

KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS

Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas

Inžinerijos katedra

Ingrida Ušinskaitė-Mockienė

**EPOKSIDINĖS DĖRVOS KOMPOZITO SU ANGLIES
NANOVAMZDELIAIS SAVYBIŲ TYRIMAS**

Gamybos inžinerijos studijų programos magistro baigiamasis darbas

Darbo vadovas:

doc. dr. Simona
Grigaliūnienė

KLAIPĖDA, 2021

SANTRAUKA

Ingrida Ušinskaitė-Mockienė. *Epoksidinės dervos kompozito su anglies nanovamzdeliais savybių tyrimas.* Gamybos inžinerijos studijų programos magistro baigiamasis darbas. Darbo vadovas: doc. dr. Simona Grigaliūnienė, Klaipėdos universitetas: Klaipėda, 2021 – 67 psl.

Magistrantūros baigiamajame darbe buvo analizuojamas dvikomponentis kompozitas, sudarytas iš bio epoksidinės dervos ir daugiasienių anglies nanovamzdelių. Lyginami bio epoksidinės dervos ir bio epoksidinės dervos su anglies nanovamzdeliais kompozitų mechaninių savybių rodikliai. Pasirinktos septynios bio epoksidinės dervos ir anglies nanovamzdelių kompozitų kombinacijos, kurios tarpusavyje skyrėsi anglies nanovamzdelių koncentracija matricoje procentais pagal masę: 0,2 %; 0,4 %; 0,6 %; 0,8 %; 2,0 %; 5,0 %; 10,0 %. Kiekvienos rūšies bandinių buvo gaminama po 3 vienetus. Laikantis standartų buvo atlikti tempimo, lenkimo ir mikrokietumo bandymai.

Pagal gautus tempimo bandymo rezultatus buvo pastebėta, kad pasirinktų kombinacijų kompozitai nepasiekia bio epoksidinės dervos be priedų rodiklių – parametrų vertės mažėjo, didėjant anglies nanovamzdelių kiekiui. Apkrovos reikšmė su 5,0 % ANV koncentracija gauta 47,0 % mažesnė, t.y. 1087,0 N, lyginant su bio dervos reikšme – 2036,0 N. Mažiausia stiprumo ribos reikšmė gauta su 5,0 % ANV koncentracija – 25,47 MPa, t.y. 35,0 % mažiau, lyginant su bio dervos reikšme – 39,45 MPa. Didžiausias pailgėjimas gautas su bio dervos bandiniais – 2,69 %. Net 2,56 karto mažesnė reikšmė gauta su 5,0 % ANV koncentracija, t.y. 1,05 %. Didėjant anglies nanovamzdelių kiekiui, didėja kompozito trapumas.

Vertinant lenkimo ir mikrokietumo bandymų rezultatus, gautos rodiklių reikšmės didėja, didėjant anglies nanovamzdelių kiekiui bio epoksidinėje dervoje. Maksimali vidutinė atlaikoma apkrova pasiekta su 0,8 % ANV koncentracija – 162,0 N. Lyginant su bio epoksidinės dervos rezultatu – 128,0 N, buvo gautas 27,0 % geresnis rezultatas. Aukščiausia stiprumo riba lenkiant – 56,98 MPa, gauta su 0,8 % ANV koncentracija. Šis rezultatas 1,5 karto didesnis už epoksidinės dervos kompozito reikšmę. Lenkimo bandymo rodikliai nepriklauso nuo susidariusių anglies nanovamzdelių aglomeracijų, o mikrokietumo rodiklių didėjimas susijęs su vietomis pagerėjusiu anglies nanovamzdelių ryšiu su epoksidiniu tinklu.

Raktažodžiai: anglies nanovamzdeliai, ANV, daugiasieniai, epoksidinė, derva, bio derva.

SUMMARY

Ingrida Ušinskaitė-Mockienė. *Investigation of the properties of epoxy resin composite with carbon nanotubes.* Master Thesis in Production Engineering study program. Supervisor: assoc. prof. Simona Grigaliūnienė. Klaipėda University: Klaipėda, 2021 – 67 p.

The master's thesis study explored and described two components composite consisting of epoxy resin and multiwalled carbon nanotubes. The mechanical properties of bio epoxy resins and bio epoxy resins with carbon nanotube composites were analysed. Different combinations of bio-based epoxy resin and carbon nanotube composites were selected, which varied in the concentration of carbon nanotubes in the matrix as a percentage by mass: 0,2 %; 0,4 %; 0,6 %; 0,8 %; 2,0 %; 5,0 %; 10,0 %. Three units of each type of sample were produced. Tensile, bending and hardness tests were conducted experimentally.

Based on the results of the tensile test, it was stated that the composites of the selected combinations do not reach the bio-based epoxy resin indicators without additives – the values of parameters decreased with increasing amount of carbon nanotubes. The load value – 1087,0 N, was 47,0 % lower with 5,0 % CNT concentration compared to the bio resin value – 2036,0 N. The lowest tensile strength value (25,47 MPa) was obtained with 5,0 % concentration of CNT, it is 35,0 % lower compared to the value of bio resin (39,45 MPa). The highest elongation was achieved with bio resin samples – 2,69 %. With a composite concentration of 5,0 % CNT, this value – 1,05 %, is 2,56 times lower. When the amount of carbon nanotubes increases, the brittleness of the composite also increases.

The experimental test results showed that bending and microhardness values increase with the amount of carbon nanotubes in the bio epoxy resin. The maximum average load value was reached with 0,8 % CNT concentration – 162,0 N. Compared to the bio epoxy resin result – 128,0 N, the result is better by 27,0 %. The highest flexural strength value – 56,98 MPa, was obtained with a 0,8 % concentration of CNT. This result is 1,5 times higher than the value of the epoxy resin composite. The values of the bending test do not depend on the agglomerations of carbon nanotubes, and the increase of microhardness values is associated with improved bonding of carbon nanotubes to the epoxy network.

Keywords: carbon nanotubes, CNT, multiwall, epoxy, resin, bio-based resin.

SANTRUMPŲ SĄRAŠAS

ANV – anglies nanovamzdelis

VANV – vienasienis anglies nanovamzdelis

DSANV – dvigubų sienelių anglies nanovamzdelis

DANV – daugiasienis anglies nanovamzdelis

DGEBA – diglicidilo eterio bisfenolis A

BPA – bisfenolis A

ECH – epichlorhidrinas

FDCA – 2,5–furandikarboksirūgštis

SENB – vieno krašto įpjovos lenkimo bandinys

K_{IC} – kritinių įtempių intensyvumo koeficientas

G_{IC} – kritinis energetinis irimo kriterijus

M-ANV – melamino–anglies nanovamzdeliai

HV1 – kietumas Vickerso skalėje, skaičius 1 – kietumo matavimo apkrova (jėgos kilogramas)

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1 lentelė. VANV ir DANV skirtumai (Iijima, 1991).....	14
2 lentelė. Cheminė struktūra ir šaltiniai (Rohani Rad et al., 2019)	18
3 lentelė. Epoksidinės dervos fizikinės ir cheminės savybės iš saugos duomenų lapų	36
4 lentelė. Epoksidinės dervos <i>SR GreenCast 160 / SD 7160</i> kietėjimo ciklai	36
5 lentelė. DANV savybės (Dabees ir kt., 2019)	37
6 lentelė. Tempimo, lenkimo ir mikrokietumo bandymų bandinių kiekis	38
7 lentelė. Pagrindiniai tempimo gniuždymo mašinos Z020 parametrai (Material testing machines)	45
8 lentelė. Pagrindiniai kietumo mašinos ZHU 250 parametrai (Product Information ZHU250)	46
9 lentelė. Variacijos koeficiento reikšmės (Olsson et al., 2007)	47
10 lentelė. Apskaičiuotos stiprumo ribos ir santykinio pailgėjimo reikšmės	49
11 lentelė. Apskaičiuotos maksimalaus lenkimo įtempio reikšmės.	54
12 lentelė. Apskaičiuotos mikrokietumo reikšmės.	56

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1 pav. Anglies hibridizacijos formos (Eatemadi et al., 2014)	11
2 pav. Anglies alotropų makroskopinės ir schematinės struktūros: (A) grafitas, (B) deimantas, (C) C60 ir (D) ANV (Truong et al., 2010)	11
3 pav. Vienasienių (a), dvigubasienių (b), daugiasienių (c) anglies nanovamzdelių schematinė struktūra (Loos, 2015)	12
4 pav. Anglies nanovamzdelių tipai: A – kreslo tipas, B – zigzago tipas, C – asimetrinis tipas (Loos, 2015)	13
5 pav. Anglies nanovamzdelių morfologinės variacijos: (a) „tuščiavidurio vamzdžio“, (b) „eglutės“ ir (c) „bambuko“ (Iijima & Ichihashi, 1993)	14
6 pav. Kompozitų armatūros geometrinių ir erdvinių charakteristikų schema: a – koncentracija, b – dydis, c – forma, d – išdėstymas, e – orientacija (Rana & Figueiro, 2016).....	19
7 pav. Nano dalelių efektyvumas pagal kraštinių santykį (McCrum et al., 2011)	20
8 pav. Tempimo bandymo rezultatai (Allaoui et al., 2002)	22
9 pav. a) 4 % ANV kompozito paviršiaus optinės mikrofotografijos; b) 1 % ANV kompozito paviršiaus optinio pralaidumo šviesos mikrofotografija (Allaoui et al., 2002).....	23
10 pav. Kintamosios ir nuolatinės srovės laidumas, priklausomai nuo ANV masės procentinės dalies 100 Hz dažniu (Allaoui et al., 2002).....	24
11 pav. Elastingumo modulio ir tempiamojo stiprumo ribos reikšmės (Singh et al., 2019).....	25
12 pav. Paviršiaus varža su grynais ir funkcionalizuotais ANV (Singh et al., 2019).....	26
13 pav. a) įtempio ir deformacijos kreivės; b) tamprumo modulis; c) stiprumo riba (Esmaili et al., 2020)	27
14 pav. a) jėgos ir poslinkio kreivės; b) kritinių įtempių intensyvumo koeficientas (<i>KIC</i>); c) kritinis energetinis irimo kriterijus (<i>GIC</i>) (Esmaili et al., 2020)	28
15 pav. a) įtempio ir deformacijos kreivės; b) Jungo modulis; c) stiprumo riba (Cha et al., 2017).....	29
16 pav. Kompozito gamybos technologija (Saha & Bal, 2017)	31
17 pav. Lenkimo bandymo rezultatai (Saha & Bal, 2017).....	32
18 pav. Kietumo bandymo rezultatai (Saha & Bal, 2017)	33
19 pav. Epoksidinė derva <i>SR GREENCAST 160</i> ir kietiklis <i>SD7160</i>	35
20 pav. Anglies nanovamzdelių milteliai ir nanovamzdelio struktūra (Dabees ir kt., 2019).....	37
21 pav. Tempimo bandymo bandinio matmenys.....	39

22 pav. Tempimo bandymo bandinių forma	40
23 pav. Tempimo bandymo bandiniai.....	40
24 pav. Tempimo bandymas.....	40
25 pav. Tempimo metu nutrūkęs bandinys	41
26 pav. Bandinio matmenys	41
27 pav. Lenkimo bandymas.....	42
28 pav. Lenkimo bandymas pasiekus 5,0 % deformaciją	42
29 pav. Vikerso indentorius.....	43
30 pav. Mikroketumo bandymas	43
31 pav. Įspaudas, gautas po mikroketumo bandymo	44
32 pav. Zwick/ Roell Z020 tempimo – gniuždymo mašina (Zwick/ Roell)	44
33 pav. Zwick/ Roell ZHU 250 kietumo mašina (Product Information ZHU250)	45
34 pav. Apkrovos – deformacijos kreivės: a) bio derva; b) bio derva + 0,8 % ANV; c) bio derva + 5,0 % ANV	48
35 pav. Stiprumo ribos priklausomybė nuo ANV kiekio.....	50
36 pav. Santykinio pailgėjimo priklausomybė nuo ANV kiekio.....	51
37 pav. Apkrovos – įlinkio kreivės: a) bio derva; b) bio derva + 0,6 % ANV; c) bio derva + 0,8 % ANV	53
38 pav. Maksimalaus lenkimo įtempio priklausomybė nuo ANV kiekio	55
39 pav. Mikroketumo pagal Vikerso metodą priklausomybė nuo ANV kiekio	57

TURINYS

TURINYS.....	8
ĮVADAS.....	9
1. KOMPOZITO SUDEDAMŲJŲ DALIŲ APŽVALGA	11
1.1. Anglies nanovamzdėliai.....	11
1.2. Vienasieniai anglies nanovamzdėliai	12
1.3. Daugiasieniai anglies nanovamzdėliai	14
1.4. Polimerai.....	15
1.5. Biologinės epoksidinės dervos.....	16
2. MOKSLINIŲ DARBŲ ANALIZĖ.....	19
2.1. Kompozicinės medžiagos, sustiprintos anglies nano dalelėmis.....	19
2.2. Kompozicinių medžiagų su anglies nanovamzdėliais tyrimų apžvalga	22
3. EPOKSIDINIŲ KOMPOZITŲ SU ANV MECHANINIŲ SAVYBIŲ TYRIMŲ METODIKA	35
3.1. Kompozito gamybai naudojamos medžiagos	35
3.2. Kompozito bandinių gamyba	37
3.3. Tyrimų metodika	39
3.3.1. Tempimo bandymas	39
3.3.2. Lenkimo bandymas	41
3.3.3. Mikrokietumo bandymas	42
3.4. Bandymų įranga	44
3.5. Gautų duomenų apdorojimas	46
4. TYRIMŲ REZULTATAI	48
4.1. Tempimo bandymo rezultatai	48
4.2. Lenkimo bandymo rezultatai	52
4.3. Mikrokietumo bandymo rezultatai	56
IŠVADOS.....	58
LITERATŪRA	60
PRIEDAI	65

