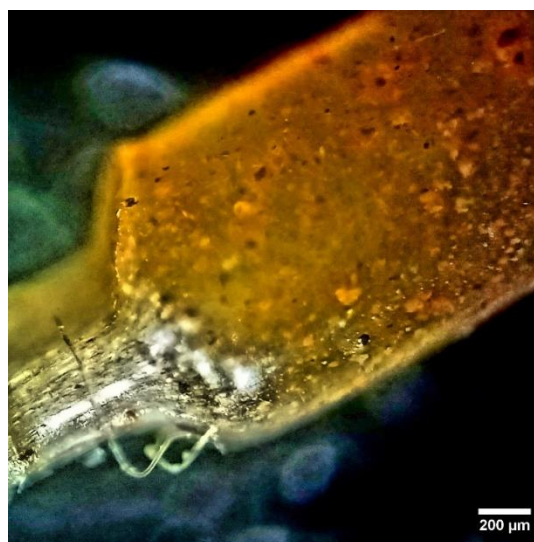


Рис 3.3 Мікрофотографія у відбитому світлі місця локального стоншення при термоорієнтаційному витягуванні ПП волокон модифікованих глиною (5мас.%). Температура орієнтації 100°C.

На рисунку 3.1 показана залежність максимальної кратності витягування від вмісту глини в ПП модифікованій нитці. При температурі 100°C.

З наведеної залежності видно, що введення від 0,2% до 5% використаних в роботі ТОпалигорськіту призводить до збільшення максимальної кратності витягування при даній температурі в усьому діапазоні досліджених концентрацій.

Основний підйом цього показника (7,3) відбувається вже при концентрації глини 0,5%, при подальшому підвищенні концентрації відбувається незначне коливання кратності витягування в інтервалі від 7,1 до 7,7. При збільшенні концентрації більше 3% відбувається незначне зниження кратності витягування до значення 6.6.

На рис 3.2 та 3.3 видно що при утворенні шийки у модифікованій ПП нитці 5% глинопорошком відбувається різко в порівнянні з чистою ПП ниткою в якій утворення шийки відбувається плавніше при температурі 100°C.

Це можна спостерігати на ілюстраційному матеріалі представленому вище.

Зліва можна спостерігати що процес утворення шийки при витягуванні відбувається з плавним переходом до термоорієнтаційного процесу, а в свою чергу праворуч видно дуже різкий перепад місця формування ультра тонкого волокна.

На рис 3.4 показана залежність максимальної кратності витягування від вмісту глини в ПП модифікованій нитці. При температурі 120°C.

Крива подібна до попередньої кривої, введення від 0,2% до 5% використаних в роботі ТОпалигорськіту призводить до збільшення максимальної кратності витягування при даній температурі в усьому діапазоні досліджених концентрацій. Максимальна кратність спостерігається при додаванні 0,5% ТОпалигорськіту до 7.3

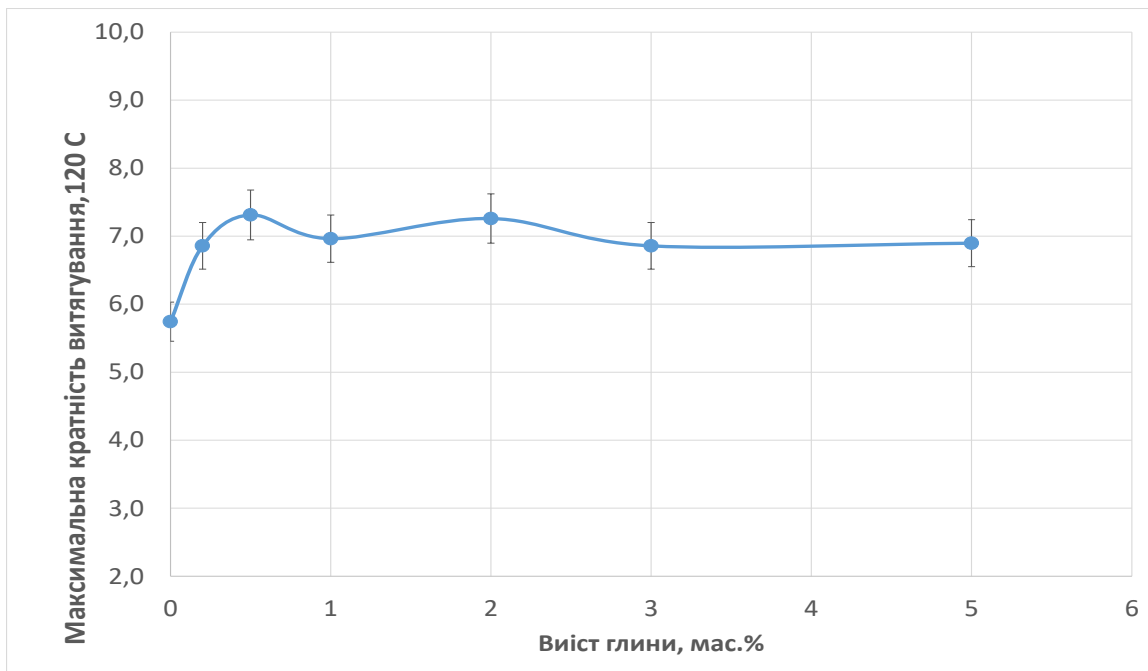


Рис. 3.4 Залежність максимальної кратності витягування від вмісту глини в ПП модифікованій нитці. При температурі 120°C.

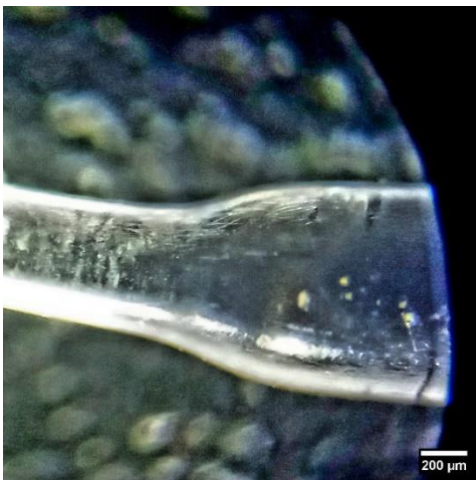


Рис 3.5 Мікрофотографія у відбитому світлі місця локального стоншення при термоорієнтаційному витягуванні ПП волокон. Температура орієнтації 120°C.

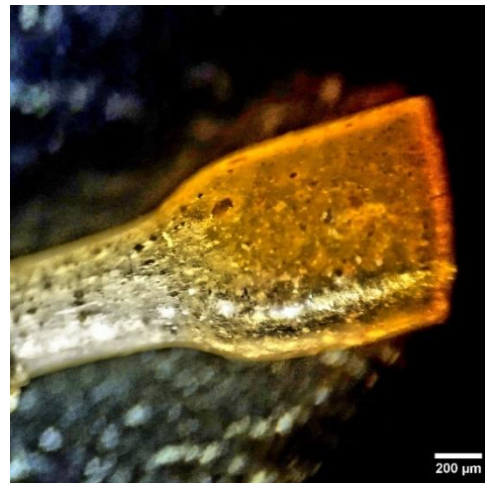


Рис 3.6 Мікрофотографія у відбитому світлі місця локального стоншення при термоорієнтаційному витягуванні ПП волокон модифікованих глиною (5мас.%). Температура орієнтації 120°C.

На відміну від попереднього графіку відсутнє падіння.

На рис 3.5 та 3.6 спостерігається та сама відповідність як у в перших двох. При утворенні шийки у модифікованій ПП нитці 5% глинопорошком відбувається різко в порівнянні з чистою ПП ниткою в якій утворення шийки відбувається плавніше при температурі 120°C.

Як і на представленому ілюстраційному матеріалі раніше можна помітити схожу картину формування шийки нитки. Ліворуч можна спостерігати що процес утворення шийки при витягуванні відбувається з плавним переходом до термоорієнтаційного процесу, а в свою чергу праворуч видно дуже різкий перепад місця формування ультра тонкого волокна.

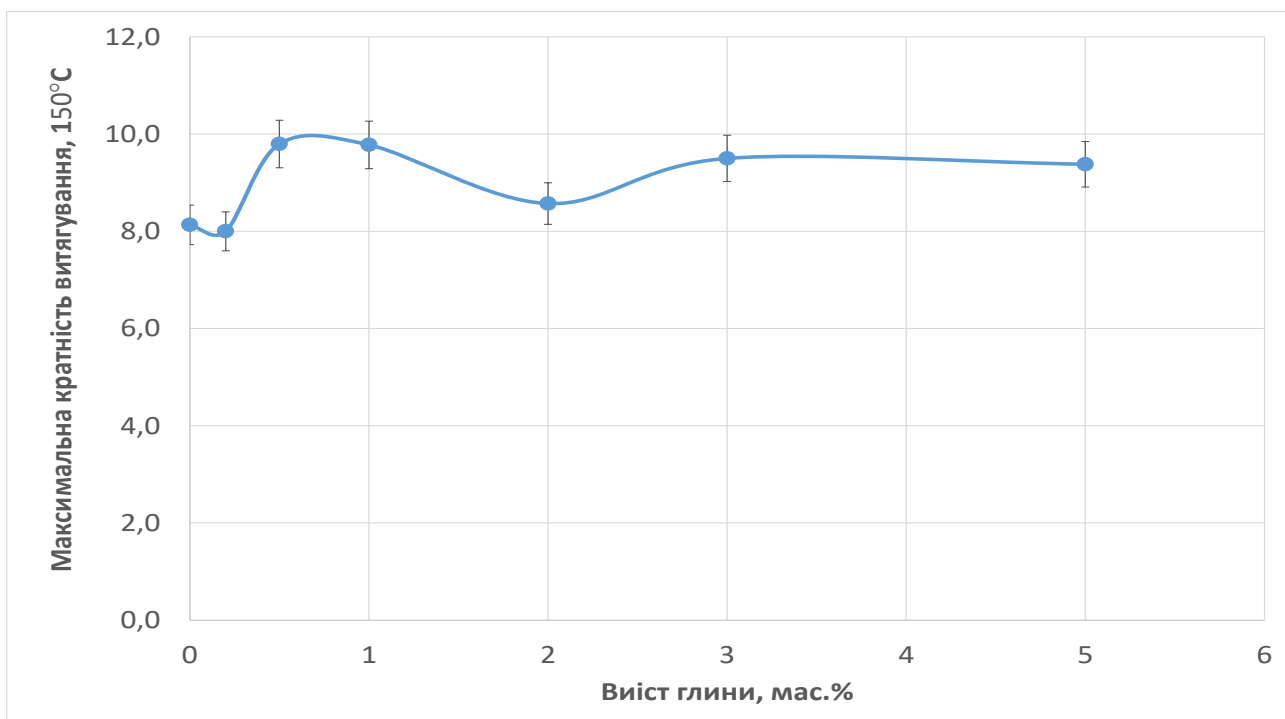


Рис. 3.7 Залежність максимальної кратності витягування від вмісту глини в ПП модифікованій нитці. При температурі 150°C.

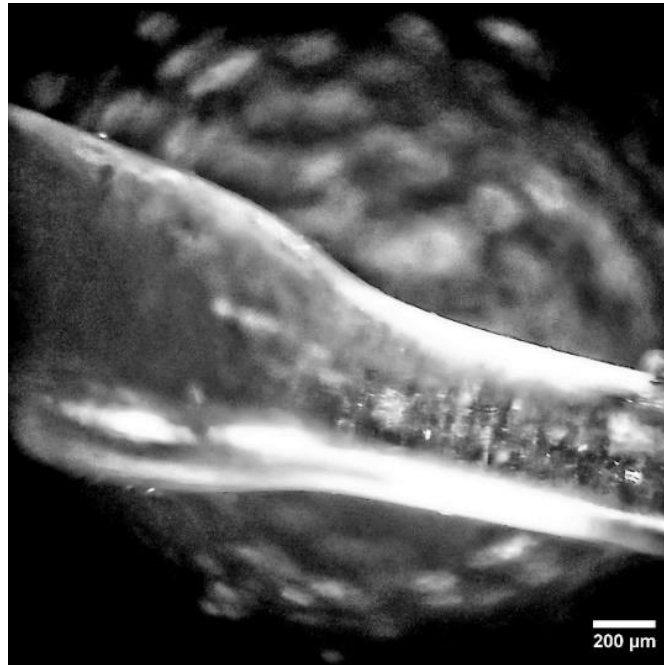


Рис 3.8 Мікрофотографія у відбитому світлі місця локального стоншення при термоорієнтаційному витягуванні ПП волокон. Температура орієнтації 150°C.

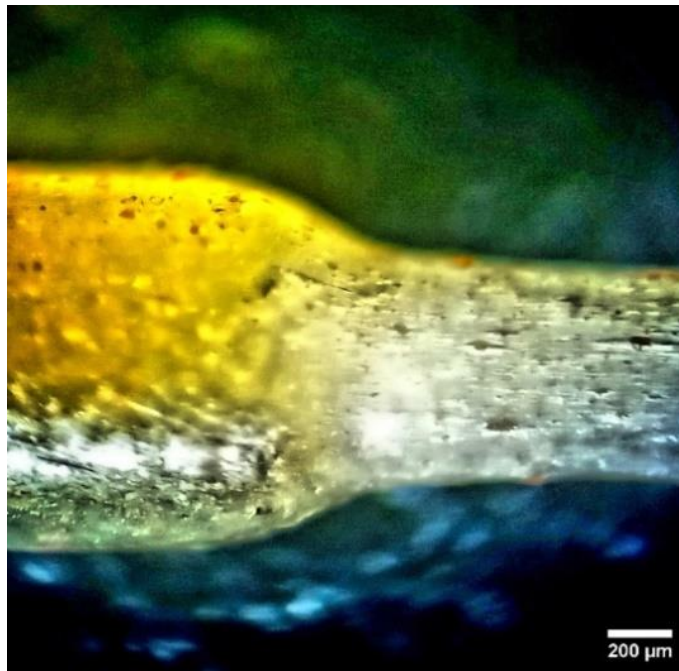


Рис 3.9 Мікрофотографія у відбитому світлі місця локального стоншення при термоорієнтаційному витягуванні ПП волокон модифікованих глиною (5мас.%). Температура орієнтації 150°C.



На рис 3.7 показана залежність максимальної кратності витягування від вмісту глини в ПП модифікованій нитці. При температурі 150°C.

Крива має схожість з попередніми, введення від 0,5% до 1% глинопорошку призводить до збільшення кратності витягування в діапазоні від 8 до 9.7. При введенні глинопорошку більше 1% спостерігається невеличкий спад до 8.5. Але подальше додавання ТОпалигорськиту до ПП нитки а саме більше 2% покращує кратність витягування від 9.3 до 9.5 Проте при введенні 0,2% ТОпалигорськиту до суміші нашої ПП нитки спостерігається незначна зміна кратності витягування в меншу сторону з 8.1 до 8.0.

На рис 3.8 та 3.9 спостерігається та сама відповідність як і у попередніх зразках. При утворенні шийки у модифікованій ПП нитці 5% глинопорошком відбувається різко в порівнянні з чистою ПП ниткою в якій утворення шийки відбувається плавніше при температурі 150°C.

У третьому варіанті та сама ситуація з утворенням шийки волокна що і у двох попередніх. Проте при збільшенні температури формування у чистого волокна відбувається більше видовження через що утворення шийки відбувається трошки різкіше. У варіанті праворуч змін при формуванні шийки не виявлено, воно проходить як і у зразках при температурі 100°C та 120°C різко.

Отже незалежно від температури при якій орієнтують волокно. Нитка з глинопорошком орієнтується різкіше.

### ***3.2 Дослідження фізико-механічних властивостей ПП модифікованих ниток при різних температурах орієнтації.***

На рис 3.10 зображено залежність відносної міцності філаменту і відносного видовження при розриві від вмісту глини в ПП модифікованій нитці. При температурі 100°C.

Загальний характер залежності міцності від вмісту глини носить складний характер. Введення від 0,2% до 1% призводить до зменшення відносної міцності філаменту. Це може бути пов'язано з достатньо однорідним змішуванням компонентів при малих концентраціях глинистого модифікатора.

При збільшенні концентрації глини у ПП нитці відбувається майже лінійне збільшення міцності філаменту до значень які приблизно відповідають значенням для немодифікованої полімерної нитки.

При концентрації більше 3% глинопорошку відбувається деяке зниження міцності філаменту.

Розглянемо зміну показника розривного видовження в залежності від вмісту глини в ПП нитці. З наведеної залежності видно, що введення від 0,2% до 5% використаних в роботі ТОпалигорськіту призводить до збільшення відносного видовження в порівнянні з чистим ПП.

Різке зростання відносно видовження спостерігається вже при концентрації глини 0,2% - 0,5% а при подальшому додаванні глини відбувається незначні коливання цього показника в інтервалі 23% - 25%. При збільшенні концентрації глини вище 3% в ПП нитці відбувається подальше зростання відносного видовження з 25 - 31%

На рис 3.11 зображено залежність відносної міцності філаменту і відносного видовження при розриві від вмісту глини в ПП модифікованій нитці. При температурі 120°C.

Загальний характер залежності міцності від вмісту глини носить складний характер. Введення 0,2% призводить до зменшення відносної міцності філаменту від 26,88 до 24,55. При додаванні 0,5% глинопорошку відбувається збільшення міцності до 26,37. Але при додаванні 1% відбувається невеличке зменшення до 23,54. При додаванні 2% ТОпалигорськіту відбувається невеличке збільшення до 24,37 з подальшим зменшенням міцності при

додаванні 3% глинопорошку до 18,91. При збільшенні концентрації глини у ПП нитці відбувається майже лінійне збільшення міцності філаменту до 23,50

Розглянемо зміну показника розривного видовження в залежності від вмісту глини в ПП нитці. З наведеної залежності видно, що введення від 0,2% до 5% використаних в роботі ГОпалигорськиту призводить до збільшення відносного видовження в порівнянні з чистим ПП від 23 до 24,6. В порівнянні з чистим який має показник 18,5

Подальше додавання глинопорошку сприяє лінійному збільшенню видовження з попереднім невеличким спадом від 22,3 до 30,5

На рис 3.12 зображено залежність відносної міцності філаменту і відносного видовження при розриві від вмісту глини в ПП модифікованій нитці. При температурі 150°C.

Загальний характер залежності міцності від вмісту глини також носить складний характер. Введення 0,2% призводить до зменшення відносної міцності філаменту від 31,75 до 25,32. При додаванні 0,5% глинопорошку відбувається незначне збільшення міцності до 27,24. При додаванні 1% відбувається невеличке зменшення до 25,94. При додаванні більше 1% глинопорошку відбувається лінійне збільшення міцності майже до показників ПП нитки без модифікатора.

Розглянемо зміну показника розривного видовження в залежності від вмісту глини в ПП нитці. З наведеної залежності видно, що введення від 0,2% до 5% використаних в роботі ГОпалигорськиту призводить до збільшення відносного видовження в порівнянні з чистим ПП від 25,38 до 28,71. В порівнянні з чистим який має показник 19,74. При додаванні глинопорошку від 1% до 2% відбувається невеличкий спад видовження при розриві від 24,61 до 22,82. Додавання глинопорошку більше 3% має характер лінійного збільшення від 26,41 до 30,51

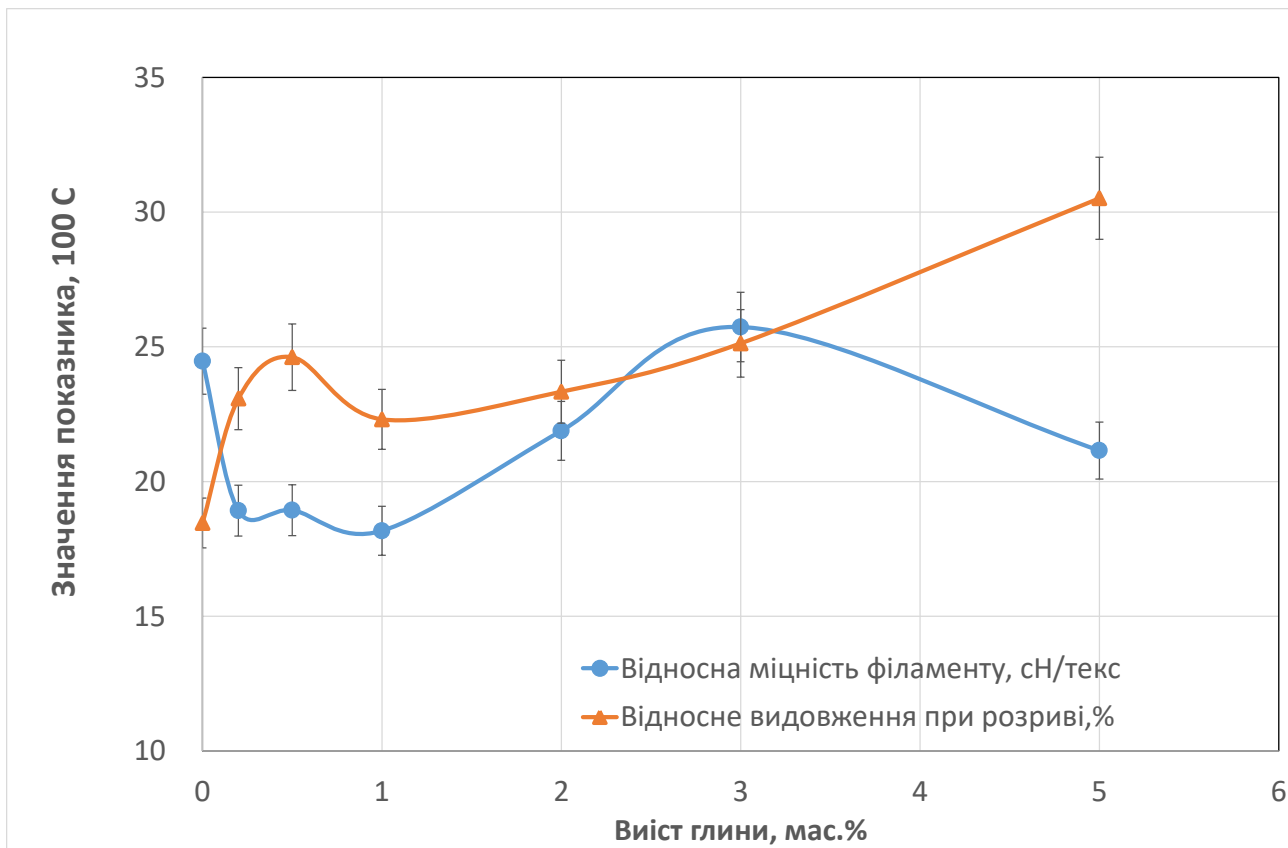


Рис. 3.10 Залежність відносної міцності філаменту і відносного видовження при розриві від вмісту глини в ПП модифікованій нитці. При температурі 100°C.

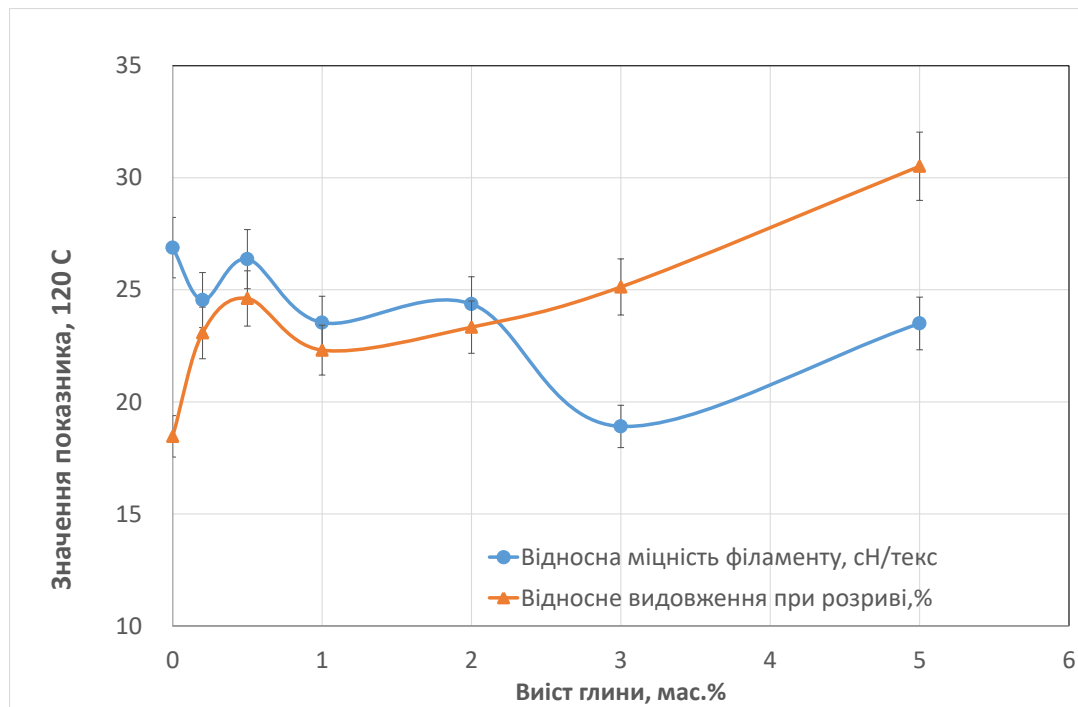


Рис. 3.11 Залежність відносної міцності філаменту і відносного видовження при розриві від вмісту глини в ПП модифікованій нитці. При температурі 120°C.