IVADAS

Nanotechnologija yra mokslo ir technikos tyrimų sritis, tirianti labai mažus objektus. Nuo tada, kai nanotechnologijas pristatė Nobelio premijos laureatas Richard. P. Feynman per savo garsiąją 1959 m. paskaitą „Apačioje yra daug vietos“, nanotechnologijų srityje buvo padaryta įvairių revoliucinių pokyčių. Nano dalelės yra medžiagų klasė, apimanti daleles, kurių matmuo yra mažesnis nei 100 nm. Mokslininkai nustatė, kad dydis gali turėti įtakos fiziocheminėms medžiagos savybėms. (Khan et al., 2019)

Daugiafaziai kompozitai – pažangiosios medžiagos, kurios dėl savo unikalių savybių plačiai naudojamos šiuolaikinėse technologijose. Šios medžiagos susideda iš didelio stiprumo makroskopinių pluoštų ar nano dydžio anglies nanovamzdelių ir polimero matricos, kurios dažnai efektyviai sumažina konstrukcijos svorį. Mokslininkų grupės ištyrė, kad pridėdant keletą masės procentų anglies nanovamzdelių, padidėja kompozitų mechaninių savybių rodikliai. Šį efektą lemia didelis nanovamzdelių tamprumo modulis ir stiprumo riba, dėl kurių jie tampa daug standesni ir stipresni už metalus, tokius kaip plienas, o jų svoris yra 3–5 kartus lengvesnis. (Noroozi et al., 2021)

Manipuliuojant sandara, sudėtimi, atominio lygiu, galima kurti unikaliomis savybėmis pasižyminčias medžiagas – kompozitus. Epoksidinė medžiaga yra labiausiai paplitusi ir plačiausiai naudojama termoreaktinga derva, nes pasižymi dideliu atsparumu tempimui, dideliu standumu, išskirtiniu elektriniu našumu ir puikiu cheminiu atsparumu. Dėl didėjančių aplinkosaugos problemų biologinių epoksidinių monomerų arba oligomerų, gautų iš atsinaujinančių išteklių, kūrimas, siekiant pakeisti tradicinį epoksidą, yra viena iš intensyviai tiriamų sričių. Anglies nanovamzdeliai pasižymi išskirtinėmis mechaninėmis (stiprumo riba, tamprumu ir kietumu) bei elektrinėmis savybėmis (elektriniu laidumu), todėl jų kombinavimas su bio epoksidine matrica kuriant kompozitus, būtų svarbus aplinkosaugos ir ekonominiu atžvilgiu.

Šiame darbe daroma prielaida, kad kompozito mechaninių savybių rodikliai, kurie nustatomi tempimo, lenkimo ir mikrokietumo mechaniniais bandymais, didėja, didėjant anglies nanovamzdelių kiekiui bio epoksidinėje dervoje. Mechaninės savybės yra pagrindiniai rodikliai, pagal kuriuos sprendžiama apie kompozito kokybę ir pritaikymo sritį pramonėje.

Tyrimo objektas:

Kompozitai, sudaryti iš daugiasienių anglies nanovamzdelių ir bio epoksidinės dervos.

Tyrimo tikslas:

Įvertinti skirtingų anglies nanovamzdelių kiekių įtaką kompozicinės medžiagos “bio epoksidinė derva – anglies nanovamzdeliai” mechaninių savybių rodikliams.

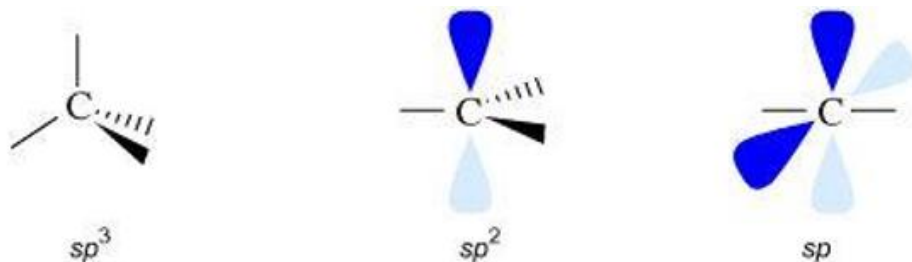
Darbo uždaviniai:

1. Atlikti literatūros bei mokslinių darbų analizę, susijusią su epoksidinės dervos ir anglies nanovamzdelių kompozitais;
2. Sudaryti mechaninių savybių tyrimų metodiką;
3. Atlikti tempimo, lenkimo ir mikrokietumo eksperimentinius tyrimus;
4. Išanalizuoti gautus tyrimų duomenis ir įvertinti anglies nanovamzdelių įtaką polimerinių kompozitų savybėms.

1. KOMPOZITO SUDEDAMŲJŲ DALIŲ APŽVALGA

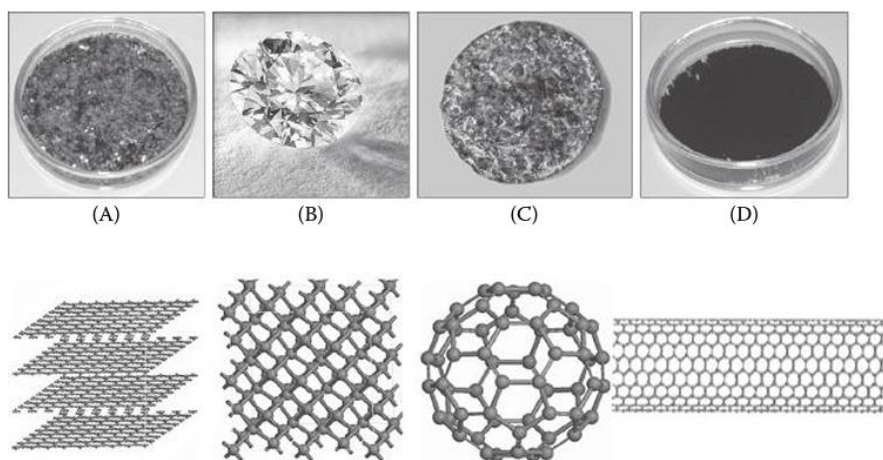
1.1. Anglies nanovamzdeliai

Anglis yra cheminis elementas, kurio atominis skaičius 6 ir kuris turi šešis elektronus, užimančius 1 s^2 , 2 s^2 ir 2 p^2 atominę orbitalę. Jis gali hibridizuotis sp , sp^2 ar sp^3 pavidalu (1 pav.). (Eatemadi et al., 2014)



1 pav. Anglies hibridizacijos formos (Eatemadi et al., 2014)

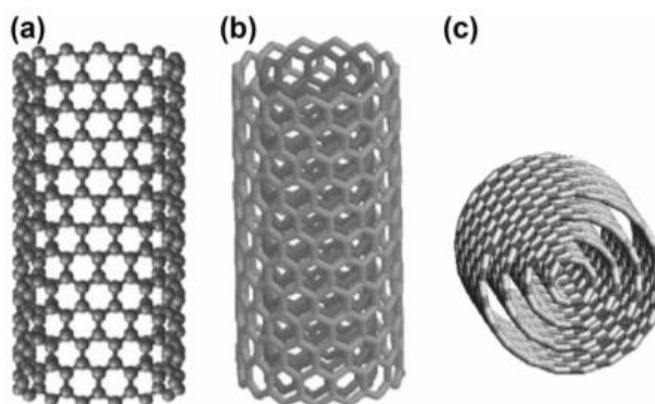
Yra žinomos natūralios anglies alotropinės atmainos: grafitas, deimantas, amorfinė anglis bei sintetinės: fulerenai (C_{60} , C_{70} ir kt.), stikliškoji anglis, karbinas ir anglies nanovamzdeliai (ANV). Šių anglies medžiagų makroskopinės būsenos labai skiriasi, atsižvelgiant į alotropinę formą ir struktūrą, kaip parodyta 2 paveiksle. Dėl struktūrinių skirtumų labai skiriasi fizikinės ir mechaninės anglies alotropų savybės.



2 pav. Anglies alotropų makroskopinės ir schematinės struktūros: (A) grafitas, (B) deimantas, (C) C_{60} ir (D) ANV (Truong et al., 2010)

Anglies nanovamzdelis – cilindro formos darinys, pagamintas iš susukto grafeno lakšto, kurio ilgis gali siekti iki kelių mm, o skersmuo – iki 200 nm. (Truong et al., 2010) Didžiąją dalį anglies nanovamzdelių fizikinių savybių lemia grafenas. Grafene anglies atomai yra tankiai organizuoti pagal įprastą sp^2 jungtį, turinčią šešiakampę schemą ir ši schema yra pagrindinė kitų sp^2 jungčių anglies medžiagų (alotropų), tokių kaip fulerenų ir anglies nanovamzdelių, struktūra. (Eatemadi et al., 2014) Sp^2 jungtimi susijungusių anglies atomų C–C ryšio ilgis yra 0,14 nm – šis ilgis mažesnis nei deimanto, todėl nanovamzdelis yra stipresnis už deimantą. (Ajayan, 1999)

Yra keli anglies nanovamzdelių tipai: nanovamzdeliai, turintys vieną šulinėlį, yra apibūdinami kaip vienasieniai anglies nanovamzdeliai (VANV), turintys du šulinėlius – dvigubų sienelių anglies nanovamzdeliai (DSANV). Tuo tarpu tie, kuriuose yra daugiau nei vienas šulinėlis – daugiasieniai anglies nanovamzdeliai (DANV), kurie tarpusavyje nutolę 0,34 nm atstumu (3 pav.) ir bendra ašimi išdėstyti aplink centrinę tuščiavidurę šerdį su van der Valso jėgomis tarp gretimų sluoksnių. (Ma & Kim, 2011)



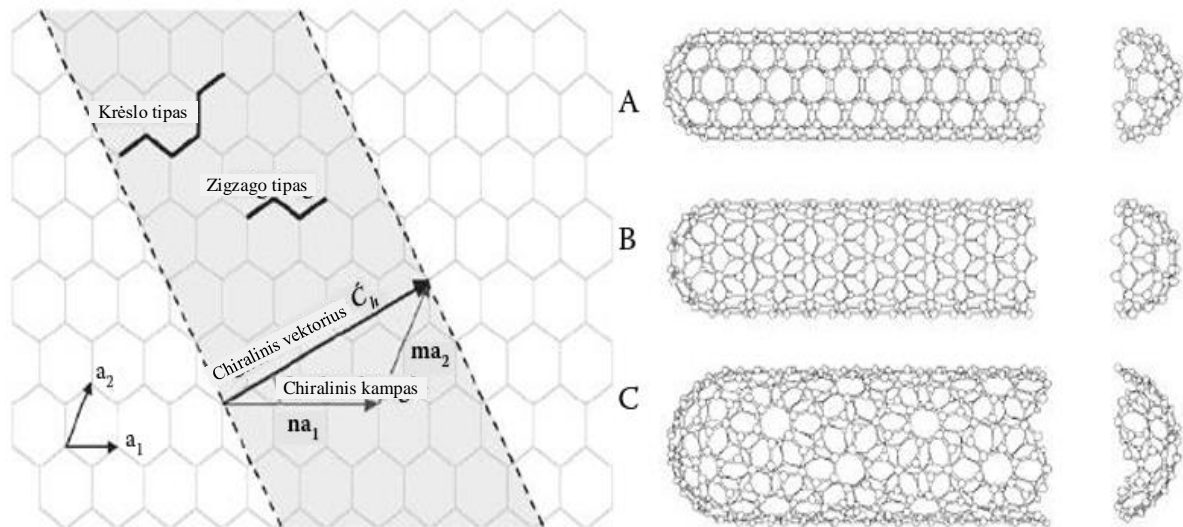
3 pav. Vienasienių (a), dvigubasienuis (b), daugiasienių (c) anglies nanovamzdelių schematinė struktūra (Loos, 2015)

1.2. Vienasieniai anglies nanovamzdeliai

Vienasienių anglies nanovamzdelių skersmuo varijuoja nuo 0,4 iki 2–3 nm, o jų ilgis paprastai yra mikrometrų diapazone. VANV gali susiburti ir sudaryti sistemas/ rinkinius (pvz., lynus). Rinkinio struktūroje VANV yra šešiakampės formos, kad sudarytų kristalų pavidalo konstrukciją. Priklausomai nuo grafeno lakšto susisukimo kampo, anglies nanovamzdelis turi tris chirales: krėslo, zigzaginio ir asimetrinio tipo (4 pav.). VANV paprastai aprašomi naudojant chralinį vektorių C_h (1):

$$C_h = na_1 + m. \quad (1)$$

Sveikieji skaičiai n ir m yra žingsnių, išilgai šešiakampės gardelės bazinių vektorių a_1 ir a_2 , skaičius. Šis žingsnių skaičius tiesiogiai veikia nanovamzdelių elektrines savybes. Naudojant šią n ir m įvardijimo schemą, nurodomi trys anglies atomų orientacijos aplink nanovamzdelių perimetrą tipai. Jei $n = m$, nanovamzdeliai yra “krėslo” tipo. Jei $m = 0$, nanovamzdeliai vadinami zigzaginiais. Priešingu atveju jie vadinami asimetriniais. Nanovamzdelių chiralumas daro didelę įtaką jų transportavimo savybėms, elektriniam ir šilumos laidumui. (Loos, 2015)



4 pav. Anglies nanovamzdelių tipai: A – krėslo tipas, B – zigzag tipo, C – asimetrinis tipas
(Loos, 2015)

Nanovamzdelį taip pat apibūdina jo skersmuo d ir chiralinis kampas θ ($0 \leq \theta \leq 30^\circ$). Chiralinis vektorius C_h nustato vamzdelio skersmenį, kurį galima apskaičiuoti (2):

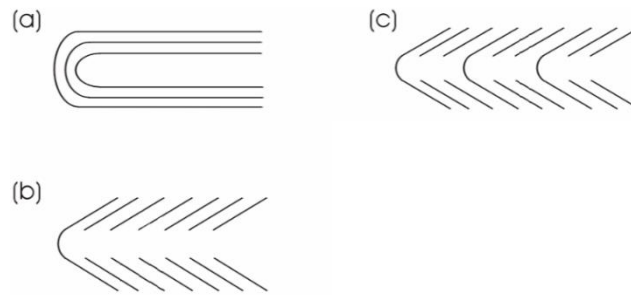
$$d = \frac{a\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi}; \quad (2)$$

čia $a = 1,42 \times \sqrt{3} \text{Å}$ – gardelės konstanta grafito lape.

VANV yra elektra laidūs arba pusiau laidūs, priklausomai nuo vamzdelio skersmens. VANV elektrinės savybės tarp metalų ir puslaidininkų periodiškai keičiasi ir laikosi bendrosios taisyklės: jei n ir m yra skaičiaus 3 kartotinis, tada vamzdelis pasižymi metaline elgsena; jei n ir m nėra skaičiaus 3 kartotinis – vamzdelis pasižymi puslaidininkiniu elgesiu. Elektrinis perdavimas geros kokybės metaliniame VANV yra balistinis, t. y. elektronai nepatiria jokio išsibarstymo per kelių mikrometrų ilgio skalę ir jokios elektromigracijos net kambario temperatūroje. Krėslo tipo anglies nanovamzdeliai visada yra „metaliniai“, tuo tarpu kitos formos nanovamzdelį gali paversti puslaidininku. (Aqel et al., 2012)

1.3. Daugiasieniai anglies nanovamzdeliai

DANV yra pagaminti iš sudėtingesnių struktūrų ir pasižymi keliomis morfologinėmis variacijomis. Tarp jų dažniausiai nurodomos „tuščiavidurio vamzdžio“ (angl. *hollow-tube*), „eglutės“ (angl. *herringbone*) ir „bambuko“ (angl. *bamboo*) formos, paėliui pavaizduotos 5 paveikslo a – c punktuose.



5 pav. Anglies nanovamzdelių morfologinės variacijos: (a) „tuščiavidurio vamzdžio“, (b) „eglutės“ ir (c) „bambuko“ (Iijima & Ichihashi, 1993)

Priklausomai nuo sluoksnių skaičiaus, vidinis DANV skersmuo gali būti nuo 0,4 nm iki kelių nanometrų, o išorinis skersmuo – nuo 2 nm iki 20–30 nm. Abu DANV galai paprastai būna uždaryti kupolo formos pusiau fulereno molekulėmis.

VANV ir DANV turi panašias savybes. Dėl daugialypio DANV pobūdžio, išorinės sienos gali ne tik apsaugoti vidinius anglies nanovamzdelius nuo cheminės sąveikos su išorinėmis medžiagomis, bet ir pasižymėti aukšto tempiamojo stiprio savybėmis, kurių nėra VANV (arba jos egzistuoja iš dalies) (1 lentelė). Jų atsparumas tempimui yra 10–100 kartų didesnis nei stipraus plieno. (Iijima & Ichihashi, 1993; Iijima, 1991)

1 lentelė. VANV ir DANV skirtumai (Iijima, 1991)

Vienasieniai anglies nanovamzdeliai	Daugiasieniai anglies nanovamzdeliai
Vienas grafeno sluoksnis	Keli grafeno sluoksniai
Sintezei reikalingas katalizatorius	Galima gaminti be katalizatoriaus
Masinė sintezė yra sudėtinga, nes reikia tinkamai kontroliuoti augimą ir atmosferos būklę	Lengva masinė sintezė
Mažas grynumas	Didelis grynumas
Funkcionavimo metu defektų tikimybė yra didesnė	Defektų tikimybė yra mažesnė, tačiau jam atsiradus vieną kartą, sunku pataisyti
Lengvas apibūdinimas ir įvertinimas	Sudėtinga struktūra
Jis gali būti lengvai susukamas ir yra lankstesnis	Nėra lengvai susukamas

Tamprumas – kita išskirtinė anglies nano vamzdelių savybė. Tamprumo modulio reikšmė siekia 1 TPa. Esant didelei jėgai bei veikiant didelėms ašinėms gniuždymo jėgoms, jis gali susilenkti, susisukti, susinarplioti, nepažeistas jis sugrįš į savo pradinę struktūrą. Tačiau nanovamzdelių elastingumas turi ribą, o esant labai fiziškai stiprioms jėgoms, laikinai gali deformuotis forma.

Tiek vienasienių, tiek daugiasienių nanovamzdelių elastingumas nustatomas pagal tamprumo modulį. Daugiasienių nanovamzdelių tamprumo modulis analizuojamas perdavimo elektronų mikroskopu. Jį naudojantys mokslininkai matuoja šiluminius virpesius abiejuose vamzdelio galuose. Dėl atominių ryšių stiprumo anglies nanovamzdeliuose jie ne tik gali atlaikyti aukštą temperatūrą, bet ir buvo įrodyta, kad yra labai geri šilumos laidininkai. Jie gali atlaikyti iki 750 °C temperatūrą, esant normaliam ir 2800 °C temperatūrą, esant vakuuminiam atmosferos slėgiui. Vamzdelių temperatūra ir išorinė aplinka gali turėti įtakos anglies nanovamzdelių šilumos laidumui. ANV šilumos laidumas yra dvigubai didesnis už deimanto, o elektrinis laidumas yra 1000 kartų didesnis už vario laidus. (Loos, 2015)

1.4. Polimerai

Daugelio šiandien pagamintų kompozitų pagrindas yra polimerų matricos. Polimeras yra makromolekulė, susidedanti iš daug besikartojančių struktūrinių vienetų.

Poliesterio derva – dažniausiai kompozituose naudojama polimerinė medžiaga. Tai yra termoreaktingas polimeras. Skysta derva transformuojasi į kietą po kietinimo reakcijos. Reikalingi priedai įdedami į dervą prieš pat kompozitų gaminimą. Esant katalizatoriui ir greitintuvui, derva pradės kietėti po kelių minučių.

Vinilo esterio dervos – turi tarpinių savybių tarp epoksidinių ir poliesterinių dervų. Kietėjimas yra panašus į poliesterio dervas. Kadangi grandinėje dervos turi daug –OH grupių, sukibimas su stiklo pluoštu yra geras.

Fenolinės dervos – jų pagrindą sudaro fenolio formaldehidas. Reakcija tarp fenolio ir formaldehido sukelia fenolio formaldehido susidarymą. Kompozitai, sudaryti iš fenolinių dervų, yra plačiai naudojami ten, kur labai svarbus atsparumas ugniai. Pagrindinė šių dervų problema yra lakių medžiagų išsiskyrimas kietėjimo metu. Priklausomai nuo fenolio–formaldehido santykio, yra dviejų tipų fenolinės dervos. Kai santykis yra mažesnis nei 1, jis vadinamas rezoliu ir didesnis nei 1, ji vadinama novolako derva. Aukštos temperatūros novolako dervos savybės yra geresnės nei rezolio dervos.

Polimidinės dervos gali būti naudojamos ilgą laiką iki 230 °C temperatūros ir trumpai iki 315 °C temperatūros. Jie ne tik atsparūs aukštai temperatūrai, bet ir pasižymi dideliu atsparumu cheminėms

medžiagoms ir tirpikliams. Tačiau šios dervos iš prigimties yra trapios, o jų kompozitai yra linkę į mikro įtrūkimus.

Termoplastikai turi didelį tvirtumą ir atsparumą pažeidimams dėl didelio lankstumo. Didžioji dalis termoplastikų naudojama gaminiams, kur nereikia aukšto mechaninio efektyvumo. Tačiau yra keletas termoplastikų, turinčių gerus mechaninių savybių rodiklius ir atsparumą aukštai temperatūrai. Kai kurios termoplastinės matricos medžiagos naudojamos kompozituose, skirtuose kambario temperatūrai, t.y. poliamidai, polipropilenas ir polietileno tereftalatas. (Rana & Figueiro, 2016)

Epoksidinė derva – polimeras, kuriame yra epoksidinių grupių. Kompozitai, kuriuose yra šių dervų vadinami termoreaktingais. Epoksidinės dervos turi geresnį lipnumą ir cheminį atsparumą nei poliesterio dervos, tačiau yra brangesnės. Epoksidinėms dervoms sukietinti yra naudojami kietikliai. Po kietėjimo, kietikliai tampa tinklo struktūros dalimi, taigi epoksidinių dervų savybes taip pat kontroliuoja kietiklių pobūdis. Pagrindinės epoksidinės dervos savybės yra didelis sukibimo stiprumas, mažas tankis ir geros mechaninės savybės. Tokios savybės kaip prastas atsparumas smūgiams, didelis vidinis įtempis ir trapumas yra keletas pagrindinių epoksidinės medžiagos trūkumų. (Jojibabu et al., 2020; Mentlik & Michal, 2018; Xiao et al., 2018)

1.5. Biologinės epoksidinės dervos

Pernelyg naudojant iškastinį kurą, taip pat padidėjus šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisijai, kurios sukelia rimtų aplinkosaugos problemų, biologinės dervos sulaukė didelio dėmesio, kadangi biopolimerinės medžiagos taip pat gali iš dalies pakeisti tradicinius naftos pagrindo plastikus. (Su et al., 2020)

Gerai žinoma, kad beveik visos komercinės epoksidinės dervos yra gaunamos iš iškastinių išteklių. Epoksidinės dervos pasižymi gerais mechaninių savybių rodikliais, cheminiu atsparumu ir formos vientisumu sudėtingomis aplinkos sąlygomis. Šios savybės yra susieto 3D tinklo rezultatas, kuris gautas cheminės reakcijos metu tarp epoksidinio monomero ir kietiklio. Naftos pagrindu pagamintas diglicidilo eterio bisfenolis A (DGEBA) sudaro apie 90 % viso pasaulio epoksidinės dervos. Šis monomeras gaunamas reaguojant bisfenoliui A (BPA) ir epichlorhidrinui (ECH) natrio hidroksido terpėje (NaOH). (Rohani Rad et al., 2019) Termoreaktyvieji epoksidai buvo susintetinti iš įvairių bio resursų. Epoksidiniai termoreaktyvūs žiedai gaunami iš biologiškai gaminamų arba bio transformuotų monomerinių fenolių. (Wan et al., 2020)

Biologinių polimerų sintezės metodai pradėti nuo skirtingų natūralių medžiagų. Biomasa – tai atsinaujinanti arba biologiškai skaidoma organinė medžiaga iš augalų, gyvūnų ir mikroorganizmų.