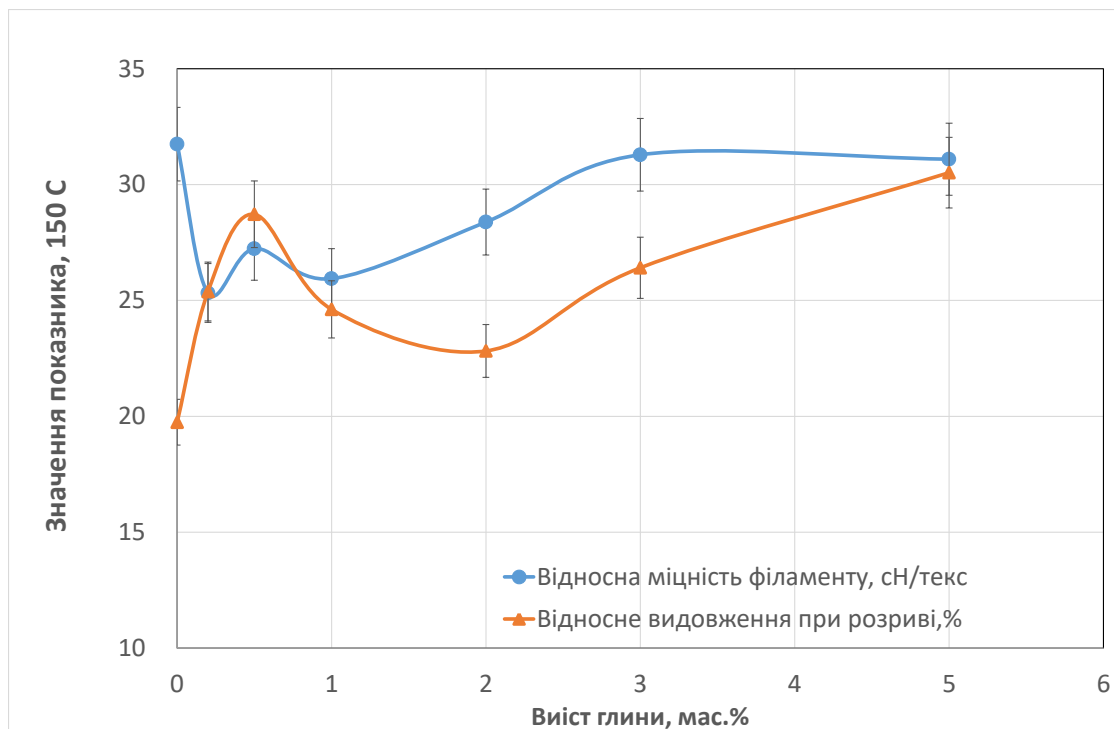


Рис. 3.12 Залежність відносної міцності філаменту і відносного видовження при розриві від вмісту глини в ПП модифікованій нитці. При температурі 150°C.

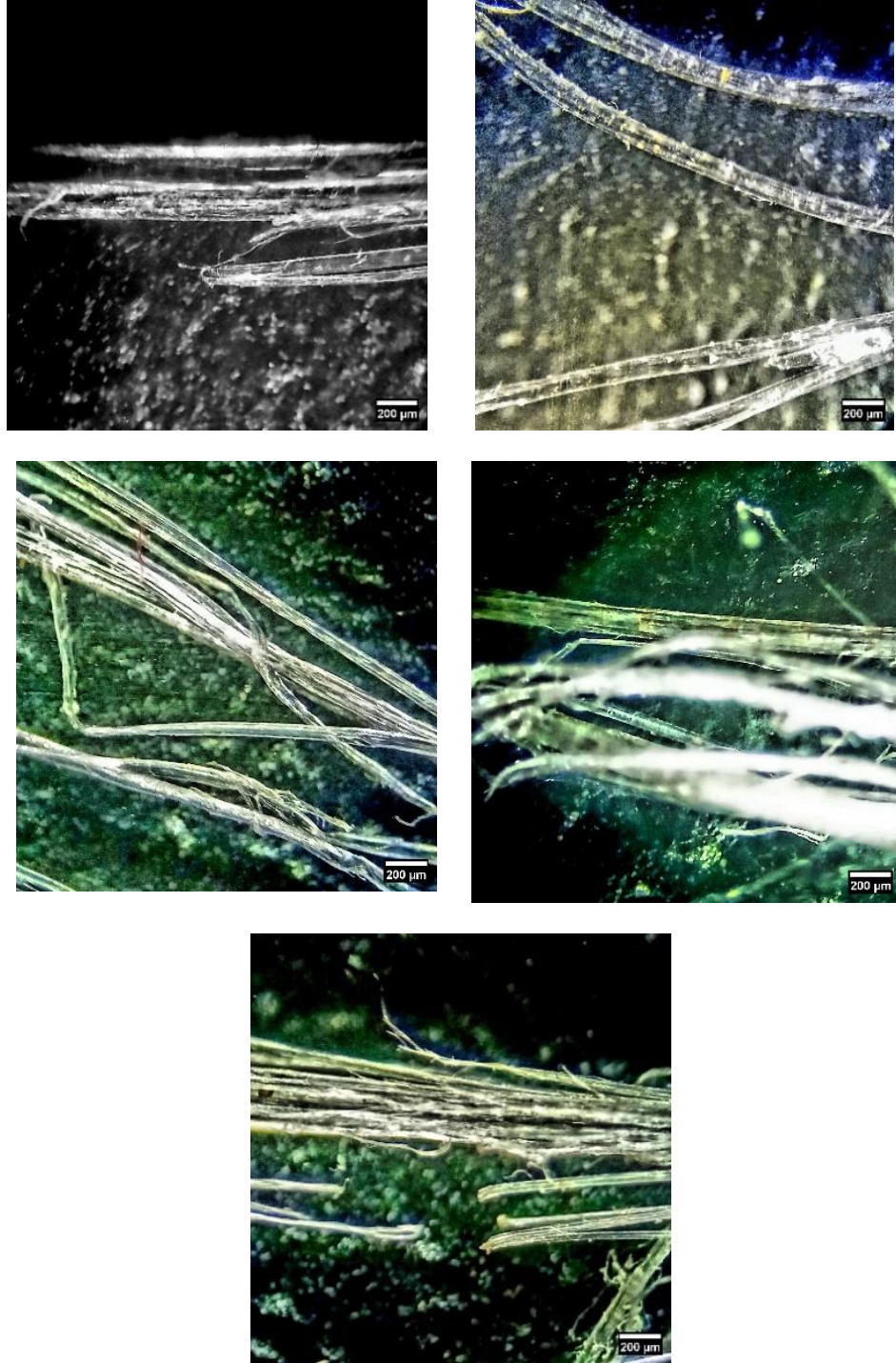


Рис 3.13. Мікрофотографія у відбитому світлі місця руйнування при розтягненні орієнтованих ( $T_B=150^{\circ}\text{C}$ ) ПП волокон (а); та ПП волокон модифікованого глиною (б-д) (0,2 – 5 мас.%). Температура орієнтації  $150^{\circ}\text{C}$ .

На даних рис. 3.13 показано місце руйнування орієнтованих ПП волокон з різним вмістом глинопорошку (0,2 – 5 мас.%). У чистому ПП волокні руйнування волокна наведене без наявних відшарувань. При подальшому додаванні глинопорошку кількість волокон збільшується та спостерігається наотичне відшарування ворсинок при температурі орієнтування 150°C.

### ***3.3 Дослідження міцнісних характеристик модифікованих ПП волокон в умовах складного навантаження.***

На рис 3.14 наведена залежність збереження міцності у вузлі від вмісту глини в ПП модифікованій нитці. При температурі 100°C

В досліджуваному концентраційному матеріалі глинопорошка зміна цього показника незначна. Тобто використання ТО полігорскіта як модифікатора ПП нитки не призводить до зміни її фізико-механічних характеристик, в умовах складного навантаження при температурі витягування 100 С.

На рис 3.15 показано залежність збереження міцності у вузлі від вмісту глини в ПП модифікованій нитці. При температурі 120°C

При збільшенні глинопорошка від 0,2 - 0,5% відбувається незначне збільшення міцності ПП нитки, від 92,21 до 99,24, при складному навантаження. При додаванні ТО полігоскіта до 1% спостерігається різке зменшення міцності ПП нитки в умовах складного навантаження до 78,41

При додаванні глинопорошка від 2 – 5% спостерігається незначне збільшення міцності ПП нитки модифікованої ТО полігорскітом від 91,95 до 97,20

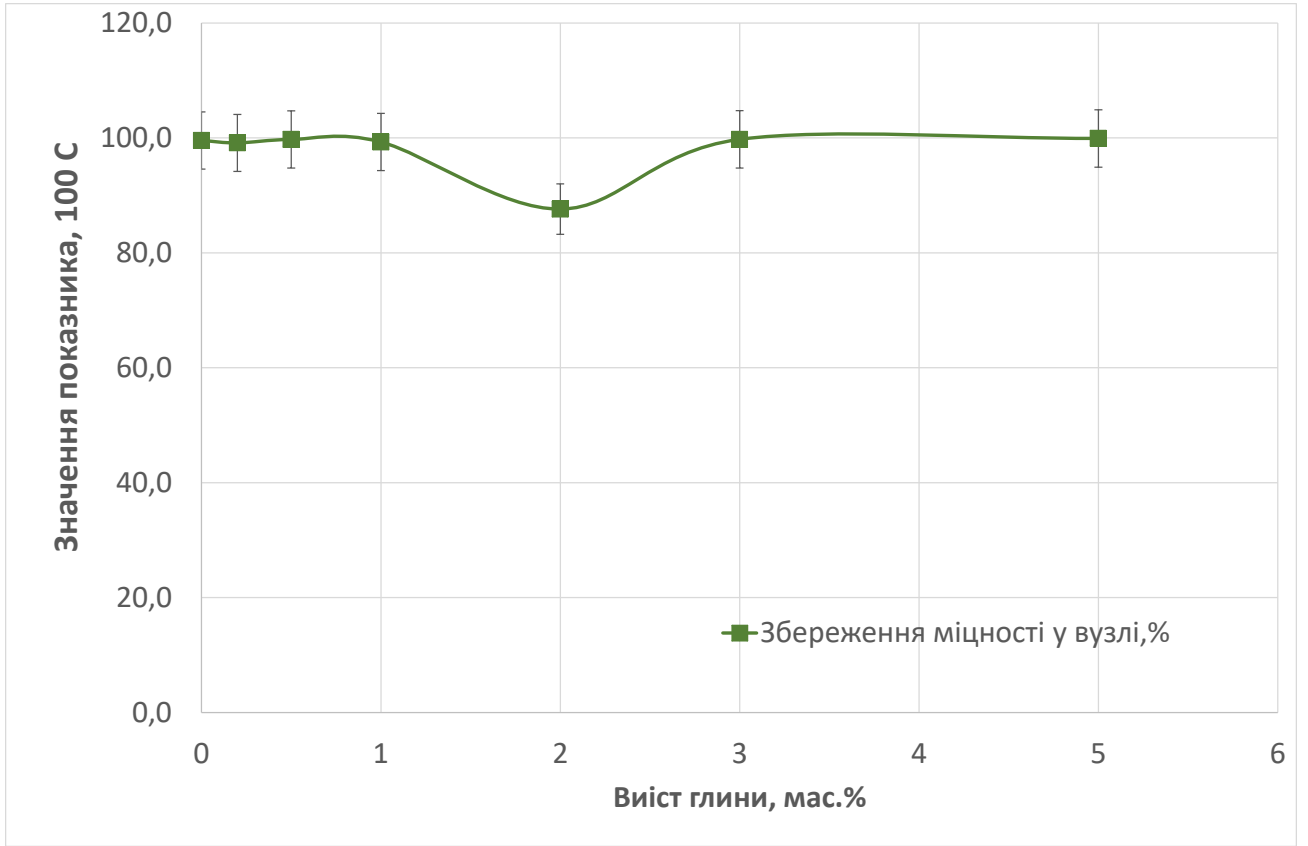


Рис 3.14 Залежність збереження міцності у вузлі від вмісту глини в ПП модифікованій нитці. При температурі 100°C

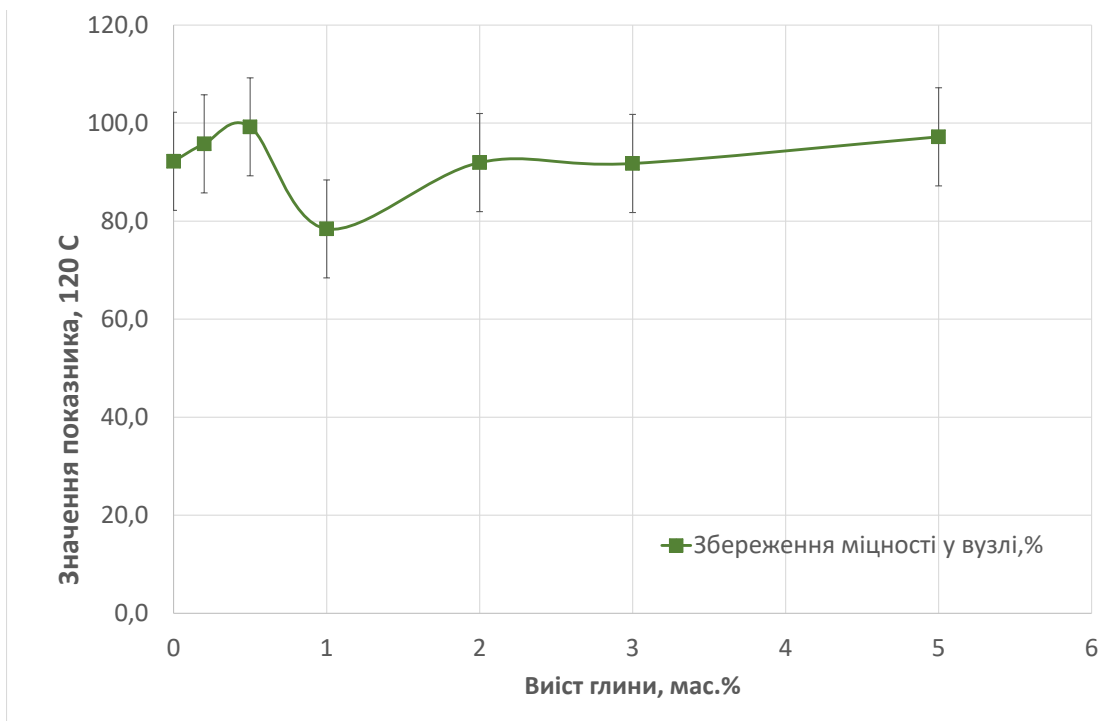


Рис 3.15 Залежність збереження міцності у вузлі від вмісту глини в ПП модифікованій нитці. При температурі 120°C



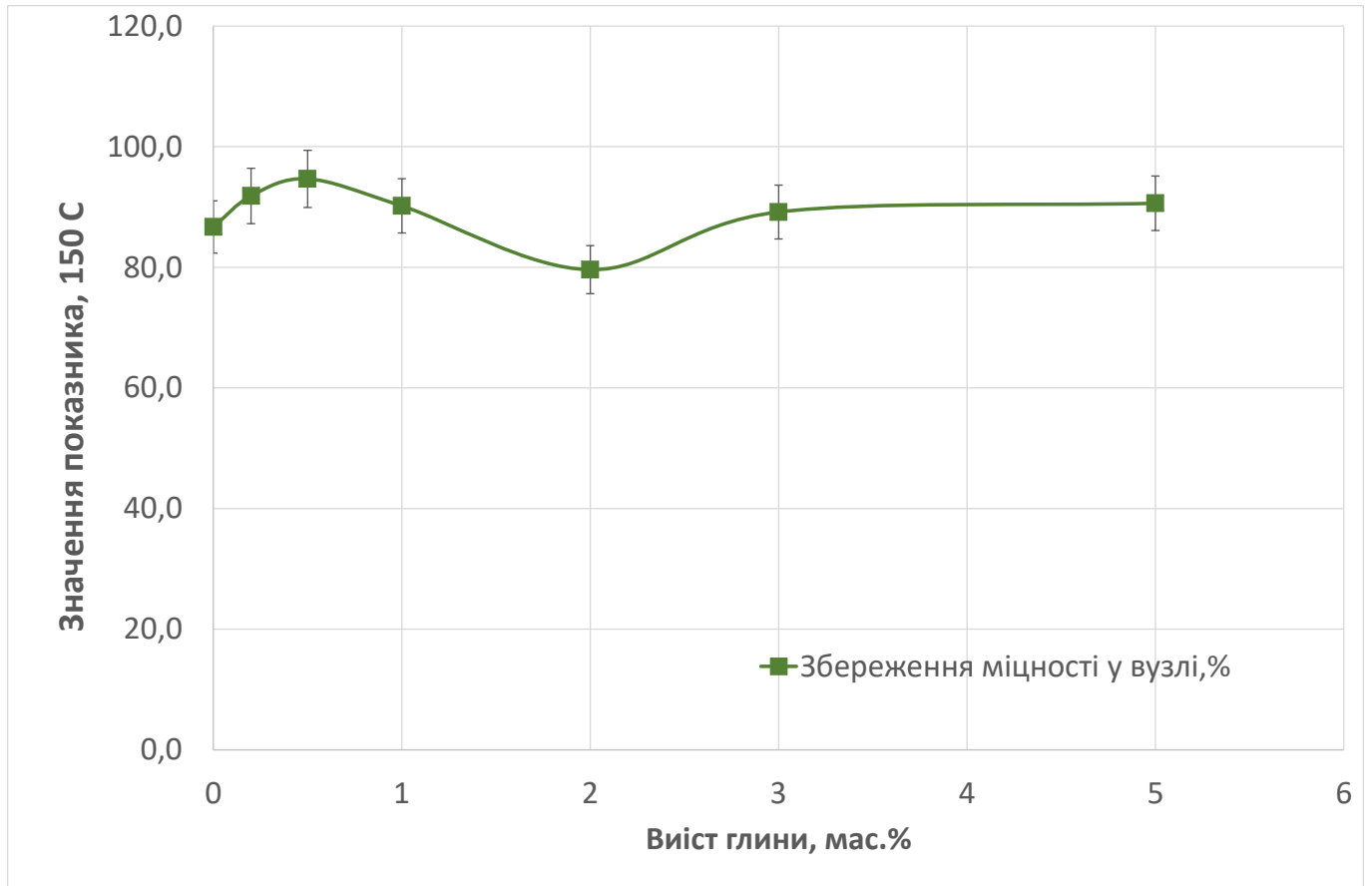


Рис 3.16 Залежність збереження міцності у вузлі від вмісту глини в ПП модифікованій нитці. При температурі 150°C

На рис 3.16 показано залежність збереження міцності у вузлі від вмісту глини в ПП модифікованій нитці. При температурі 150°C.

Подібно попередньому графіку при додаванні від 0,2% до 0,5% ТО полігорскіту відбувається збільшення міцності ПП нитки при складному навантаженні від 86,68 до 94,65. При подальшому додаванні глинопорошку більше 0,5% відбувається невеличкий спад міцності у ПП нитці від 90,18 до 79,59. При додаванні більше 2% відбувається збільшення міцності від 89,16 до 90,61.

### **Висновки до 3 розділу.**

Встановлено, що використання для модифікації ПП волокон термічно обробленого палигорскіту (до 5 мас.%) дозволяє збільшити їх здатність до термоорієнтаційного витягування у всьому дослідженому інтервалі температур орієнтації (100 - 150°C). Показано, що введення в ПП волокна 0,2-1 мас.% глинистого наповнювача призводить до зменшення відносної міцності волокон, що може бути наслідком недостатньо рівномірного його розподілу в полімерній матриці. При подальшому збільшенні кількості наповнювача (до 5 мас.%) відносна міцність волокон зростає до значень, характерних для вихідного ПП волокна. Мікроскопічні дослідження дозволили встановити, що в результаті модифікації ПП волокон глинистим наповнювачем відбувається суттєва зміна інтенсивності процесу шийкоутворення при їх термоорієнтаційному витягуванні, а також характеру руйнування орієнтованих філаментів при критичних значеннях межі міцності. Показано, що модифікація ПП волокон глинистим наповнювачем не чинить суттєвого впливу на збереження їх міцності в умовах складного навантаження порівняно з немодифікованими зразками.

## РОЗДІЛ 4

### ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА

#### *4.1. Аналіз шкідливих та небезпечних факторів на виробництві полімерних композицій, модифікованих глиною*

Розробка технічних і організаційних заходів, спрямованих на усунення небезпечних виробничих факторів, зниження впливу на працюючих шкідливих виробничих факторів, можлива на підставі дослідження потенційно можливих небезпечних і шкідливих виробничих факторів проектного цеху, що розробляється обладнання. Відповідно до ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ «Небезпечні та шкідливі виробничі фактори. Класифікація» [84] всі виробничі фактори діляться на небезпечні і шкідливі фактори. Небезпечний виробничий фактор - це фактор, вплив якого на працюючих може привести в певних умовах до травми або різкого погіршення здоров'я. Шкідливий виробничий фактор - це фактор, вплив якого на працюючих може привести в певних умовах до підвищення стомлюваності, розвитку професійного захворювання. Небезпечні і шкідливі, виробничі фактори поділяються на 4 групи: фізичні, хімічні, біологічні і психофізіологічні.

#### *Аналіз небезпечних і шкідливих виробничих факторів для виробництва полімерних композицій модифікованих глиною*

Технологічні процеси організують відповідно до вимог ГОСТ 12.1.004-91 «Система стандартів безпеки праці. Пожежна безпека. Загальні вимоги» [85], ДСТУ Б А.3.2-12:2009 "ГОСТ 12.1.004-91 «Процеси виробничі. Загальні вимоги безпеки» [86], ДСТУ Б В.2.5-38:2008 «Устаткування виробниче. Загальні вимоги безпеки» [87], нормативно-правових актів, у тому числі цих Правил і розробляють технологічні карти або режими на кожну операцію.

Технологічні процеси, у яких використовують речовини, здатні за певних умов створити вибухонебезпечне середовище, організовують відповідно до вимог ДСТУ 2689-94 «Система стандартів безпеки праці. Вибухобезпека. Загальні вимоги» [88].

При організації технологічних процесів проводяться технічні та організаційні заходи, що забезпечують захист працівників від дії електричного струму відповідно до ДСТУ-Н Б А.3.2-1:2007 «Система стандартів безпеки праці. Електробезпека. Загальні вимоги і номенклатура видів захисту» [89], ДСТУ 7237:2011 «Електробезпека. Захисне заземлення. занулення» [90] та ДСанПіН 3.3.6.096-02 «Державні санітарні норми і правила при роботі з джерелами електромагнітних полів» [91].

Технологічні процеси організовують у приміщеннях, у яких забезпечуються нормовані параметри повітря робочої зони щодо мікроклімату і концентрації токсичних речовин згідно з ДСТУ 7237:2011 «Загальні санітарно-гігієнічні вимоги до повітря робочої зони» [92]. та чинними нормативно-правовими актами.

Виробничий процес повинен бути зупинений у разі виникнення аварійних ситуацій: запалення в повітропроводах і пневмосистемах, викиду газу, перевищення допустимих рівнів тиску повітря, пари і рідини в апаратах і трубопроводах, що працюють під тиском. Поновлення процесу можливе лише після усунення аварійних ситуацій і причин, які викликали їх.

Контроль за параметрами технологічних процесів (температура повітря, пари і просочувальної рідини; швидкість подання полотна і руху транспортера; тривалість обробки полотна; тиск повітря в пневмосистемі і пари; підтримка заданої кількості полотна в секціях; щільність намотування та ін.) повинен здійснюватись контрольно-вимірювальними приладами, установленими з урахуванням зручності їх обслуговування та спостережень.

Вимоги до організації робочих місць:

Організація робочих місць повинна відповідати вимогам ГОСТ 12.2.032-78 «Система стандартів безпеки праці Робоче місце при виконанні робіт сидячи. Загальні ергономічні вимоги» [93], ГОСТ 12.2.033-78 «Система стандартів безпеки праці. Робоче місце при виконанні робіт стоячи» [94] та чинних нормативно-правових актів.

Організацію робочого місця відповідної професій, оснащення його інструментами та допоміжними пристроями здійснюють згідно з вимогами ГОСТ 12.2.061-81 «Система стандартів безпеки праці. Обладнання виробництва. Загальні вимоги безпеки до робочих місць» [95].