Tiesioginis daugumos biomasės išteklių naudojimas nėra praktiškas ir efektyvus dėl jų sudėtingos struktūros. Norint geriau panaudoti biomasę, ją reikia paversti paprastesnėmis ir naudingesnėmis molekulėmis, tai yra vadinamosiomis cheminių medžiagų platformomis, statybinėmis medžiagomis ar tarpinėmis medžiagomis. Pagrindiniai būdai, kaip atsinaujinančias žaliavas paversti biologinėmis platforminėmis cheminėmis medžiagomis, yra fermentacija ir cheminis apdorojimas. (Liu et al., 2021)

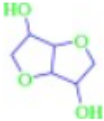
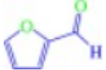
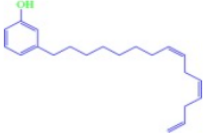

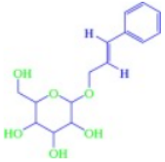
Netoksiškų ir potencialiai biologiškai skaidomų polimerų sintezei naudojami augaliniai aliejai. Šie aliejai, dažniausiai skysti produktai, yra pagaminti iš sočiųjų ir nesočiųjų riebalų rūgščių glicerolio esterų, kuriuose yra nuo 14 iki 22 anglies atomų, iki 3 dvigubų jungčių grandinėje ir kai kurių reaktyvių grupių (epoksi, hidroksilo ir kt.). Augaliniuose aliejuose esančios dvigubos jungtys ir reaktyviosios grupės gali būti lengvai chemiškai transformuojamos. Dažniausiai naudojamas aliejaus transformavimo būdas yra epoksidavimas. Gavęs epoksidinį žiedą, jis gali būti paverstas kitomis grupėmis, reaguojant su alkoholiais, dioliais, tiolais, anhidridais, prisotintomis ir nesočiosiomis rūgštimis, rūgštimis ir kt. (Rosu et al., 2021) Augalinio aliejaus ilgos alifatinio pobūdžio monomerų grandinės gali apriboti šių monomerų naudojimą polimerams, nes pasižymi žemesniais mechaninių ir šiluminių savybių rodikliais. (Demir, 2020) Augalinis aliejus, iš jų pagamintiems epoksidiniams termoreaktyvams labiau tinkamesnis kaip kietinimo priemonė. (Wan et al., 2020)

Antras pagal paplitimą gamtoje išteklius yra ligninas. Dėl prieinamumo ir pasiteisinusios platforminių cheminių medžiagų gamybos, tai yra ideali pradinė medžiaga biologinių polimerų sintezei. Lignino dariniai, kaip vanilinas ir eugenolis, buvo sėkmingai naudojami kaip alternatyva tradicinėms naftos pagrindu pagamintoms pradinėms medžiagoms. (Li et al., 2021)

Sukietėjusių epoksidinių dervų neįmanoma perdirbti dėl kovalentinio susijungimo tinkle. Vienas iš būdų išspręsti šią problemą yra grįžtamųjų kovalentinių jungčių įvedimas į kryžminį epoksidinį tinklą. Grįžtamieji kovalentiniai ryšiai gali būti grįžtamai „sulaužyti“ ir „susieti“ stimuliuojant tam tikras išorines sąlygas, tokias kaip šiluma, pH, šviesa ir katalizatoriai. (Su et al., 2020)

Bio epoksidinių dervų kietumas yra akivaizdžiai mažesnis nei komercinių DGEBA. Beveik visos termoreaktingų sistemų savybės priklauso nuo epoksidinės kietėjimo būsenos. Išanalizavus mechanines savybes paaiškėjo, kad bio epoksidinės dervos, gautos iš standžių cheminių struktūrų, tokių kaip difenolio rūgštis, kanifolijos rūgštis ir 2,5–furandikarboksirūgštis (FDCA), turi mechaninių savybių rodiklius, panašius į DGEBA. 2 lentelėje pateikiama cheminė sandara ir pagrindiniai bio epoksidinių dervų šaltiniai. (Rohani Rad et al., 2019)

2 lentelė. Cheminė struktūra ir šaltiniai (Rohani Rad et al., 2019)

Klasė	Cheminė struktūra	Šaltiniai
Izosorbido pagrindu pagamintas epoksidas		Krakmolas
Furano pagrindu pagaminta epoksidinė medžiaga		Kukurūzų burbuolės, biomasės atliekos
Fenolio ir polifenolio pagrindu pagaminta epoksidinė medžiaga		Juoda Mimosa žievė, Quebracho mediena
Lignino pagrindu pagaminti epoksidiniai dariniai		Mediena
Kanifolijos pagrindu pagamintas epoksidas		Pušų derva

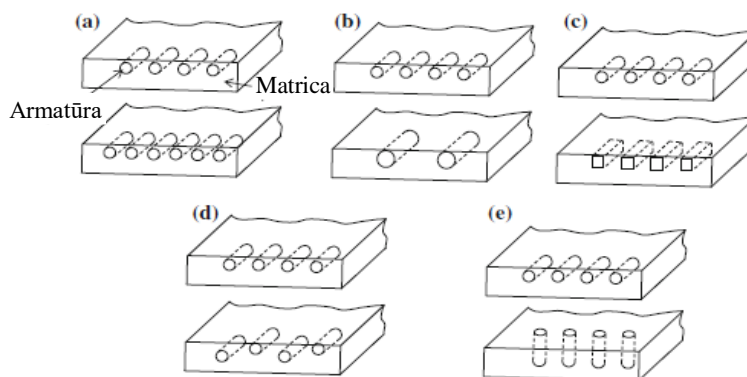
Atsižvelgiama, kad natūralių medžiagų naudojimas atitinka aplinkosaugos, sąnaudų, lengvumo reikalavimus. Jos taip pat pasižymi naudojimo pranašumais ir galimybėmis: mažu tankiu, dideliu savituoju stiprumu ir standumu, mažesnėmis gamybos sąnaudomis, mažesniu toksiškų garų kiekiu, kai jie yra kaitinami ir sudeginami pasibaigus jų eksploatavimo laikui bei prieinamumu dėl nuolatinio atsinaujinimo. Akivaizdu, kad vis dar reikia tirti ir plėsti natūralių medžiagų taikymo sritis inžinerijoje. (Boccarusso et al., 2018)

2. MOKSLINIŲ DARBŲ ANALIZĖ

Kompozitinės medžiagos yra dviejų ar daugiau medžiagų derinys. Sudėtinėje medžiagoje nenutrūkstama sudedamoji dalis vadinama armatūra, o išsiskyrusi, armatūrą supanti, sudedamoji dalis – matrica. Mokslinių darbų apžvalgoje analizuojama anglies nanovamzdelių tipo, dydžio bei koncentracijos įtaka epoksidinės dervos mechaninių savybių rodikliams.

2.1. Kompozicinės medžiagos, sustiprintos anglies nano dalelėmis

Pastaruosius kelis dešimtmečius kompozicinės medžiagos tampa vis patrauklesnės, nes pasižymi įvairiomis efektyviomis mechaninėmis savybėmis. (Shubham et al., 2020) Yra daug veiksnių, kurie kontroliuoja galutinės kompozicinės medžiagos savybes. Svarbiausias veiksnys yra sudedamųjų dalių savybės, t. y. armatūra ir matrica. Kitas svarbus veiksnys yra komponentų koncentracija, t. y. armatūros ir matricos kiekis. Be šių veiksnių, armatūros dydis, forma, orientacija ir paskirstymo pobūdis taip pat vaidina svarbų vaidmenį, kontroliuojant kompozitų savybes. Šie veiksniai schematiškai pavaizduoti 6 paveiksle. (Rana & Figueiro, 2016)



6 pav. Kompozitų armatūros geometrinė ir erdvinė charakteristikų schema: a – koncentracija, b – dydis, c – forma, d – išdėstymas, e – orientacija (Rana & Figueiro, 2016)

Apytikslės kompozitų savybes galima įvertinti naudojant mišinių taisyklę (3):

$$X_c = V_r X_r + V_m X_m; \quad (3)$$

čia X_c – kompozitų savybė;

X_r ir X_m – atitinkamai armatūros ir matricos savybės;

V_r ir V_m – armatūros ir matricos tūrio dalys.

Praktiškai labai sunku pasirinkti armatūros ir matricos kiekį pagal tūrį. Medžiagų tūris ir masė yra tarpusavyje susiję per tankį. Kai yra sudedamųjų dalių tankio vertės, galima sužinoti masę iš tūrio arba atvirkščiai, naudojant šias lygtis (4; 5):

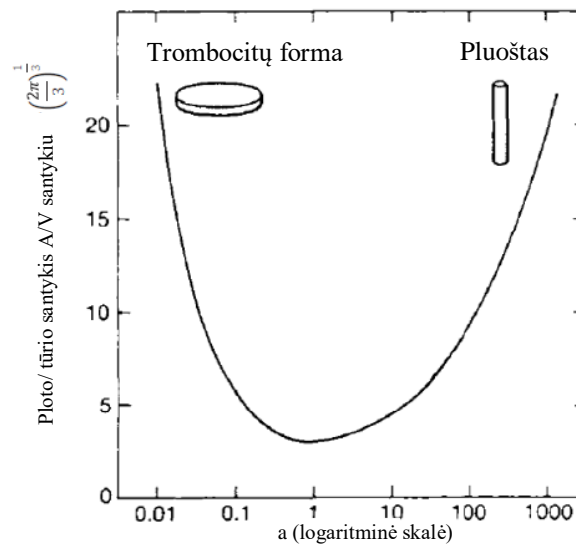
$$W_r = \frac{V_r \rho_r}{V_r \rho_r + V_m \rho_m}; \quad (4)$$

$$V_r = \frac{W_r / \rho_r}{W_r / \rho_r + W_m / \rho_m}; \quad (5)$$

čia ρ – tankis;

W – masės dalis. (Rana & Fanguero, 2016)

Ryšio stiprumas tarp nano dalelių ir epoksidinės matricos yra svarbus parametras. Nano medžiagų paviršiaus ploto (A) ir tūrio (V) santykis, t. y. A/V santykis, yra svarbus parametras apibūdinant nano dalelių efektyvumą kompozituose. Kuo aukštesnis yra A/V santykis, tuo didesnis nano medžiagų efektyvumas.



7 pav. Nano dalelių efektyvumas pagal kraštinių santykį (McCrum et al., 2011)

Iš 7 paveikslo matyti, kad norint pasiekti didesnę nano dalelių efektyvumą (t. y. pasiekti didesnę A/V vertę), nano medžiagos elementų formų santykis (a) turėtų būti ≥ 1 pluošto formos dalelėms ir ≤ 1 trombocitų formos dalelėms.

Nano dydžio dalelės, priešingai nei mikro ir stambesni intarpai, nėra streso koncentratoriai ir ši aplinkybė teigiamai veikia mechaninių nano kompozitų savybių rodiklius. Lyginant su atitinkamais polimerais, nano kompozitų skaidrumas nemažėja, nes nano dalelės neišsklaido šviesos dėl mažo dydžio. Priklausomai nuo nano dalelių tipo, įnešto į polimerines medžiagas, net ir esant mažai koncentracijai,

nano kompozitai įgyja puikių cheminių (pirmiausia katalizinių), elektrofizinių ir biomediciniųjų savybių, taip atverdami platų jų naudojimo potencialą. (Irzhak & Irzhak, 2017)

Epoksidinių polimerų platus pritaikymas inžinerijoje yra susijęs, pirma, su dideliu epoksidinių dervų apdorojamumu ir, antra, su unikaliu jų kietėjimo produkto eksploatacinių savybių deriniu. Didelis epoksidinių grupių reaktyvumas ir epoksidinių oligomerų termodinaminis maišomumas su daugeliu medžiagų leidžia naudoti įvairius kietėjimo agentus ir atlikti kietėjimo reakcijas įvairiomis technologinėmis sąlygomis. Ne maža reikšmė yra sintezės procesų ypatybėms, tokioms kaip lakiųjų produktų nebuvimas ir mažas susitraukimas. (Okabe et al., 2013)

Epoksidiniai polimerai turi dideles statinio ir smūginio stiprumo, kietumo ir atsparumo dilimui vertes. Jie pasižymi ryškiu šiluminiu stabilumu ir atsparumu šilumai. Daugelis kietų paviršių su epoksidiniais polimerais suformuoja tvirtus lipnius ryšius. Ši aplinkybė lemia jų naudojimą kaip junginius, klijus, dažų ir lakų medžiagas bei dangas. Matrica daugiausia skirta realizuoti inžinerinės medžiagos kompozito savybes. Tai užtikrina medžiagos vientisumą, vidinių įtempių perdavimą ir paskirstymą. Epoksidiniai polimerai visiškai atitinka šiuos kriterijus. (Irzhak & Irzhak, 2017)

Nano anglies dalelių įvedimas į polimero matricą padidina kompozito klampumą, todėl tai apsunkina apdorojimo procesą. Mažas klampumas reikalingas daugelyje pramoninių procesų. Gebėjimas apibūdinti ir manipuluoti sudėtinių mišinių klampą yra nepaprastai svarbus. Ilgų ir banguotų anglies nano vamzdelių įterpimas į polimerų kompozitus suteikia didesnę klampą, kadangi jie linkę įsipainioti ir trukdo polimerų grandinių mobilumui. (Pal Singha et al., 2019)

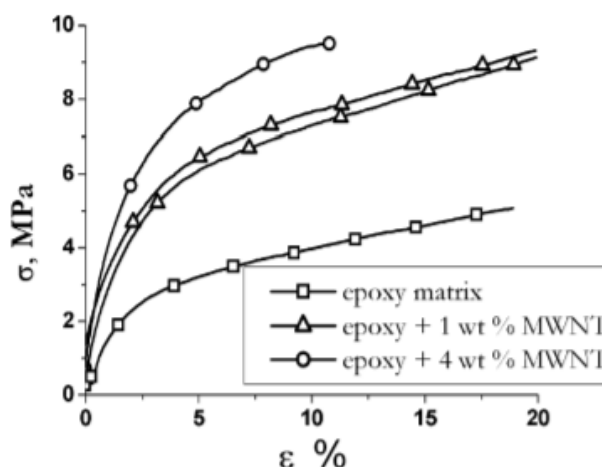
Ekperimentiniai duomenys parodė, kad gerai disperguoti anglies nanovamzdelių/ epoksidinės dervos kompozitai pasižymi daug didesniu šilumos laidumu nei blogai disperguoti. ANV dispersijai polimero matricoje palengvinti naudojami mechaniniai dispersijos metodai ir vamzdelių funkcionalizavimas. Įrodyta, kad mechaniniai dispersijos metodai, tokie kaip didelės galios ultragarsas, greitaigis kirpimas ir mechaninis rutulinis frezavimas, yra lengvi ir patogūs slopinti ANV agregaciją. Be to, paviršinio aktyvumo medžiagos, kaip disperguojančios medžiagos, taip pat gali sustiprinti ANV dispersiją. (Yu et al., 2020)