Загальні вимоги безпеки до органів управління виробничого обладнання повинні відповідати вимогам ГОСТ 12.2.064-81 «Органи управління виробничим обладнанням. Загальні вимоги безпеки» [96], а їх розміщення під час виконання робіт сидячи - ГОСТ 12.2.032-78 «Система стандартів безпеки праці Робоче місце при виконанні робіт сидячи. Загальні ергономічні вимоги», під час виконання робіт стоячи - ГОСТ 12.2.033-78 «Система стандартів безпеки праці. Робоче місце при виконанні робіт стоячи».

Конструкції і розміщення аварійних вимикачів і кнопок дистанційного управління обладнанням та іншими пристроями повинні забезпечувати можливість використання їх з будь-якої робочої позиції.

Усі поверхні робочих місць повинні унеможливити травмування працівників.

Трапи, приставні сходи та інші пристосування для забезпечення безпеки виконання робіт повинні відповідати вимогам чинного законодавства.

Усі великогабаритні частини, що знімаються під час роботи, розміщуються на раніше визначених місцях, міцно та стійко укладаються із застосуванням прокладок.

Під час проведення ремонтних робіт на висоті повинні бути обладнані пристрої, що унеможливають падіння деталей та інструменту вниз відповідно

до вимог Правил охорони праці під час виконання робіт на висоті, затверджених наказом Держгірпромнагляд України від 27.03.2007 № 62 зареєстрованих у Міністерстві юстиції України 04.06.2007 за № 573/13840 (НПАОП 0.00-1.15-2007).

*Вимоги до технологічного обладнання, що використовується у виробництві полімерних композицій модифікованих глиною.*

На обладнання, що працює, та нове обладнання повинні бути паспорти з технічними характеристиками і даними щодо охорони праці. Усі зміни, що вносяться в конструкцію обладнання в процесі його експлуатації, ремонту і модернізації, мають фіксуватись у паспорті згідно з ГОСТ 12.2.003-91 «Устаткування виробниче. Загальні вимоги безпеки» [97].

На всіх машинах, верстатах, апаратах та інших пристроях усі небезпечні частини, що рухаються, повинні бути огорожені.

Машини, апарати та різного роду пристрої в небезпечних зонах повинні мати надійну огорожу, яка забезпечує безпеку роботи і відповідає вимогам ГОСТ 12.2.062-81 «Система стандартів безпеки праці. Обладнання виробництва. Огородження захисні» [98].

Небезпечні зазори між рухомими і нерухомими частинами повинні бути огорожені.

Огородження повинні мати зручні ручки чи скоби і виконуватись таким чином, щоб зусилля на відкриття або зняття його вручну не перевищувало 40 Н під час обслуговування і 120 Н під час ремонту машини.

Огородження робочих органів і механізмів, а також дверцята, кришки, щитки в цих огороженнях, що відкриваються, повинні мати надійні електричні, механічні або інші блокування, які забезпечують зупинку машини при зніманні або відкритті огороження і неможливість пуску при відкритому положенні жодного з огорожень.

Обладнання з інерційним ходом повинно мати гальмовий пристрій, який

забезпечує його зупинку і унеможлиблює доступ до робочих органів, які обертаються за інерцією.

Застосування сигнальних кольорів і нанесення знаків безпеки на обладнання повинні відповідати вимогам ГОСТ 12.4.026-76 «Кольори сигнальні і знаки безпеки» [99].

Усі конвеєри повинні відповідати вимогам безпеки згідно з ГОСТ 12.2.022-80 «Система стандартів безпеки праці. Конвеєри. Загальні вимоги безпеки» [100].

Для обслуговування високо розташованих частин обладнання і установок (на висоті 2,0 м і більше) повинні бути встановлені стаціонарні площадки і драбини до них з перилами заввишки не менше 1,0 м із суцільною обшивкою їх нижньої частини на висоту не менше 0,15 м.

Місця виділення шкідливих парів, газів та пилу на обладнанні повинні бути закриті та обладнані місцевими витяжними пристроями з метою забезпечення потрібної чистоти повітря у робочій зоні згідно з ГОСТ 12.1.005-88 [101].

Усі види обладнання або його частини, що працюють під тиском, повинні мати запобіжний клапан та повірені манометри із зазначенням граничнодопустимого тиску. Манометри повинні мати клеймо про перевірку, бути справними і встановлюватись на видному для обслуговування персоналу та добре освітленому місці. Запобіжні клапани повинні мати запірні кожухи або ковпаки, які унеможливають збільшення навантаження клапана, і повинні бути освітлені й доступні.

Для запобігання накопиченню на модифікованих глиною полімерних композицій у процесі їх обробки зарядів статичної електрики обладнання з пожежовибухобезпеки статичної електрики повинно відповідати вимогам ГОСТ 12.1.018-93 «Пожежовибухобезпека статичної електрики» [102].

Температура поверхонь обладнання, що нагрівається під час

технологічних процесів, відповідно до ДСТУ EN 563-2001 «Безпечність машин. Температури поверхонь, доступних для дотику. Ергономічні дані для встановлення граничних значень температури гарячих поверхонь (EN 563:1994, IDT)» [103] не повинна перевищувати 43 град.С<sup>0</sup>.

Облаштування й експлуатація електроприводів, пускорегулювальної апаратури, контрольно-вимірювальних електроприладів і пристроїв захисту обладнання повинні відповідати вимогам НПАОП 40.1-1.21.98 «Правила безпечної експлуатації електроустановок споживачів» [104] , ДСанПіН 3.3.6.096-2002 та інших чинних нормативно-правових актів.

Включення основного двигуна обладнання здійснюється з одного поста, за винятком автоматизованих ліній і агрегатів, де, крім місцевих пускових пристроїв до кожної машини, є централізоване управління з дистанційного пульта.

Пости місцевого управління електроприводом і органами ручного управління окремими механізмами повинні розташовуватись на відстані не більше 1,0-1,2 м від постійного (основного) місцезнаходження працівника.

При будь-якому режимі управління (дистанційному, заблокованому або місцевому) повинна бути забезпечена можливість екстреної аварійної зупинки механізмів за допомогою спеціальних вимикачів, установлених у цехах, у кількості, що визначається конкретними умовами.

Прокладання проводів різного призначення в межах машини виконується з урахуванням захисту їх від механічних пошкоджень, перегріву, попадання мастил, води й агресивних рідин.

Корпуси електродвигунів та інших електричних пристроїв приєднуються до заземленого пристрою за допомогою окремої гілки або мають надійний металевий контакт із заземленим корпусом машини. Послідовне включення до заземленого провідника декількох заземлених елементів не допускається.

В управлінні автоматизованими лініями та агрегатами повинно



передбачатись відключення місцевих пускових пристроїв при переході на робочий режим з централізованим управлінням з дистанційного пульта.

Автоматизовані лінії та агрегати, що складаються з декількох машин, повинні бути обладнані сигналізацією, яка попереджає працівників про пуск машини.

У необхідних випадках пуск машини, яка обслуговується двома працівниками, повинен здійснюватись тільки за умови одночасного включення пускових пристроїв обома працівниками.

Сигнальні прилади, що інформують про технологічний розлад, повинні обладнуватись світловими лампами або звуковими сигналами.

Елементи системи управління (кнопки, рукоятки, маховики, штурвали, важелі тощо) необхідно розміщувати на висоті 0,8-1,6 м від підлоги при роботі стоячи та 0,6-1,2 м при роботі сидячи з метою забезпечення легкого доступу до них без великого напруження і поворотів корпусу тіла працівника, який при цьому повинен бути повернутий обличчям у бік машини.

При розміщенні на одній панелі декількох елементів системи управління їх необхідно розташовувати так, щоб працівник виконував найменшу кількість рухів при виконанні необхідних операцій і попереджались помилкові включення.

Маховики, рукоятки і важелі системи управління повинні надійно фіксуватись у заданому положенні. Фіксувальні органи повинні унеможливити їх самовільне переміщення.

Силові кабелі і проводи вторинної комутації, які з'єднують привод машини з винесеними за її межі приладами, прокладаються в сталевих заземлених або пластмасових трубах і в місцях, де унеможливується пошкодження ізоляції струмоведучих жил шляхом випадкових механічних ударів, проникнення вологи й агресивної рідини в труби та розподільчі коробки.

Усі види технологічного обладнання, які оснащені окремо розташованими

станціями управління, повинні мати сигналізацію про подачу напруги в ланцюг управління електроприводом.

Обладнання повинно мати пульти управління, які унеможливають самовільний запуск та забезпечують легку і зручну зупинку його відповідно до вимог ГОСТ 12.2.064-81.

Пульти управління всіх машин, апаратів, агрегатів повинні розміщуватися поза огорожами і таким чином, щоб забезпечити швидке і зручне користування ними.

Передачі приводу (зубчасті, ремінні тощо), муфти зчеплення та інші частини обладнання, що рухаються та обертаються, мають бути огорожені.

Рівень шуму при роботі обладнання не повинен перевищувати допустимі величини і відповідати вимогам ГОСТ 12.1.003-83 «Система стандартів безпеки праці (ССБТ). Шум. Загальні вимоги безпеки» та чинних нормативно-правових актів.

Обладнання, яке може передавати вібрацію на робочі місця, повинно забезпечуватись віброізоляцією і відповідати вимогам ГОСТ 12.1.012-90 «Вібраційна безпека» та чинних нормативно-правових актів.

Несучі та інші елементи обладнання, органи управління і контрольно-вимірювальні прилади, які виступають за габарити загальних огорожень і укриттів, повинні мати яскраві розпізнавальні кольорові знаки.

Кольорове оздоблення елементів обладнання повинно відповідати кольорам безпеки (червоний-сигналізує про небезпеку, жовтий і помаранчевий - про можливу небезпеку, зелений - про наявність умов безпеки) згідно з ГОСТ 12.4.026-76 «Кольори сигнальні і знаки безпеки».

Обладнання з пожежобезпеки повинно відповідати вимогам ГОСТ 12.1.004-91 «Система стандартів безпеки праці. Пожежна безпека. Загальні вимоги», ГОСТ 12.1.010-76 «Система стандартів безпеки праці. Вибухобезпека. Загальні вимоги» та чинних нормативно-правових актів.

Використання у складі виробничого обладнання та/або контрольно-вимірювальних приладів джерел іонізуючого випромінювання повинно здійснюватись за умови наявності ліцензії на провадження діяльності щодо використання джерел іонізуючого випромінювання з дотриманням Вимог та умов безпеки (ліцензійні умови) провадження діяльності з використання джерел іонізуючого випромінювання, затверджених наказом Державного комітету ядерного регулювання України від 02.12.2002 № 125 , зареєстрованих у Міністерстві юстиції України 17.12.2002 за № 978/7266, Норм радіаційної безпеки України, затверджених наказом Міністерства охорони здоров'я України від 14.07.97 № 208, введених у дію з 01.01.98 постановою головного державного санітарного лікаря України від 01.12.97 № 62 (НРБУ-97), та Основних санітарних правил забезпечення радіаційної безпеки України, затверджених наказом Міністерства охорони здоров'я України від 02.02.2005 № 54, зареєстрованих у Міністерстві юстиції України 20.05.2005 за №552/10832(ОСПУ-2005).

#### ***4.2. Пожежна безпека на виробництві полімерних композицій, модифікованих глиною***

Враховуючи, що однією з найважливіших складових загальної безпеки будь-якого сучасного об'єкта є його надійний захист від пожеж, то і система управління пожежною безпекою має посісти відповідне місце у сфері загального управління.

На жаль, у діючих нормативних актах з питань пожежної безпеки майже зовсім відсутні конкретні вимоги і практичні рекомендації щодо створення, впровадження та забезпечення функціонування систем управління пожежною безпекою для окремих галузей і різноманітних категорій об'єктів. Тому пропонується розглянути загальні питання стосовно системи управління пожежною безпекою (надалі - СУПБ) на прикладі підприємства [105].

Забезпечення пожежної безпеки на виробництві полімерних композицій, модифікованих глиною здійснюється наступними основними компонентами виробництва:

- технічною системою, яка передбачає надійність обладнання, використання безпечних технологій, визначає обсяг вибухопожежонебезпечних речовин, проектні рішення, впровадження систем виявлення та гасіння пожеж тощо;

- персоналом, його підготовкою, забезпеченням регламентами і правилами роботи;

- системою управління.

Передбачається, що результатом впровадження СУПБ буде поліпшення стану пожежної безпеки. Організація діяльності підприємств щодо забезпечення пожежної безпеки повинна стати невід'ємною складовою частиною і пріоритетним завданням функціонування управлінь, структурних підрозділів, служб пожежної безпеки, посадових осіб і забезпечити контроль за показниками пожежної небезпеки, виконання протипожежних вимог, дотримання протипожежного режиму, аналіз пожежної небезпеки і протипожежного стану об'єктів, спеціальну підготовку персоналу, розробку, прийняття і реалізацію рішень щодо запобігання, обмеження розповсюдження та ліквідації пожеж, забезпечення безпеки людей і навколишнього середовища.

Рівень деталізації та складності СУПБ, обсяг необхідної документації та ресурсів визначаються в залежності від рівня пожежної небезпеки, масштабу та характеру діяльності підприємства.

Державне управління системою пожежної безпеки здійснюється Державною пожежною охороною та іншими органами державної виконавчої влади [106].

Підприємство повинно гарантувати забезпечення функціонування СУПБ і надати людські, матеріальні та фінансові ресурси, необхідні для реалізації завдань щодо забезпечення пожежної безпеки.

Управління пожежною безпекою досягається зміною стану підприємства (об'єкта) шляхом переведу його у менш небезпечний стан.

Основні напрями і заходи щодо впровадження і забезпечення ефективного функціонування СУПБ:

1. Організація та координація робіт в галузі пожежної безпеки. Формування органів управління пожежною безпекою, визначення та встановлення прав і обов'язків посадових осіб, служб, підрозділів, відповідальних за пожежну безпеку.

2. Планування роботи. Розробка і формування комплексних, перспективних і поточних планів. Вибір оптимальних і пріоритетних напрямів здійснення протипожежних заходів, вкладення відповідних інвестицій.

3. Кадрове і професійне забезпечення. Відбір спеціалістів і працівників, якісне комплектування служби пожежної безпеки, спеціальна підготовка, постановка завдань щодо забезпечення пожежної безпеки. Забезпечення потреби підприємства у кваліфікованих кадрах, спроможних забезпечити ефективне функціонування СУПБ.

4. Проектно-конструкторське забезпечення. Розробка проектно-технічної документації на об'єкти та технологічні процеси, які створюються, будуються або реконструюються. Врахування у проектній технічній документації усіх вимог діючих нормативних актів з питань пожежної безпеки.

5. Технологічне забезпечення. Приведення діючих технологічних процесів у відповідність до діючих стандартів з метою забезпечення необхідного рівня протипожежного захисту виробничих об'єктів нормативним, зниження пожежної небезпеки.

6. Технічне забезпечення. Підтримання справності, безвідмовності, пожежної безпеки технологічного, інженерного, виробничого та допоміжного устаткування і обладнання. Зниження пожежної небезпеки за рахунок

своєчасного та якісного обслуговування, проведення регламентів і планово-попереджувальних ремонтів устаткування та обладнання.

7. Енергетичне забезпечення. Безперебійне забезпечення підприємства та відповідних систем протипожежного захисту потрібними енергетичними ресурсами. Звести до мінімуму, унеможливити виникнення аварійних ситуацій, перебоїв у роботі технічних систем протипожежного захисту.

8. Метрологічне забезпечення. Підтримання у працездатному стані засобів вимірювань з метою одержання точної інформації. Отримання точної та оперативної інформації, визначення необхідних контрольних параметрів технологічних процесів, середовища тощо.

9. Матеріально-технічне забезпечення підприємств. Придбання пожежної техніки, обладнання, первинних засобів пожежогасіння, фінансування монтажу та експлуатації систем протипожежного захисту, спеціального навчання та підготовки персоналу, програм управління та забезпечення пожежної безпеки, інших протипожежних заходів. Повне задоволення потреб підприємства у впровадженні необхідних заходів пожежної безпеки, виконанні приписів Держпожнагляду.

10. Правове забезпечення. Створення умов для ефективного функціонування СУПБ на основі правового регулювання. Неприпустимість прийняття управлінських рішень і введення в дію документів, що не відповідають правовим нормам.

11. Інформаційне забезпечення. Формування інформаційного поля, в якому функціонує СУПБ. Накопичення необхідної маси інформації для прийняття вірних рішень щодо забезпечення пожежної безпеки.

12. Контроль за станом пожежної безпеки. Організація контрольно-інспекційної діяльності щодо виконання всього комплексу протипожежних заходів. Запобігання діям персоналу, проектним, інженерним, технологічним,

виробничим рішенням, що суперечать вимогам нормативних актів з питань пожежної безпеки.

13. Облік, аналіз та оцінка показників стану пожежної безпеки та функціонування СУПБ.

Пожежна безпека повинна забезпечуватися шляхом проведення організаційних, технічних та інших заходів, спрямованих на попередження пожеж, забезпечення безпеки людей, зниження можливих майнових втрат і зменшення негативних екологічних наслідків у разі їх виникнення, створення умов для швидкого виклику пожежних підрозділів та успішного гасіння пожеж

Забезпечення пожежної безпеки є складовою частиною виробничої або іншої діяльності посадових осіб, працівників підприємств та підприємців. Це повинно бути відображено у трудових договорах (контрактах) та статутах підприємств.

Керівник підприємства повинен визначити обов'язки посадових осіб (у тому числі заступників керівника) щодо забезпечення пожежної безпеки, призначити відповідальних за пожежну безпеку окремих будівель, споруд, приміщень, дільниць тощо, технологічного та інженерного устаткування, а також за утримання і експлуатацію технічних засобів протипожежного захисту. Обов'язки щодо забезпечення пожежної безпеки, утримання та експлуатації засобів протипожежного захисту мають бути відображені у відповідних посадових документах (функціональних обов'язках, інструкціях, положеннях тощо)[107].

На кожному підприємстві з урахуванням його пожежної небезпеки наказом (інструкцією) повинен бути встановлений відповідний протипожежний режим, у тому числі визначені:

- можливість паління (місце для куріння), застосування відкритого вогню, побутових нагрівальних приладів;

- порядок проведення тимчасових пожежонебезпечних робіт (у тому числі зварювальних);
- правила проїзду та стоянки транспортних засобів;
- місця для зберігання і допустима кількість сировини, напівфабрикатів та готової продукції, які можуть одночасно знаходитися у виробничих приміщеннях і на території (у місцях зберігання);
- порядок прибирання горючого пилю й відходів, зберігання промасленого спецодягу та ганчір'я, очищення повітроводів вентиляційних систем від горючих відкладень;
- порядок відключення від мережі електрообладнання у разі пожежі;
- порядок огляду й зачинення приміщень після закінчення роботи;
- порядок проходження посадовими особами навчання й перевірки знань з питань пожежної безпеки, а також проведення з працівниками протипожежних інструктажів та занять з пожежно-технічного мінімуму з призначенням відповідальних за їх проведення;
- порядок організації експлуатації і обслуговування наявних технічних засобів протипожежного захисту (протипожежного водопроводу, насосних станцій, установок пожежної сигналізації, автоматичного пожежогасіння, димовидалення, вогнегасників тощо);
- порядок проведення планово-попереджувальних ремонтів та оглядів електроустановок, опалювального, вентиляційного, технологічного та іншого інженерного обладнання; [108]

Дії працівників у разі виявлення пожежі:

У разі виявлення пожежі (ознак горіння) кожний громадянин зобов'язаний:

- 1) негайно повідомити про це телефоном пожежну охорону. При цьому необхідно назвати адресу об'єкта, вказати кількість поверхів



будівлі, місце виникнення пожежі, обстановку на пожежі, наявність людей, а також повідомити своє прізвище;

2) вжити (за можливістю) заходів до евакуації людей, гасіння (локалізації) пожежі та збереження матеріальних цінностей;

3) якщо пожежа виникла на підприємстві, повідомити про неї керівника чи відповідну компетентну посадову особу та (або) чергового на об'єкті;

4) у разі необхідності викликати інші аварійно-рятувальні служби (медичну, газорятувальну тощо).

5) порядок збирання членів добровільної пожежної дружини та відповідальних посадових осіб у разі виникнення пожежі, виклику вночі, у вихідні й святкові дні.

Працівники підприємства мають бути ознайомлені з цими вимогами на інструктажах, під час проходження пожежно-технічного мінімуму тощо, витяги з наказу (інструкції) з основними положеннями слід вивішувати на видних місцях.

Для надання вогнезахисних властивостей полімерним композицій, модифікованих глиною застосовують такі методи [109]:

- просочення готових виробів антипіренами (поверхнева обробка);
- хімічна модифікація волокон і виробів з них;
- введення вогнезахисних засобів у склад волокон і волокнистих матеріалів під час формування в розплав або формувальний розчин полімеру.

Кожен з наведених методів має свої переваги та недоліки, що наведені у табл. 4.1.

Таблиця 4.1.

## Методи зниження горючості волокнистих матеріалів

Метод	Переваги	Недоліки
Поверхнева обробка	- доступність методу; - реалізація методу на обладнанні оздоблювальних виробництв	- використання гідролітично стійких вогнезахисних засобів; - вогнезахисні властивості не зберігаються в процесі прання
Хімічна модифікація	- стійкість вогнезахисних властивостей до водяних обробок; - рівномірне розподілення	- утворення крапель розплаву полімеру при горінні; - суворий контроль технологічних властивостей полімеру при синтезі
Введення вогнезахисних засобів при формуванні	- стійкість вогнезахисних властивостей до водяних обробок; - можливість регулювання кількості введеного вогнезахисного засобу; - реалізація методу	- використання термостабільних антипіренів (стійких при температурі формування) і ефективних при введенні у полімер у невеликій кількості

**4.3. Розробка заходів енергозбереження на підприємстві**

Енергозбереження – реалізація правових, організаційних, наукових, виробничих, технічних та економічних заходів, спрямованих на ефективне (раціональне) використання (і економне витрачання) паливно-енергетичних ресурсів і на залучення в господарський оборот альтернативних джерел енергії.

Види і етапи енергозберігаючих заходів. Основні види вторинних енергоресурсів (ВЕР). Можливість використання ВЕР на виробництві НМ(нетканих матеріалів)

Енергозберігаюча політика на виробництві НМ повинна проводитися в кілька етапів:

- виявляються факти втрат енергії, її нераціонального виробництва і використання, а також факти отримання недостовірних результатів роботи вимірювальної системи;
- визначаються причини виникнення зазначених фактів;
- проводяться заходи щодо усунення виявлених причин.

Можна виділити три групи енергозберігаючої політики:

- утилізаційних і регламентне обслуговування обладнання для підтримки необхідних експлуатаційних характеристик;
- енергетична модернізація та оптимізація; спрямована на зниження втрат тепла, енергії в діючих установках і системах, не зачіпаючи принципових основ технології.
- інтенсивне енергозбереження (реконструкція обладнання та введення нових технологічних принципів); орієнтовані на вирішення принципово нового завдання - досягнення одномоментного, гранично високого енергозберігаючого ефекту. Це досягається шляхом системного енергетичного аналізу всього виробничого комплексу, зміни принципових засад застосовуваних технологій, техніки, систем управління, підвищення якості продукції.

Основні заходи щодо запобігання непродуктивних втрат тепла:

Витоку теплоносіїв. Необхідно повністю виключити втрати пари і гарячої води в трубах, фланцевих з'єднаннях, арматури і здійснювати регулярний контроль стану елементів теплових мереж виробництва.

Присоси, дверцята і лючки сушильних машин і машин інших типів під час роботи повинні бути щільно закриті, щоб уникнути зайвих втрат теплоти.

Неприпустимо регулювання кінцевого вологовмісту виробів відкриттям лючоків, що досить часто зустрічається на практиці.

Втрати тепла з відкритої поверхні. Випаровування вологи з відкритої поверхні рідини в апаратах і з поверхні НМ викликає втрати тепла. Крім того, випаровування вологи в приміщенні цеху викликає збільшення навантаження систем вентиляції та кондиціонування повітря і, таким чином, призводить до зростання енергоспоживання.

Втрати тепла в навколишнє середовище за рахунок охолодження зовнішньої поверхні тепловикористовуючого обладнання. Величина цих втрат тепла залежить від ступеня та якості ізоляції поверхні тепловикористовуючих установок, трубопроводів гарячої води і пари. Повинен бути організований періодичний контроль стану теплової ізоляції та ремонт у разі потреби.

Втрати тепла від пересушування НМ. Кардинальним рішенням проблеми попередження пересушування є застосування надійної системи автоматичної підтримки кінцевого вологовмісту різних матеріалів.

За видами енергії, вторинні енергоресурси поділяють на: горючі, теплові та ВЕР надлишкового тиску[110].