Mokslininkai, siekdami pagerinti epoksidinės matricos ir nano dalelių ryšių stiprumą ar tarp sluoksnių sukibimą, naudojo daugybę metodų, tokių kaip nano dalelių funkcionalizavimas, ultragarsas ir homogenizavimas (maišymo technika, siekiant vienodos nano medžiagos dispersijos epoksidinėje medžiagoje). Tyrėjai sugebėjo pasiekti aukštas epoksidinių nano kompozitų mechaninių, šiluminių ir elektrinių savybių reikšmes, padidindami sukibimą tarp epoksidinės matricos ir nano dalelių. (Cui et al., 2013; Kinloch et al., 2018; Spitalsky et al., 2010)

2.2. Kompozicinių medžiagų su anglies nanovamzdeliais tyrimų apžvalga

Daugiasienių anglies nanovamzdelių ir epoksidinės dervos kompozitų mechanines ir elektrines savybes tyrė mokslininkai Allaoui, Bai, Cheng, Bai (2002). Gaminant kompozitą, anglies nanovamzdelių mišinyje buvo susidarę skirtingų dydžių agregatai. Todėl buvo atlikta dviejų žingsnių procedūra: daugiasieniai anglies nanovamzdeliai buvo disperguoti metanolio mišinyje, maišant magnetiškai, kad susidariusių agregatų dydis sumažėtų iki 100 μm . Visiškai išgarinus metanolį, gauti DANV milteliai buvo dedami į epoksidinės dervos bisfenolio A/ aromatinių kietiklių mišinį. Galiausiai mišinys buvo įpurškiamas į bandinių formas po rankinio homogenizavimo. Bandinių su 4 % DANV mišinys buvo labai klampus, o homogenizavimo procesas buvo sunkus. Bandiniai buvo dedami tarp dviejų metalinių plokščių slėgimui, kad būtų sumažintas poringumas, susidarantis kietėjant. Prieš atliekant mechaninius ir elektrinius matavimus, bandinių paviršiai buvo mechaniškai nupoliruoti, taip sumažinant paviršiaus trūkumų, daugiausia dėl poringumo, įtaką.

Tempimo bandymo rezultatai pateikti 8 paveiksle.

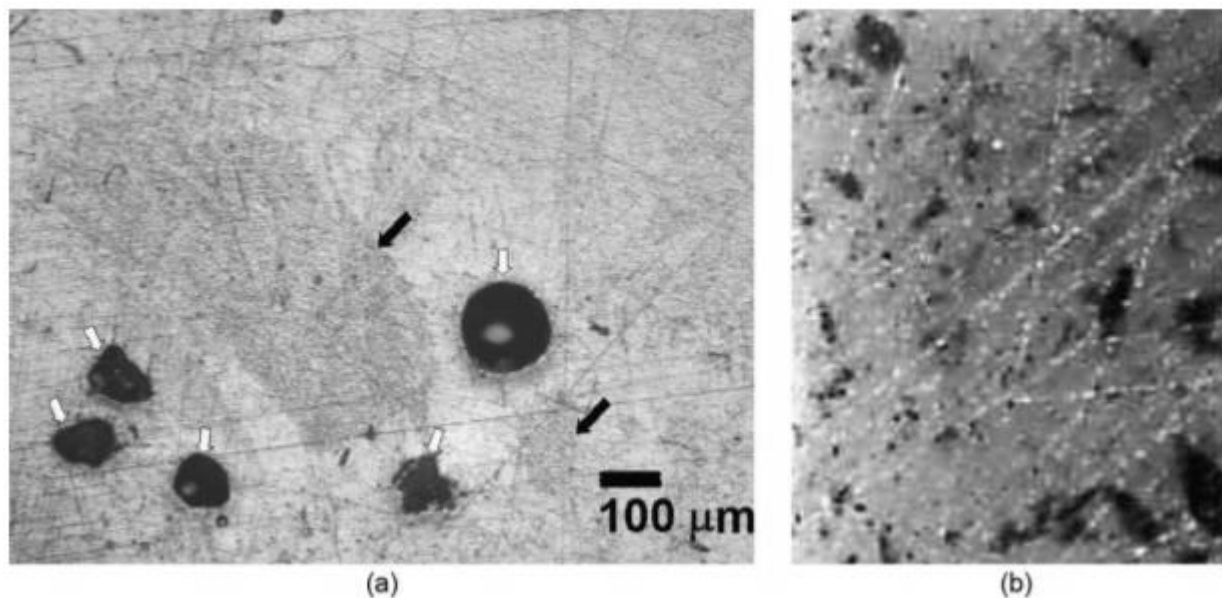


8 pav. Tempimo bandymo rezultatai (Allaoui et al., 2002)

Derva yra plastiška, tačiau didžiausias streso lygis pasiektas su nano kompozitais. Bendra tendencija yra tokia, kad streso lygis didėja, didėjant anglies nanovamzdelių kiekiui, kurie atlieka stiprinamąjį poveikį. Jungo modulis ir kompozito takumo riba padvigubėja, pridendant 1,0 % anglies nanovamzdelių ir keturis kartus padidėja, pridendant 4,0 % ANV. Be to, pateikiamos dvi 1,0 % kompozito kreivės, kurios rodo rezultatų pakartojamumą.

Stebėjimai optiniu mikroskopu parodė poringumą ir ANV agregatus (mažus 1,0 % kompozituose ir didelius 4,0 % bandiniuose). Ant poliruoto bandinio paviršiaus yra keletas zonų, kuriose susidariusi

labai didelė vietinė ANV koncentracija, kaip parodyta 9 paveiksle. Poringumas pažymėtas baltomis rodyklėmis, o labai didelės vietinės ANV koncentracijos zonos – juodomis rodyklėmis.



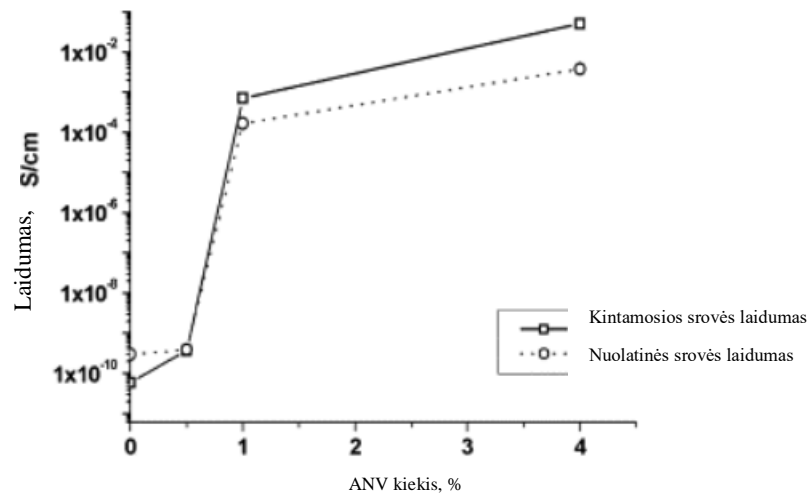
9 pav. a) 4 % ANV kompozito paviršiaus optinės mikrofotografijos; b) 1 % ANV kompozito paviršiaus optinio pralaidumo šviesos mikrofotografija (Allaoui et al., 2002)

ANV pasiskirstymas yra didesnis 1,0 % bandiniuose (9 b pav.). Tai iš dalies paaiškina, kodėl 4,0 % kompozituose įvyko priešlaikinis lūžis. Kita vertus, poringumas taip pat gali būti dar viena mažesnio ANV sustiprinimo poveikio kilmė 4,0 % bandiniuose, palyginti su 1,0 % bandiniais.

Elektrinis laidumas buvo ištirtas naudojant paprastą grandinę. Tiesioginė įtampa buvo pritaikyta tiesiai ant bandinio. Intensyvumas I per bandinio storį e ir kontaktinį plotą S buvo matuojamas naudojant pikoampermetrą. Tada nuolatinės srovės laidumas σ buvo apskaičiuotas naudojant šią formulę (6):

$$\sigma = I \cdot U \cdot e \cdot S. \quad (6)$$

DANV/ epoksidinių kompozitų nuolatinės ir kintamosios srovės laidumas nubraižomas kaip nanovamzdelių masės procentinės dalies funkcija (10 pav.).



10 pav. Kintamosios ir nuolatinės srovės laidumas, priklausomai nuo ANV masės procentinės dalies 100 Hz dažniu (Allaoui et al., 2002)

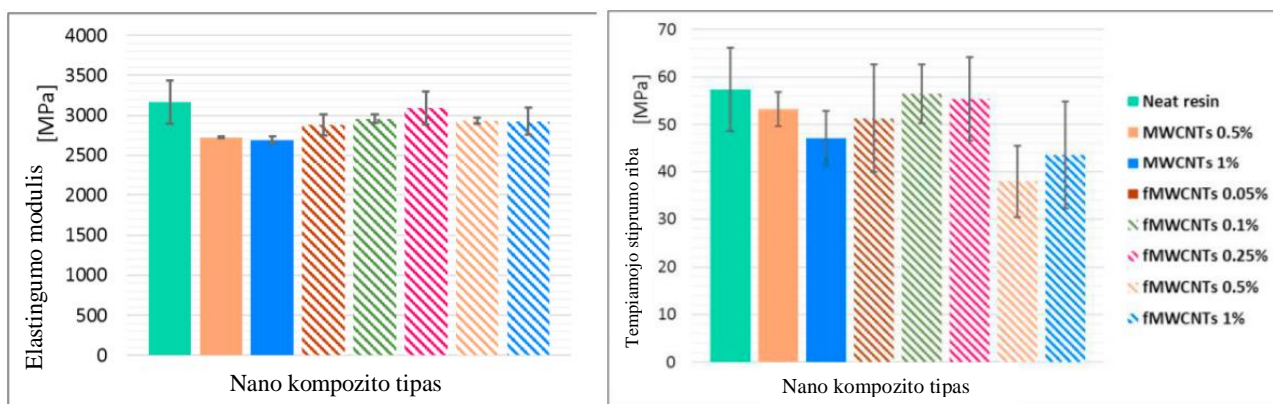
Tiriamų ANV kiekių diapazone buvo pastebėtas laidumo pokytis devyniais dydžiais, atitinkantis perkoliacijos reiškinį. Kintamosios ir nuolatinės srovės matavimai atskleidė laidumo ribos buvimą tarp 0,5 % ir 1,0 % ANV kompozitų, t.y. perkoliacijos slenkstis dėl sujungtų nanovamzdelių laidumo kelio. Didelis ANV kraštinių santykis leidžia pasiekti šią ribą su maža ANV dalimi. Laidumas buvo apskaičiuotas skirtingais dažniais (nuo 10^{-1} iki 10^6 Hz). Išryškėjo du elgesio tipai: izoliatoriai, kurių laidumas yra atvirkščiai proporcingas dažniui, ir laidininkai, kurių laidumas nepriklauso nuo dažnio. 0,5 % kompozito elgesys yra labai panašus į matricos elgesį, išskyrus tai, kad jo laidumas didesnis. Esant tokiam masės procentui, kompozitas vis tiek yra izoliatorius. 1,0 % ir 4,0 % kompozitai yra laidininkai, kurių laidumas yra atitinkamai 10^{-3} ir 6×10^{-2} S/cm. Į matricą pakanka pridėti 1,0 % ANV, kad kompozitas būtų tinkamas reikmėms, kurioms reikalinga elektrostatinė iškrova. Atlikus elektrinių savybių matavimus, laidumo riba pasiekta su 1,0 % ANV kompozitu. Dedant 4,0 % ANV, laidumas pagerėjo tik pagal dydį, palyginti su 1,0 % bandiniais. Tas pats reiškinys pastebėtas ir su mechaninėmis savybėmis, kuris vadinamas "prisotinimo efektu". Šio tyrimo rezultatai rodo, kad nebūtų naudinga naudoti dideles ANV koncentracijas, norint pagerinti kompozitų mechaninių savybių rodiklius, jei jie yra pasiskirstę atsitiktinai. Viršutinę ribą reguliuoja ANV pasiskirstymas ir morfologija (formų santykis). Kuo didesnis ANV suljginimo laipsnis, tuo didesnė ši vertė. Apatinę ANV koncentracijos ribą galima lengvai nustatyti matuojant laidumą. Šios dvi ribinės vertės apima visą mechaninių ir elektrinių savybių susitiprinimo ir pagerinimo sritį.

Šiuo tyrimu mokslininkai siekė parodyti vidinį ANV potencialą. Nedidelis kiekis gali žymiai pakeisti minkštos polimero matricos mechaninį ir elektrinį elgesį. Išskirtinės mechaninės savybės, didelis kraštinių santykis ir geras DANV laidumas buvo naudojami pagerinti epoksidinės matricos nano

kompozitų veikimą. 1,0 % ir 4,0 % ANV pridėjimas į epoksidinę matricą daro nepaprastą poveikį mechaninėms savybėms. Jungo modulis ir takumo riba su 1,0 % kompozitais padidėjo atitinkamai 100 % ir 200 %, palyginti su gryna matrica. Nelaidžiai matricai ANV suteikia laidumą. Dėl perkoliacijos reiškinio laidumas padidėjo devyniais dydžiais su 0–4,0 % ANV kompozitais. Apskaičiuota, kad kritinė riba yra nuo 0,5 % iki 1,0 % ANV. Anglies nanovamzdelių nevienalytiškumas gali turėti mažiau įtakos kompozitų elektrinėms savybėms. Šio tyrimo rezultatai rodo, kad nėra naudinga naudoti dideles ANV koncentracijas, jei jie yra pasiskirstę atsitiktinai.

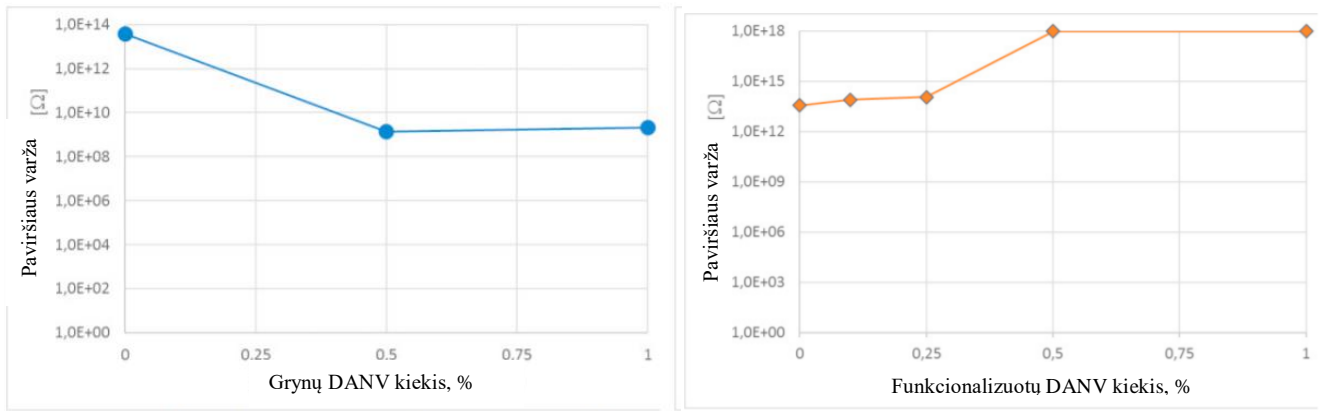
Mokslininkų grupė iš Portugalijos atliko tempimo ir nuolatinės elektros varžos bandymus su bio dervos ir grynų bei funkcionalizuotų daugiasienių anglies nanovamzdelių bandiniais. Nano kompozitų nuolatinė elektros varža buvo atlikta naudojant įrenginį, sudarytą iš „Keithley 6517B“ elektrometro ir „Keithley 8009“ bandymo įrenginio, kuris suteikia galimybę išbandyti pagamintus bandinius pagal ASTM D257 standartą.

Buvo pagaminti kompozitai su 0,5 % ir 1,0 % koncentracijos ANV ir kompozitai, kurių masės dalį sudarė 0,05 %; 0,1 %; 0,25 %; 0,5 % ir 1,0 % funkcionalizuotų ANV. Tyrimai buvo atlikti su penkiais bandiniais pagal kiekvieną nano kompozito tipologiją.



11 pav. Elastingumo modulio ir tempiamojo stiprumo ribos reikšmės (Singh et al., 2019)

Bio dervos, kuri naudota kaip etalonas, tempimo savybių reikšmės buvo tokios, kokios nurodytos gamintojo techniniuose duomenų lapuose. Kai į dervos matricą buvo įvesti gryni ANV, pastebėtas ir elastingumo modulio, ir tempiamojo stiprumo ribos sumažėjimas (11 pav.). Funkcionalizuotų ANV su 0,1 ir 0,25 masės procentais įvedimas į tą pačią biologinės dervos matricą lemia abiejų mechaninių savybių verčių padidėjimą, vėliau jos vėl pradeda mažėti. Su 0,25 % funkcionalizuotų ANV užpildytų dervų, tiek elastingumo modulis, tiek tempiamojo stiprumo riba pasiekia bio dervos pavyzdžių dydį.

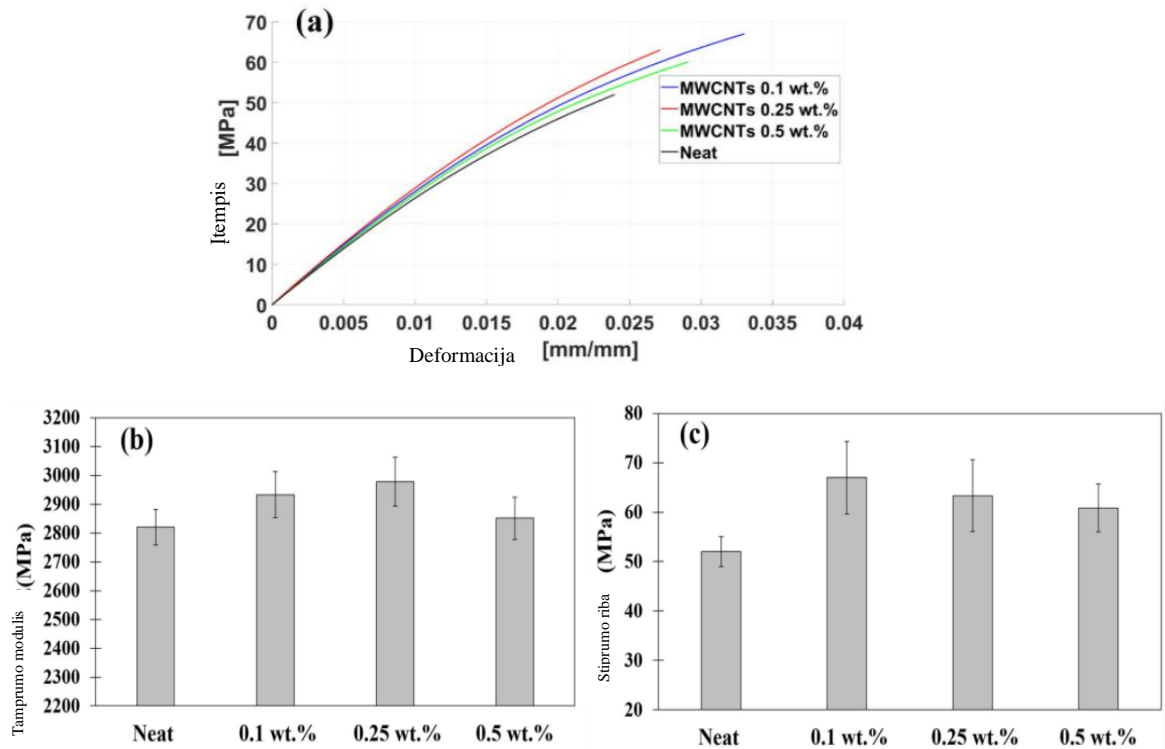


12 pav. Paviršiaus varža su grynais ir funkcionalizuotais ANV (Singh et al., 2019)

Nuolatinės srovės elektrinis paviršiaus atsparumo sumažėjimas pastebimas padidėjus nanovamzdelių koncentracijai, palyginti su epoksidine derva. Padidėjus funkcionalizuotų nanovamzdelių turiniui, elektrinio paviršiaus atsparumas padidėja (12 pav.).

Pridedant gryną nanovamzdelių į biologinę dervą, sumažėja mechaninių savybių rodikliai, tačiau labai padidėja elektrinis laidumas (sumažėja paviršiaus atsparumas). Nano kompozitų su funkcionalizuotais ANV mechaninių savybių vertės didesnės: mechaninių savybių ir elektrinio paviršiaus atsparumo išlaikymas buvo gautas, kai masės dalis buvo 0,25 %. Nepaisant to, esant didesniai funkcionalizuotų ANV kiekiui, pastebėtas tolesnis mechaninių savybių verčių sumažėjimas ir elektrinio paviršiaus atsparumo padidėjimas. (Singh et al., 2019)

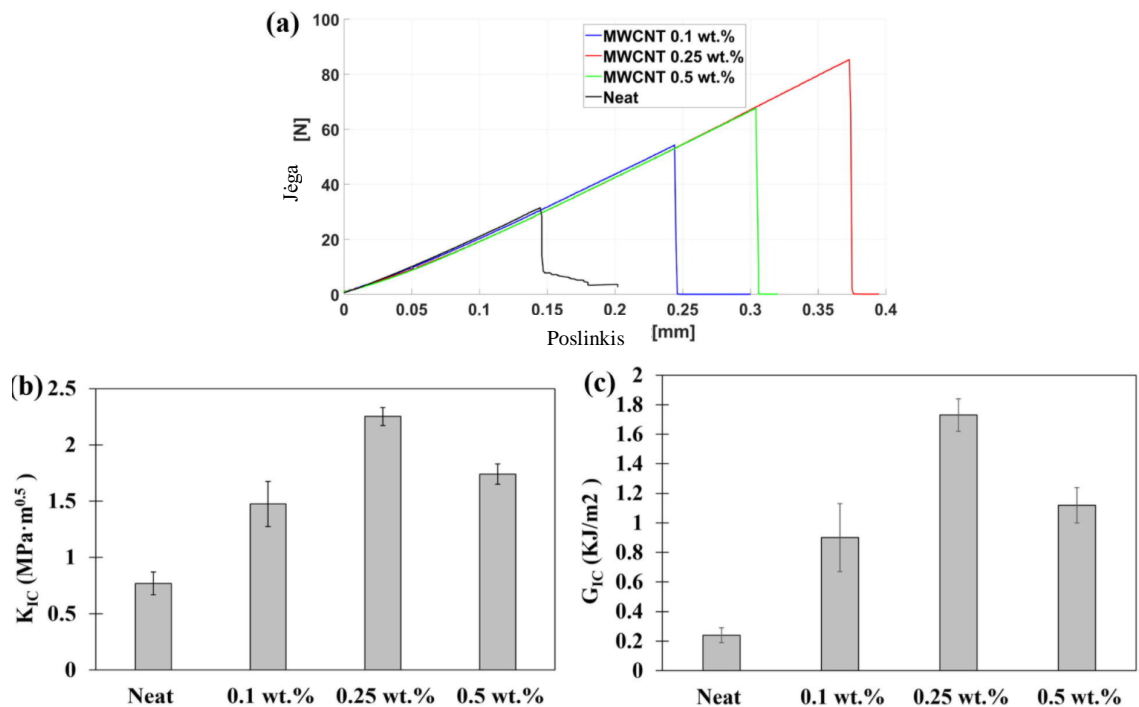
Šiame tyrime mokslininkas Esmaeili su kolegomis (2020) bandė išsiaiškinti skirtingų DANV masės koncentracijų įtaką epoksidinių medžiagų mechaninėms savybėms. Buvo atlikti tempimo ir trijų taškų lenkimo su I irimo forma bandymai, norint iširti vamzdelių pridėjimo poveikį Jungo moduliui, stiprumo ribai, kritinių įtempimų intensyvumo koeficientui (K_{IC}) ir kritiniam energijos išsiskyrimo greičiui (G_{IC}). Buvo naudojami trys skirtingi ANV kiekiai: 0,1 %, 0,25 % ir 0,5 %. Nano kompozitai stačiakampių plokščių pavidalu buvo paruošti keliais etapais, atliekant mechaninę dispersiją, degazavimą, kietinimą ir apdirbimą. Šuns kaulo formos ir vieno krašto įpjovos lenkimo (SENB) bandiniai buvo išpjauti iš sukietėjusios plokštės, laikantis atitinkamai ASTM D638 ir ASTM D5045 standartų rekomendacijų. Norint gauti patikimus ir pakartojamus rezultatus, buvo paruošti šeši tempimo bandiniai ir penki SENB bandiniai su įpjovomis.



13 pav. a) įtempio ir deformacijos kreivės; b) tamprumo modulis; c) stiprumo riba (Esmaeili et al., 2020)

13 a paveiksle pateiktos tipinės tempimo bandymo įtempio ir deformacijos kreivės. 13 b paveiksle parodyta, kad prie epoksido pridėjus 0,1 % ir 0,25 % DANV, šiek tiek padidėjo tamprumo modulio vertės, palyginti su epoksidu be priedų, bet kompozito su 0,5 % DANV – sumažėjo. Didžiausia tamprumo reikšmė pasiekta esant 0,25 % ANV epoksidinėje derivoje, konkrečiai – 5,4 %. Tai galima paaiškinti tinkamu ANV pasiskirstymu šiuose kiekiuose – vyksta efektyvus šlyties apkrovos perkėlimas tarp ANV ir matricos, taip padidinant tamprumą. Agregatų buvimas lemia tamprumo sumažėjimą, esant 0,5 % DANV, dėl silpnos sąveikos tarp aglomeruotų ANV ir epoksidinės matricos jungčių, susijusių su prastu epoksido ir aglomeruotų ANV drėkinamumu.

Stiprumo ribos pagerėjimas (padidėjimas 28 %) pasiekiamas su 0,1 % ANV, kuris mažėja, didėjant DANV apkrovai (13 c pav.). Ši prieštaringa tendencija, palyginti su tamprumu, gali būti siejama su silpnu sąsajų susijungimu šalia susidariusių ANV agregatų. Kai kurie ANV krūvio metu išsoka iš matricos, paliekant mažas skylutes matricoje, ypač šalia susidariusių agregatų. Padidėjęs ANV kiekis lemia didesnį mišinio klampumą ir didesnių agregatų susidarymą, tokiu būdu neleidžiant tinkamai jungtis tarp paviršių ir trukdant pašalinti mažus burbuliukus, o tai lemia stiprumo ribos sumažėjimą. Susidarę aglomeratai veikia tempimo bandymo metu kaip streso koncentratoriai arba įtrūkimų branduolių sritis.