До основних видів теплових ВЕР виробництва НМ слід віднести конденсат глухого пари і суміш пару. Конденсат глухого пари - як вид ВЕР виходить при роботі машин і устаткування для волого-теплової обробки матеріалу. Конденсат глухого пара має високий енергетичний потенціал, високий коефіцієнт тепловіддачі, високу щільність, порівняно низьку хімічну активність. Сукупність усіх цих показників дає можливість утилізувати теплоту конденсату, використовуючи прості теплообмінники з невеликою поверхнею теплообміну, а отже, і при мінімальних капітальних і експлуатаційних витратах. Пароповітряна суміш - як вид ВЕР, за показниками якості поступається конденсату пари. Джерелом відпрацювала пароповітряної суміші є сушильні машини і машини для волого-теплової обробки матеріалу. Має температуру не

нижче  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  і значно більшу вологовміст, ніж пароповітряна суміш, що виходить з сушильних машин, що призводить до підвищення ентальпії пароповітряної суміші і коефіцієнта тепловіддачі від неї до поверхні теплообміну.

Освітлення - це ще одна область, якої нехтували при розгляді питань економії енергії. Лампи розжарювання і ртутні лампи мають відносно низьким світловим еквівалентом потоку випромінювання. Люмінесцентні лампи з цієї точки зору набагато краще натрієві та металогалогенні лампи. Лампи з високим світловим еквівалентом потоку випромінювання широко застосовуються через великий термін служби. В даний час є білі люмінесцентні лампи зі світловим еквівалентом потоку випромінювання понад  $70\text{ лм/Вт}$ , які володіють також високою передачею кольору. Люмінесцентні лампи та освітлювальні установки, що працюють під високим тиском, можуть мати високу світність і після їх номінального терміну служби при менших витратах електричної енергії на відміну від ламп розжарювання. Саме тому повинна здійснюватися програма заміни світильників. Необхідно проводити регулярний аналіз (кожен 5-10 років) застосовуваних типів освітлення і замінювати новими.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Розглянуто сучасний стан питань в галузі одержання ПП волокон, модифікованих природними анізотричними наповнювачами.
2. Встановлено, що використання для модифікації ПП волокон термічно обробленого палигорськіту (до 5 мас.%) дозволяє збільшити їх здатність до термоорієнтаційного витягування у всьому дослідженому інтервалі температур орієнтації (100 - 150°C).
3. Показано, що введення в ПП волокна 0,2-1 мас.% глинистого наповнювача призводить до зменшення відносної міцності волокон, що може бути наслідком недостатньо рівномірного його розподілу в полімерній матриці. При подальшому збільшенні кількості наповнювача (до 5 мас.%) відносна міцність волокон зростає до значень, характерних для вихідного ПП волокна.
4. Мікроскопічні дослідження дозволили встановити, що в результаті модифікації ПП волокон глинистим наповнювачем відбувається суттєва зміна інтенсивності процесу шийкоутворення при їх термоорієнтаційному витягуванні, а також характеру руйнування орієнтованих філаментів при критичних значеннях межі міцності.
5. Показано, що модифікація ПП волокон глинистим наповнювачем не чинить суттєвого впливу на збереження їх міцності в умовах складного навантаження порівняно з немодифікованими зразками.
6. Проведено аналіз шкідливих, небезпечних факторів пожежної безпеки, та енергозбереження при виробництві ПП волокон, модифікованих природними анізотричними наповнювачами.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Borba, P.M., Tedesco, A., Lenz, D.M.: Effect of reinforcement nanoparticles addition on mechanical properties of SBS/Curauá fiber composites. *Mater.* 2014. Res. 17, P. 412–419.
2. Gururaja, M.N., Hari Rao, A.N.: A review on recent applications and future prospectus of hybrid composites. *Int. J. Soft. Comput.* 2012. Eng. 1, P. 352–355.
3. Hossen, M.F., Hamdan, S., Rahman, M.R., Rahman, M.M., Liew, F.K., Lai, J.C.: Effect of fiber treatment and nanoclay on the tensile properties of jute fiber reinforced polyethylene/clay nanocomposites. 2015. *Fibers Polym.* 16, P. 479–485.
4. Akil, H.M., Omar, M.F., Mazuki, A.A.M., Safiee, S., Ishak, Z.A.M., Abu Bakar, A.: Kenaf fiber reinforced composites: a review. 2011. *Mater. Des.* 32, P. 4107–4121.
5. Yan, L., Chouw, N., Jayaraman, K.: Flax fibre and its composites—a review. *Compos.* 2014. Part B Eng. 56, P. 296–317.
6. Bajpai, P.K., Singh, I., Madaan, J.: Comparative studies of mechanical and morphological properties of polylactic acid and polypropylene based natural fiber composites. *J. Reinf. Plast. Compos.* 2012. 31, P. 1712–1724.
7. Teacă, C.A., Bodîrlău, R., Spiridon, I.: Effect of cellulose reinforcement on the properties of organic acid modified starch microparticles/plasticized starch bio-composite films. *Carbohydr. Polym.* 2013. 93, P. 307–315.
8. Singh, A.P., Sharma, M., Singh, I.: A review of modeling and control during drilling of fiber reinforced plastic composites. *Compos.* 2013. Part B Eng. 47, P. 118–125.
9. Valença, S.L., Griza, S., de Oliveira, V.G., Sussuchi, E.M., de Cunha, F.G.C.: Evaluation of the mechanical behavior of epoxy composite reinforced with Kevlar plain fabric and glass/Kevlar hybrid fabric. *Compos.* 2015. Part B Eng. 70, P. 1–8.
10. Saba, N., Jawaid, M., Hakeem, K.R., et al.: Potential of bioenergy production from industrial kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) based on Malaysian perspective.

- Renew. Sustain. 2015. Energy Rev. 42, P. 446–459.
11. Galpaya, D.: Recent advances in fabrication and characterization of graphene-polymer nanocomposites. 2012. Graphene 01, P. 30–49.
  12. Kuilla, T., Bhadra, S., Yao, D., Kim, N.H., Bose, S., Lee, J.H.: Recent advances in graphene based polymer composites. Prog. Polym. 2010. Sci. 35, P. 1350–1375.
  13. Saba, N., Tahir, P., Jawaid, M.: A review on potentiality of nano filler/natural fiber filled polymer hybrid composites. 2014. Polymers (Basel) 6, P. 2247–2273.
  14. Raman, N., Sudharsan, S., Pothiraj, K.: Synthesis and structural reactivity of inorganic-organic hybrid nanocomposites—a review. J. Saudi Chem. 2012. Soc. 16, P. 339–352.
  15. Boufi, S., Kaddami, H., Dufresne, A.: Mechanical performance and transparency of nanocellulose reinforced polymer nanocomposites. Macromol. Mater. 2014. Eng. 299, P. 560–568.
  16. Karger-Kocsis, J., Mahmood, H., Pegoretti, A.: Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites. Prog. 2015. Mater Sci. 73, P. 1–43.
  17. Babaei, I., Madanipour, M., Farsi, M., Farajpoor, A.: Physical and mechanical properties of foamed HDPE/wheat straw flour/nanoclay hybrid composite. Compos. 2014. Part B Eng. 56, P. 163–170.
  18. Prasanth, R., Shubha, N., Hng, H.H., Srinivasan, M.: Effect of nano-clay on ionic conductivity and electrochemical properties of poly(vinylidene fluoride) based nanocomposite porous polymer membranes and their application as polymer electrolyte in lithium ion batteries. Eur. 2013. Polym. J. 49, P. 307–318.
  19. Zhang, Y., Tang, A., Yang, H., Ouyang, J.: Applications and interfaces of halloysite nanocomposites. 2015 Appl. Clay Sci. P. 1-4.
  20. Sedaghat, S.: Synthesis of clay-CNTs nanocomposite. J. Nanostruct. 2013. Chem. 3, P. 3–6.
  21. Pavlidou, S., Papaspyrides, C.D.: A review on polymer-layered silicate nanocomposites. Prog. Polym. 2008. Sci. 33, P. 1119–1198.



22. Uddin, F.: Studies in finishing effects of clay mineral in polymers and synthetic fibers. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013, P. 1–13.
23. Paul, D.R., Robeson, L.M.: Polymer nanotechnology: nanocomposites. 2008. *Polymer (Guildf)* 49, P. 3187–3204.
24. Zhang, Y., Tang, A., Yang, H., Ouyang, J.: Applications and interfaces of halloysite nanocomposites. 2015. *Appl. Clay Sci.* P. 4-6.
25. Nabil, F.L., Zaidon, A., Jawaid, M., Anwar, U.K.M., Bakar, E.S., Paridah, M.T., Ridzuan, S.M.A., Aizat, G.M.: Physical and morphological properties of nanoclay in low molecular weight phenol formaldehyde resin by ultrasonication. *Int. J. Adhes.* 2015. *Adhes.* 62, P. 124–129.
26. Özcan, A.S., Erdem, B., Özcan, A.: Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite. *J. Colloid Interface. Sci.* 2004. *Sci.* 280, P. 44–54.
27. Shirini, F., Mamaghani, M., Atghia, S.V.: Sulfonic acid functionalized ordered nanoporous Na<sup>+</sup>Montmorillonite (SANM) as an efficient and recyclable catalyst for the chemoselective methoxymethylation of alcohols. *J. Nanostruct. Chem.* 2012. *Chem.* 3, P. 1–5.
28. Nakato, T., Miyamoto, N.: Liquid crystalline behavior and related properties of colloidal systems of inorganic oxide nanosheets. 2009. *Materials (Basel)* 2, P. 1734–1761.
29. Srasra, E., Bergaya, F., Fripiat, J.J.: Infrared spectroscopy study of tetrahedral and octahedral substitutions in an interstratified illite-smectite clay. *Clays Clay Miner.* 1994. *F Full J. Title Clays Clay Miner.* 42, P. 237–241.
30. Du, M., Guo, B., Jia, D.: Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. *Polym. Int.* 2010. *Int.* 59, P. 574–582.
31. Liu, Z., Erhan, S.Z., Calvert, P.D.: Solid freeform fabrication of soybean oil-based composites reinforced with clay and fibers. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2004. *Soc.* 81, P. 605–610.

32. Kamble, R., Ghag, M., Gaikawad, S., Panda, B.K.: Halloysite nanotubes and applications : a review. *J. Adv. 2012. Sci. Res.* 3, P. 25–29.
33. Yunsheng, Z., Wei, S., Zongjin, L., Xiangming, Z., Eddie, Chungkong C.: Impact properties of geopolymer based extrudates incorporated with fly ash and PVA short fiber. *Constr. Build. 2008. Mater.* 22, P. 370–383.
34. Ray, S.S., Okamoto, M.: Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. 2003. Sci.* 28, P. 1539–1641.
35. Fareed, M., Stamboulis, A.: Effect of nanoclay dispersion on the properties of a commercial glass ionomer cement. 2014. *Int. J. Biomater.* 2014, P. 68-89.
36. Sandler, J.K.W., Pegel, S., Cadek, M., Gojny, F., van Es, M., Lohmar, J., Blau, W.J., Schulte, K., Windle, A.H., Shaffer, M.S.P., et al.: A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibres. 2004. *Polymer (Guildf)* 45, P. 2001–2015.
37. Baniassadi, M., Laachachi, A., Hassouna, F., Addiego, F., Muller, R., Garmestani, H., Ahzi, S., Toniazzo, V., Ruch, D.: Mechanical and thermal behavior of nanoclay based polymer nanocomposites using statistical homogenization approach. *Compos. 2011. Sci. Technol.* 71, P. 1930– 1935.
38. Pollet, E., Delcourt, C., Alexandre, M., Dubois, P.: Organic-inorganic nanohybrids obtained by sequential copolymerization of  $\epsilon$ -caprolactone and L, L-lactide from activated clay surface. *Macromol. Chem. 2004. Phys.* 205, P. 2235–2244.
39. Babaei, I., Madanipour, M., Farsi, M., Farajpoor, A.: Physical and mechanical properties of foamed HDPE/wheat straw flour/nanoclay hybrid composite. *Compos. 2014. Part B Eng.* 56, P. 163– 170.
40. Hossen, M.F., Hamdan, S., Rahman, M.R., Rahman, M.M., Liew, F.K., Lai, J.C.: Effect of fiber treatment and nanoclay on the tensile properties of jute fiber reinforced polyethylene/clay nanocomposites. 2015. *Fibers Polym.* 16, P. 479–485.
41. Park, C. I.; Park, O. O.; Lim, J. G.; Kim, H. J. *Polymer* 2001, P. 42.
42. Yalcin, B.; Cakmak, M. *Polymer* 2004. P. 45.

43. Zanetti, M.; Lomakin, S.; Camino, G. *Macromol Mater Eng* 2000. P. 279.
44. Jimenez, G.; Ogata, N.; Kawai, H.; Ogihara, T. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 1997. P. 35.
45. Ogata, N.; Kawakage, S.; Ogihara, T. *J Appl Polym Sci* 1997. P. 66.
46. Ogata, N.; Jimenez, G.; Kawai, H.; Ogihara, T. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 1997, P. 35.
47. Zanetti, M.; Lomakin, S.; Camino, G. *Macromol Mater Eng* 2000. P. 279.
48. Blumstein, A. *J Polym Sci A* 1965. P. 3.
49. Theng, B. K. G. *Formation and Properties of Clay–Polymer Complexes*; Elsevier: Amsterdam, 1979. P. 1-3.
50. Usuki, A.; Kawasumi, M.; Kojima, Y.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J Mater Res* 1993. P. 8.
51. Messersmith, P. B.; Giannelis, E. P. *Chem Mater* 1993. P. 5.
52. Wang, Z.; Pinnavaia, T. J. *Chem Mater* 1998. P. 10.
53. Akelah, A. In *Polymers and Other Advanced Materials*; Prasad, P. N.; Mark, J. E.; Ting, F. J. (Eds.); Plenum Press: New York, 1995; pp. 625–630. Akelah, A.; Moet, M. *J Mater Sci* 1996. P. 31.
54. Doh, J. G.; Cho, I. *Polym Bull* 1998. P. 41.
55. Weimer, M. W.; Chen, H.; Giannelis, E. P.; Sogah, D. Y. *J Am Chem Soc* 1999. P. 121.
56. Alexandre, M.; Dubois, P.; Sun, T.; Graces, J. M.; Jerome, R. *Polymer* 2002. P. 43.
57. Ke, Y. C.; Long, C.; Qi, Z. *J Appl Polym Sci* 1999. P. 71.
58. Sekelik, D. J.; Stepanov Enazarenko, S.; Schiraldi, D.; Hiltner, A.; Baer, E. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 1999. P. 37.
59. Matayabas, J. C., Jr; Turner, S. R.; Sublett, B. J.; Connell, G. W.; Barbee, R. B. *Int Appl WO* 1998. P. 98.
60. Takekoshi, T.; Khouri, F. F.; Campbell, J. R.; Jordan, T. C.; Dai, K. H.; US Patent 5,530,052 (General Electric Co.); June 25, 1996.

61. Tsai, T. Y. In *Polymer–Clay Nanocomposites*; Pinnavaia, T. J.; Beall, G. W. (Eds.); Wiley: Chichester, England, 2000. P. 173–189.
62. Davis, C. H.; Mathias, L. J.; Gilman, J. W.; Schiraldi, D. A.; Shields, J. R.; Trulove, P. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 2002. P. 40.
63. Imai, Y.; Nishimura, S.; Abe, E.; Tateyama, H.; Abiko, A.; Yamaguchi, A.; Aoyama, T.; Taguchi, H. *Chem Mater* 2002. P. 14.
64. Birgersson, M., Karnland, O., Nilsson, U., 2008. Freezing in saturated bentonite—a thermodynamic approach. *Phys. Chem. Earth* 33, S527–S530. Bradley, W.F., Grim, R.E. High temperature thermal effects of clay and related materials. 1951. *Am. Mineral.* 36, P. 182–201
65. Lagaly, G. Surface chemistry and catalysis. In: *The 6th Meeting of the European Clay Groups*, Seville, Spain, 1987. P. 97–115.
66. Lahav, N., Anderson, D.M. Montmorillonite-benzidine reactions in the frozen and dry states. *Clays Clay Miner.* 21, 1973. P. 137–139.
67. Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Geoffroy, N., Jacquot, E., Drits, V.A. Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: influence of layer charge and charge location. 2007. *Am. Mineral.* 92, P. 1731–1743.
68. Nagata, H., Shimoda, S., Sudo, T. On dehydration of bound water of sepiolite. 1974. *Clays Clay Miner.* 22, P. 285–293
69. Serna, C., Ahlrichs, J.L., Serratos, J.M., Folding in sepiolite crystals. *Clays Clay Miner.* 1975. P. 1–10.
70. Goktas, A.A., Misirli, Z., Baykara, T., Sintering behaviour of sepiolite. 1997. *Ceram. Int.* 23, P. 305–311.
71. Grillet, Y., Cases, J.M., Francois, M., Rouquerol, J., Poirier, J.E., Modification of the porous structure and surface area of sepiolite under vacuum thermal treatment. 1988. *Clays Clay Miner.* 36, P. 233–242.
72. Molina-Sabio, M., Caturla, F., Rodriguez-Reinoso, F., Kharitonova, G.V., Porous

- structure of a sepiolite as deduced from the adsorption of N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O. 2001. *Microporous Meso-porous Mater.* 47, P. 389–396.
73. Lee, S., Kim, Y.J., Moon, H.S., Energy-filtering transmission electron microscopy (EF-TEM) study of a modulated structure in metakaolinite, represented by a 14 angstrom modulation. 2003. *J. Am. Ceram. Soc.* 86, P. 174–176.
74. Kakali, G., Perraki, T., Tsivilis, S., Badogiannis, E., Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Appl. Clay Sci.* 20, P. 73–80
75. Grim, R.E., Kulbicki, G., *Montmorillonite: high temperature reactions and classification.* 1961. P.1-6.
76. Gahleitner, Markus; Paulik, Christian. "Polypropylene". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* 2014. Weinheim: Wiley-VCH. P. 1–44.
77. Tripathi, D. *Practical guide to polypropylene.* Shrewsbury: RAPRA Technology. 2001. P 1-7.
78. *Polypropylene Plastic Materials & Fibers by Porex.* Retrieved 2016. P. 1-3.
79. Post J E, Heaney P J. Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of palygorskite. 2008. *American Mineralogist* 93 P. 667-675
80. Chiari G, Giustetto R, Ricchiardi G. Crystal structure refinements of palygorskite and Maya Blue from molecular modeling and powder synchrotron diffraction *European Journal of Mineralogy.* 2003. No. 15. P. 21-33.
81. Oberg G. 2000. No. 1. P 1348–1349
82. Tai H., Jiang Y., Xie G., Yu J., Chen X., and Ying Z. Influence of polymerization temperature on NH<sub>3</sub> response of PANI/TiO<sub>2</sub> thin film gas sensor. *Sensors and Actuators B.* 2008. No. 129. P. 319–326.
83. Dash, M., Chiellini, F., Ottenbrite, R.M. and Chiellini, E. Chitosan-A Versatile Semi-Synthetic Polymer in Biomedical Applications. *Progress in Polymer Science.* 2011. No. 36. P. 981-1014.

84. Park M.V.D.Z., Neigh A. M., Vermeulen J. P., de la Fonteyne L.J.J., Verharen H. W., Briedé J. J., van Loveren H., de Jong W. H. The effect of particle size on the cytotoxicity, inflammation, developmental toxicity and genotoxicity of silver nanoparticles. *Biomaterials*. 2011. No. 32. P. 9810–9817.

85. ДСТ 12.0.003-74\*. ССБТ. Небезпечні і шкідливі виробничі фактори Класифікація (ГОСТ 12.0.003-74\*. ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы Классификация) Введ. в дію 01.01.1976. – М.: Видавництво стандартів, 1976.

86. ДСТУ Б А.3.2-12:2009 "ГОСТ 12.1.004-91 «Система стандартів безпеки праці. Пожежна безпека. Загальні вимоги»" наказ Міністерства регіонального розвитку та будівництва України від 23 грудня 2009 р. № 678

87. ДСТУ Б В.2.5-38:2008 “ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ «Небезпечні та шкідливі виробничі фактори. Класифікація».” наказ Міністерства регіонального розвитку та будівництва України від 27 червня 2008 р. № 269, чинний з 2009.01.01.

88. ДСТУ 2689-94. Устаткування для переробки полімерних матеріалів. Відповідає до ГОСТ 12.2.003. Чинний від 1995-07-01.

8

ДСТУ-Н Б А.3.2-1:2007. Щодо визначення небезпечних і шкідливих факторів та захисту від їх впливу при виробництві та їх використанні в процесі зведення та експлуатації. наказ Міністерства будівництва, архітектури та житлово-комунального господарства України від 5 квітня 2007 р. № 117, чинні з 1 грудня 2007 р.

90. ДСТУ 7237:2011 Система стандартів безпеки праці електробезпека. Загальні вимоги та номенклатура видів захисту. Наказ Держпоживстандарту України від 2 лютого 2011р. №37. Заміна ГОСТ 12.1.019-79.

91. ДСанПіН 3.3.6.096-2002 «Державні санітарні норми і правила при роботі з джерелами електромагнітних полів» Введ. в дію 18.12.2002. – К.: Держспоживстандарт, 2002.

92. ДСТУ 7237:2011 Система стандартів безпеки праці електробезпека. Загальні вимоги та номенклатура видів захисту. Наказ Держпоживстандарту України від 2 лютого 2011р. №37. Заміна ГОСТ 12.1.030-81.
93. ГОСТ 12.1.005-88 «Загальні санітарно-гігієнічні вимоги до повітря робочої зони». Введ. в дію 01.12.2000. – М.: Видавництво стандартів, 2000.
94. ГОСТ 12.2.032-78 «Система стандартів безпеки праці Робоче місце при виконанні робіт сидячи. Загальні ергономічні вимоги». Введ. в дію 01.01.1979. – М.: Видавництво стандартів, 1979.
95. ГОСТ 12.2.033-78 «Система стандартів безпеки праці. Робоче місце при виконанні робіт стоячи». Введ. в дію 01.01.1979. – М.: Видавництво стандартів, 1979.
96. ДСТУ ГОСТ 12.2.061:2009 Устаткування виробниче. Загальні вимоги безпеки до робочих місць.
97. ГОСТ 12.2.064-81 «Органи управління виробничим обладнанням. Загальні вимоги безпеки». Введ. в дію 11.11.1981. – М.: Видавництво стандартів, 1981.
98. ГОСТ 12.2.003-91 «Устаткування виробниче. Загальні вимоги безпеки». Введ. в дію 06.06.1991. – М.: Видавництво стандартів, 1991.
99. ГОСТ 12.2.062-81 «Система стандартів безпеки праці. Обладнання виробництва. Огородження захисні». Введ. в дію 01.07.1982. – М.: Видавництво стандартів, 1982.
100. ГОСТ 12.4.026-76 «Кольори сигнальні і знаки безпеки». Введ. в дію 01.01.1978. – М.: Видавництво стандартів, 1982.
101. ГОСТ 12.2.022-80 «Система стандартів безпеки праці. Конвеєри. Загальні вимоги безпеки». Введ. в дію 01.07.1981. – М.: Видавництво стандартів, 1981.
102. ГОСТ 12.1.018-93 «Пожежовибухобезпека статичної електрики». Введ. в дію 21.10.1993. – М.: Видавництво стандартів, 1993.
103. ДСТУ EN 563-2001 «Безпечність машин. Температури поверхонь, доступних для дотику. Ергономічні дані для встановлення граничних значень

- температури гарячих поверхонь (EN 563:1994, IDT)». Введ. в дію 01.04.2002. – К.: Держспоживстандарт, 2002.
104. НПАОП 40.1-1.21.98 «Правила безпечної експлуатації електроустановок споживачів». Введ. в дію 20.02.1998. – К.: Держспоживстандарт, 1998.
105. ГОСТ 12.1.003-83 «Система стандартів безпеки праці (ССБТ). Шум. Загальні вимоги безпеки ». Введ. в дію 01.07.1984. – М.: Видавництво стандартів, 1984
106. ГОСТ 12.1.012-90 «Вібраційна безпека». Введ. в дію 01.07.1991. – М.: Видавництво стандартів, 1991.
107. ГОСТ 12.1.044-89 «Система стандартів безпеки праці. Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения». Введ. в дію 01.01.1991. – М.: Видавництво стандартів, 1990. – 143 с.
108. ДСТУ Б В.2.7-19-95 (ГОСТ 30244-94) «Матеріали будівельні. Методи випробувань на горючість». Введ. в дію 01.01.1996. – К.: Державний комітет України у справах містобудування і архітектури, 1996. – 56 с.
109. ДСТУ 4155-2003 «Захист від пожеж. Матеріали текстильні. Метод випробування на займість (ІМО-Res. А 471 (ХІІ), NEQ)». Введ. в дію 01.01.2004. – К.: Держспоживстандарт, 2003. – 18 с.
110. Енергозбереження [Електронний ресурс] // Державна освітня установа вищої Професійної освіти – Режим доступу до ресурсу: <https://ukrbukva.net/26708-Energoberezhenie-na-predpriyatiyah-tekstil-noiy-i-legkoiy-promyshlennosti.html>



## ДОДАТОК А