14 pav. a) jėgos ir poslinkio kreivės; b) kritinių įtempių intensyvumo koeficientas (K_{IC}); c) kritinis energetinis irimo kriterijus (G_{IC}) (Esmaeili et al., 2020)

14 a paveiksle parodytos epoksidinio ir nano kompozitų jėgos ir poslinkio kreivės. Atitinkamai 14 b ir c paveiksluose parodytas žymus K_{IC} ir G_{IC} pagerėjimas, pridant 0,1 % ir 0,25 % ANV į epoksidą, o reikšmių sumažėjimas matomas su 0,5 % DANV kompozitu. K_{IC} ir G_{IC} reikšmių sumažėjimas su didesnėmis ANV apkrovoms gali būti siejamas su agregatų buvimu, kurie susilpnina sąsają tarp ANV ir matricos. Didžiausios K_{IC} (2,25) ir G_{IC} (1,73 KJ/ m²) reikšmės gautos su 0,25 % ANV kompozitu.

Aglomeruoti ANV veikia skirtingai, priklausomai nuo bandymo konfigūracijos. Jie gali padidinti (lenkimo bandymas su SENB bandiniais) arba sumažinti (tempimo bandymas su šuns kaulo formos bandiniais) mechaninių savybių rodiklius. Anglies nanovamzdeliai buvo išsklaidyti vienodai, bet aglomeratų kiekis didėjo, didinant ANV kiekį. Mišinio klampumas didesnis, esant didesnei ANV apkrovai, tai trukdo pašalinti likusius oro burbuliukus iš DANV/ epoksido mišinio.

Atsižvelgus į šiame tyrime naudotą medžiagą ir gamybos parametrus, su 0,25 % ANV apkrova pasiekti geresni mechaninių savybių rodikliai, vertinant tempimo ir trijų taškų lenkimo bandymų rezultatus.

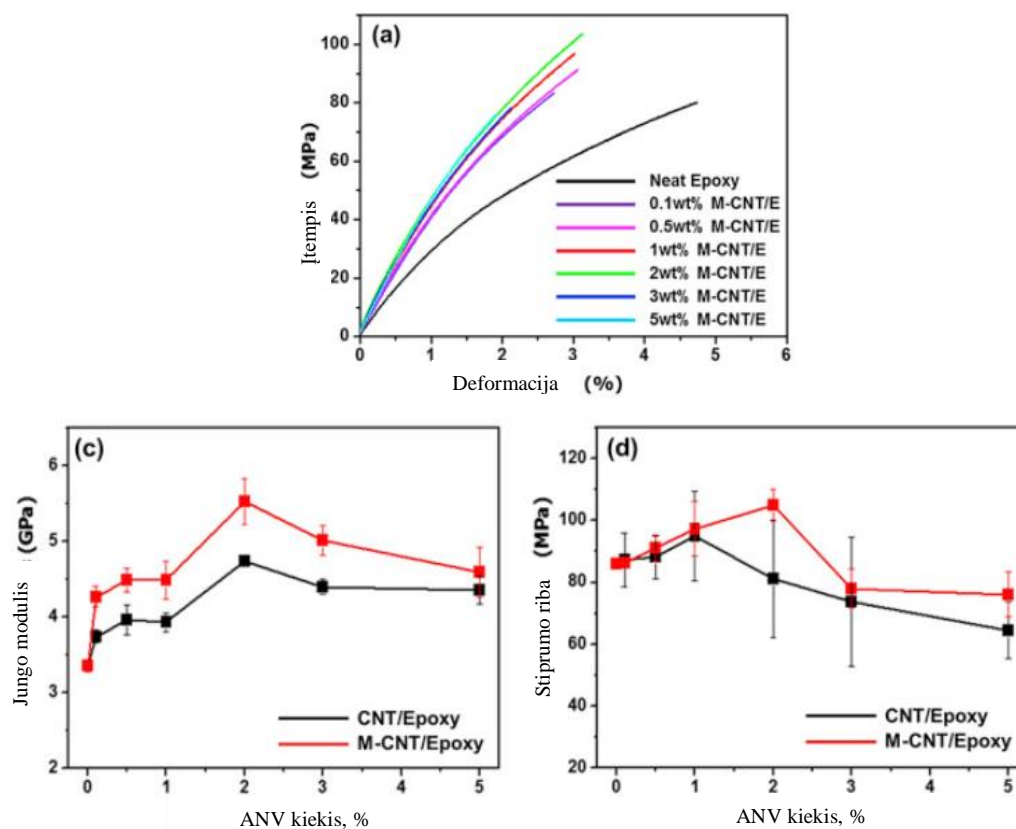
Mokslininkas Cha su kolegomis (2017) atliko tyrimą kaip pagerinti epoksidinių nanokompozitų, sustiprintų nekovalentiškai funkcionalizuotų anglies nanovamzdelių, tempiamąsias savybes, naudojant melaminą. Norint su anglies nanovamzdeliais efektyviai pagerinti mechaninių epoksidinių kompozitų savybių rodiklius, reikia išspręsti du pagrindinius klausimus: pasirinkti tinkamą atskirų anglies

nanovamzdelių dispersiją ir sąsajų sujungimą su epoksidine matrica. Tai galima padaryti, naudojant funkcionalizuotus anglies nanovamzdelius.

ANV funkcionalizavimo būdai: kovalentinė funkcionalizacija ir nekovalentinė funkcionalizacija. Kovalentinė funkcionalizacija yra anglies nanovamzdelių oksidavimas rūgštyje, prijungiant karboksilo arba hidroksilo grupes prie ANV galinių dangtelių ar defektų vietų. Tiesioginiu cheminiu sujungimu pagerinama nanovamzdelių ir polimerų matricių sąveika. Nekovalentinė funkcionalizacija yra alternatyvus ANV sienelės modifikavimo metodas. Šiam metodui būdinga delokalizuoatų π -ryšių sąveika ANV sienose dėl sp^2 hibridizacijos su π -jungtimis ir funkcinių molekulių šešiakampė žiedo struktūra. Nekovalentinis funkcionalizavimas nesugriauna ANV šoninių sienų ir neturi įtakos galutinei medžiagos struktūrai ir savybėms.

ANV funkcionavimui pritaikytas rutulinis frezavimo procesas, o M–ANV (melamino–anglies nanovamzdelių) ir epoksidinių dervų maišymui naudotas planetinis išcentrinis maišytuvas. Anglies nanovamzdelių paviršiai buvo chemiškai modifikuoti π - π sąveika tarp ANV ir melamino, siekiant užkirsti kelią aglomeracijai ir pasiekti aukštą sąsają tarp paviršių.

Buvo atliktas epoksidinių, ANV/ epoksidinių ir M–ANV/ epoksidinių nano kompozitų tempimo bandymas, kurio rezultatai pateikti 15 paveiksle.



15 pav. a) įtempio ir deformacijos kreivės; b) Jungo modulis; c) stiprumo riba (Cha et al., 2017)

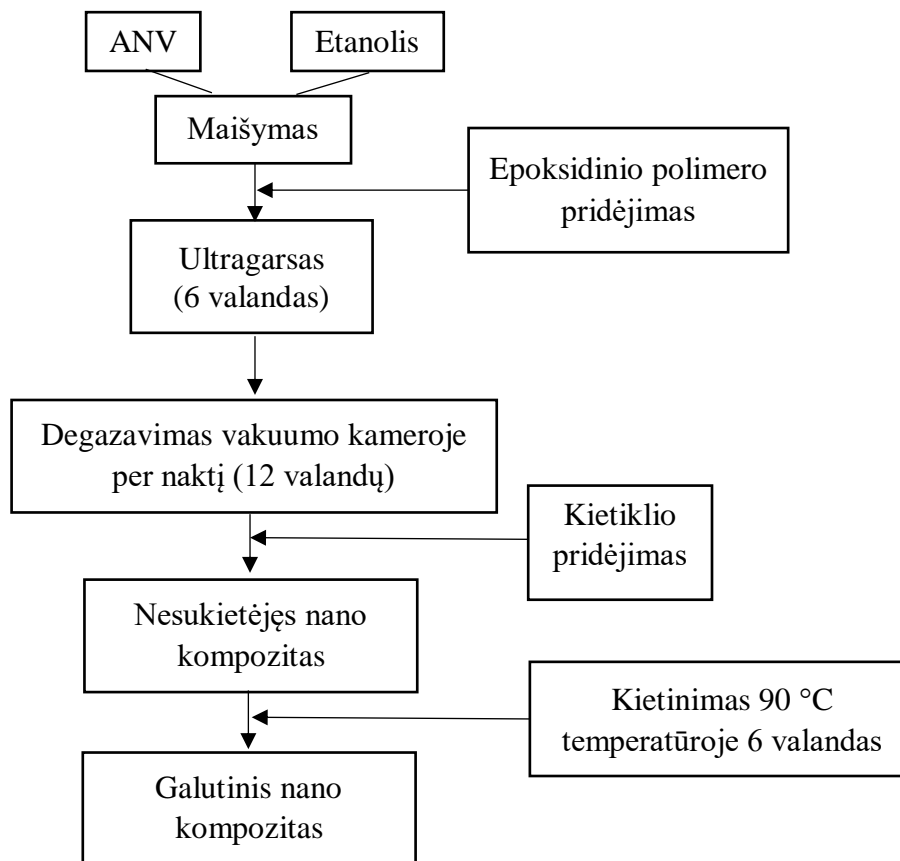
Palyginus su epoksidine derva, visų M–ANV nano kompozitų Jungo modulio ir stiprumo ribos reikšmės padidėjo. 2,0 % M–ANV/ epoksidinio nano kompozito Jungo modulio (5,53 GPa) ir stiprumo ribos (105,01 MPa) reikšmės buvo didžiausios. Epoksidinės dervos Jungo modulis ir stiprumo riba buvo atitinkamai 3,35 GPa ir 86,04 MPa. Matuojant 2,0 % ANV/ epoksidinį nano kompozitą, šiek tiek padidėjo Jungo modulis – 41,0 % (4,74 GPa), bet 5,0 % sumažėjo (81,16 MPa) atsparumas tempimui. Šie rezultatai rodo, kad ANV funkcionalizavimas gali sustiprinti epoksidinius kompozitus, pagerinant dispersiją ir sustiprinant sąveiką tarp nano dalelių ir epoksidų. Melaminas sąveikauja su ANV per π - π sąveiką ir slopina dalelių aglomeraciją.

Sumažėjus M–ANV kiekiui iki 0,1 %, 0,5 % ir 1,0 %, stiprinamasis poveikis buvo ne toks ryškus, lyginant su 2,0 % M–ANV/ epoksidiniu nano kompozitu. 0,1 % M–ANV/ epoksidinių nano kompozitų Jungo modulis padidėjo tik 26,0 % (4,27 GPa), o tos pačios sudėties stiprumo riba padidėjo nežymiai (86,38 MPa). 0,5 % nano kompozito Jungo modulis padidėjo tik 34,0 % iki 4,49 GPa, o stiprumo riba padidėjo tik 5,0 % iki 97,06 MPa. 3,0 % ir 5,0 % M–ANV/ epoksidinio nano kompozito modulis ir stiprumas sumažėjo dėl ANV aglomeracijos epoksidinėje matricoje.

Teoriniame modelyje didėjant nano dalelių kiekiui, modulis proporcingai didėja. Padidėjus M–ANV kiekiui epoksidinėje medžiagoje, nevienoda ANV dispersija apriboja epoksidinių grandinių mobilumą, taip apribodama kompozito tempimo savybes. Todėl, nors ANV buvo funkcionalizuoti, esant didesnei M–ANV apkrovai, anglies nanovamzdeliai galėjo aglomeruotis.

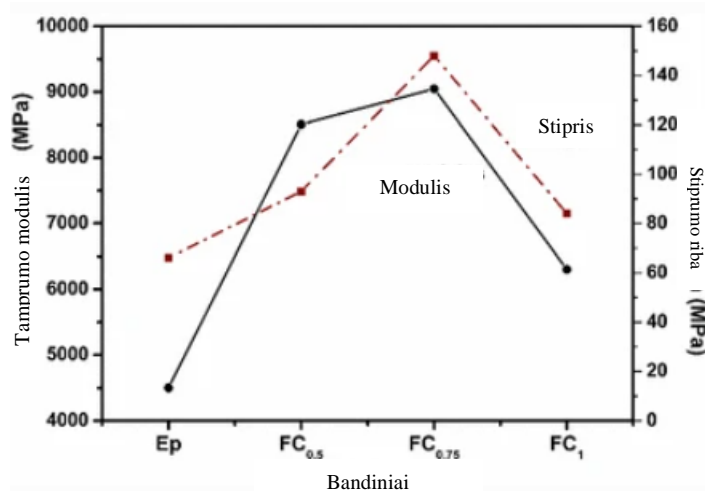
Šis tyrimas parodė epoksidinių nano kompozitų, užpildytų nekovalentiškai funkcionalizuotais anglies nanovamzdeliais, atsparumą tempimui naudojant melaminą. Reikšmingiausi Jungo modulio (64,0 %), stiprumo ribos (22,0 %) patobulinimai buvo pasiekti naudojant M–ANV tam tikromis apdorojimo sąlygomis. Šiuos reikšmingus mechaninių savybių patobulinimus lemia efektyvi M–ANV dispersija epoksidinėje matricoje, taip pat sustiprėja melamino ir epoksidinės dervos sąveika.

Mokslininkai Saha ir Bal (2017) tyrė epoksidinius kompozitus, kuriems buvo panaudoti funkcionalizuoti daugiasieniai anglies nanovamzdeliai su karboksirūgšties grupe (-COOH). Kompozitai buvo susintetinti naudojant tris skirtingus anglies nano vamzdelių kiekius: 0,5 %; 0,75 % ir 1,0 %. 16 paveiksle schematiškai pateikta nano kompozito gamybos technologija.



16 pav. Kompozito gamybos technologija (Saha & Bal, 2017)

Lenkimo bandymas buvo atliktas pagal ASTM D790–02 standartą “Standartiniai nesutvirtintų ir sutvirtintų plastikų ir elektrinių izoliacinių medžiagų lankstumo savybių bandymai” universalia bandymo mašina (Instron 5967). Atliktas trijų taškų lenkimas, apkrova 2,0 mm/ min. Tarpas tarp dviejų atramų, bandinio plotis ir storis buvo atitinkamai 60,0 mm, 12,5 mm ir 5 mm. Rezultatams atkurti kiekvienoje grupėje buvo ištirti penki bandiniai. Visų kompozitų kietumas buvo matuojamas naudojant mikrokietumo testerį. Matavimas buvo atliktas naudojant Vikerso kietumo bandymo metodą, kuris yra skirtas bandomosios medžiagos išpaudimui deimantiniu indentoriumi. Taikant šį metodą, kietumas apskaičiuojamas matuojant taikomą apkrovą ir vidutinį įpjovos įstrižainės ilgį. Iš viso buvo išmatuota po 10 taškų kiekviename bandinyje, siekiant gauti vidutinius rodmenis.



17 pav. Lenkimo bandymo rezultatai (Saha & Bal, 2017)

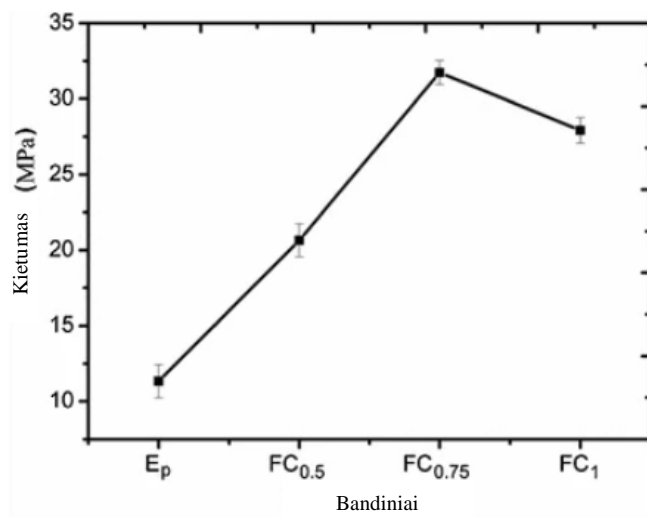
17 paveiksle parodytos epoksidinių ir funkcionalizuotų DANV/ epoksidinių kompozitų lenkimo savybės. Pridedant bet kokio tipo nano dalelių, matricos medžiagos tamprumas ir stiprumas didėja tol, kol užtikrinamas impregnavimas matrica ir pakankamas sukibimas. Nagrinėjamu atveju, epoksidui, turinčiam 0,5 % ir 0,75 % DANV, t.y. FC_{0.5} ir FC_{0.75}, pastebimas atitinkamai 89,0 % ir 101,0 % modulio padidėjimas, palyginti su epoksidu, kurio modulis – 4501 MPa. Tuo tarpu, su 1,0 % ANV kompozitu, (FC₁) pastebėtas santykinai mažesnis (40,0 %) modulio pagerėjimas. Modulio padidėjimą lemia gera daugiasienių anglies nanovamzdelių dispersija ir funkcinių grupių, esančių vamzdelių paviršiuje, susiejimas su polimeru, kurios riboja polimerinių grandinių mobilumą. Karboksirūgšties grupė -COOH veikia kaip nukleofilas, kuris reaguodamas su epoksidiniu polimeru atidaro epoksidinius žiedus ir anhidridus, palengvindamas vamzdelių ir polimero sąveiką. Tai suteikia aukštą sukibimo laipsnį, kuris gali būti pagrindinė priežastis, lemianti puikius kompozitų fizinių savybių rodiklius. Stiprumo vertės išsidėstė tokia tvarka: FC₁ < FC_{0.5} < FC_{0.75}, atitinkamai 84 MPa, 93 MPa ir 148 MPa, lyginant su epoksidu, kurio stiprumas – 66 MPa. Stiprumo sumažėjimas, esant didesnei apkrovai, gali būti siejamas su netinkama vamzdelių dispersija, taip pat atsiradusiomis tuštumomis ir agreguotų DANV fazių buvimu bandinyje.

Visų kompozitų kietumas tiriamas naudojant mikrokietumo testerį. Kietumo vertė apskaičiuojama, taikant Vikerso kietumo (HV) metodą (7):

$$HV = \frac{1,854 \cdot F}{D}; \quad (7)$$

čia F – apkrova, jėgos kilogramas;

D – dviejų įstrižainių, d_1 ir d_2 , aritmetinis vidurkis (apytiksliai), mm.



18 pav. Kietumo bandymo rezultatai (Saha & Bal, 2017)

18 paveiksle pateiktos kietumo bandymo reikšmės. Gauta epoksidinės matricos kietumo vertė – 12 MPa. Į epoksidinę dervą pridėjus funkcionalizuotų daugiasienių anglies nanovamzdelių kietumas padidėjo. Pastebėta, kad $FC_{0.5}$, $FC_{0.75}$ ir FC_1 nano kompozitų kietumas padidėjo atitinkamai 75,0 %, 166,0 % ir 133,0 %, lyginant su epoksidu. Gali būti keletas priežasčių, lemiančių didesnę nano kompozitų kietumą. Pirma – medžiagos, turinčios didesnę kristališkumą, turi didesnę kietumą. Antra – sutvirtinimo efektas, kurį sukelia nano dalelių didelis kraštinių santykis, didelis modulis ir stiprumas. Trečia – homogeninė medžiagos dispersija. Ketvirta – ilgos tvarkingos struktūros formavimas, kurią galima pasiekti funkcionalizuojant anglies nano vamzdelius. Visos išvardintos priežastys vienodai lemia kietumo verčių padidėjimą. Kietumo bandymo rezultatai sutapo su lenkimo testo rezultatais – nustatyta, kad su kompozitu $FC_{0.75}$ buvo pasiektas maksimalus pagerėjimas. Esant didesnei koncentracijai kompozite FC_1 , kietumo vertė sumažėjo, lyginant su $FC_{0.75}$ kompozitu, tačiau ji vistiek buvo didesnė nei kitų bandinių. Kompozito FC_1 vertės sumažėjimas galėjo atsirasti dėl susidariusių tuštumų, pridedant didesnę nano vamzdelių kiekį. Didesnės DANV koncentracijos gali veikti kaip įtempio koncentratoriai kompozite, kurie gali būti mechaninių savybių rodiklių sumažėjimo priežastis.

Nano dalelių dispersija epoksidinėje dervoje pagerėjo dėl kietėjimo žemoje temperatūroje ir – COOH funkcionalizuotų anglies nanovamzdelių. Pagal lenkimo bandymo rezultatus, $FC_{0.5}$ ir $FC_{0.75}$ kompozitų modulis padidėjo 89,0 % ir 101,0 %, tuo tarpu FC_1 kompozito modulio padidėjimas santykinai mažesnis (40,0 %). Stiprumo vertės išsidėstė tokia tvarka: $FC_1 < FC_{0.5}$ ir $< FC_{0.75}$, atitinkamai 84 MPa, 93 MPa ir 148 MPa. Nano kompozitų $FC_{0.5}$, $FC_{0.75}$ ir FC_1 kietumas padidėjo atitinkamai 75,0 %, 166,0 % ir 133,0 %, lyginant su epoksidu be priedų.

Mokslinių darbų analizėje buvo apžvelgti epoksidiniai kompozitai, sutvirtinti su įvairiais anglies nanovamzdelių kiekiais. Pagrindinės mechaninės savybės apibūdinamos tempimo, lenkimo ir kietumo bandymais. Taip pat buvo apžvelgiamos ir elektrinės savybės.

Tempimo bandymai buvo atlikti su ANV kiekiais nuo 0,05 % iki 5,0 %. Naudoti dviejų rūšių anglies nanovamzdeliai: gryni ir funkcionalizuoti. Taip pat, kaip matrica buvo naudojama epoksidinė derva ir bio epoksidinė derva. Tuo atveju, kai bandymai buvo atlikti su daugiasieniais anglies nanovamzdeliais nuo 0,1 % iki 4,0 % ir epoksidine derva, didžiausi atlaikomi įtempiai, beveik 70 MPa, ir stiprumo riba, 68 MPa, pasiekti su 0,1 % ANV kompozitu. Tamprumo modulio didžiausia reikšmė – 2900 MPa, pasiekta su 0,25 % ANV kompozitu. Kai bandymuose naudoti funkcionalizuoti anglies nanovamzdeliai nuo 0,1 % iki 5,0 % ir epoksidinė derva, aukščiausios įtempių, tamprumo modulio ir stiprumo ribos reikšmės, atitinkamai 100 MPa, 5,5 GPa ir 100 MPa, gautos su 2,0 % ANV kompozitu. Tempimo bandymas taip pat buvo atliktas su bio epoksidine derva, pridedant ANV nuo 0,5 % iki 1,0 % ir funkcionalizuotų ANV nuo 0,05 % iki 1,0 %. Gauti rezultatai parodė, kad pridedant pasirinktų anglies nanovamzdelių koncentracijų į bio dervą, savybių rodikliai sumažėja. Panaši į bio epoksidinės dervos tamprumo modulio reikšmė gauta su 0,25 % funkcionalizuotais anglies nanovamzdeliais, o stiprumo ribos reikšmė – 0,1 % funkcionalizuotais anglies nanovamzdeliais.

Lenkimo ir kietumo bandymai atlikti su epoksidinės dervos ir funkcionalizuotų anglies nanovamzdelių kiekiais nuo 0,5 % iki 1,0 %. Aukščiausios reikšmės gautos su 0,75 % ANV kompozitu.

Buvo nagrinėjamas kompozitų elektrinis laidumas bei paviršiaus varža, kai ANV kiekis svyravo nuo 0,05 % iki 1,0 %. Pastebėtas skirtumas tarp funkcionalizuotų ir nefunkcionalizuotų anglies nanovamzdelių: elektrinis laidumas didėja su nefunkcionalizuotais ANV, didėjant dalelių kiekiui. Su funkcionalizuotais anglies nanovamzdeliais matoma paviršiaus varžos didėjimo tendencija.

Išanalizavus ir koreliuojant gautus rezultatus, galima daryti išvadą, kad mažas, iki 1,0 %, anglies nanovamzdelių masės procentas epoksidinėje dervoje, lemia geresnį mechaninį kompozito elgesį. Kita tendencija – didėjant anglies nanovamzdelių kiekiui, didėja elektrinis laidumas elektrai nelaidžioje epoksidinės dervos matricoje.

Išnagrinėjus mokslinius darbus, pastebėta, kad nėra pakankamai išanalizuotos biologinių epoksidinių dervų mechaninės savybės, todėl moksliniams tyrimams buvo pasirinkta bio epoksidinė derva bei jos kompozitai, savo sudėtyje turintys nuo 0,2 % iki 10,0 % daugiasienių anglies nanovamzdelių.

3. EPOKSIDINIŲ KOMPOZITŲ SU ANV MECHANINIŲ SAVYBIŲ TYRIMŲ METODIKA

Kompozitų mechaninių savybių tyrimų metodika sudaryta, atlikus mokslinių publikacijų analizę. Vadovaujantis mokslinių darbų analizės skyriuje pateiktu mokslininkų Saha ir Bal (2017) kompozito gamybos technologijos pavyzdžiu, sudaryta kompozito gamybos metodika.

3.1. Kompozito gamybai naudojamos medžiagos

Bandymams buvo naudojama bio epoksidinė derva, pagaminta pagal naujausias žaliosios chemijos technologijas, kurios 37,0 % molekulinės struktūros yra augalinės kilmės. Armuojanti medžiaga – daugiasieniai anglies nanovamzdeliai.

Epoksidinė derva SR GREENCAST 160 + kietiklis SD7160 (19 pav.) – mišinys pasižymi sustiprintu atsparumu UV spinduliams, ypatingai skaidrus. Dervos mažas reaktyvumas leidžia lieti bandinius be spalvos pokyčių, puikus mišinio degazavimas – susidarę oro burbuliukai greitai išnyksta. Mišinys beveik bekvapis. Puikus atsparumas smūgiams ir terminiams smūgiams.



19 pav. Epoksidinė derva *SR GREENCAST 160* ir kietiklis *SD7160*

SR GreenCast 160 dervoje esantis didelis augalinės kilmės anglies kiekis (37,0 %), patvirtintas nepriklausomos laboratorijos naudojant anglies 14 analizę (ASTM D6866 – šis standartas yra bandymo

metodas, mokantis, kaip eksperimentiškai išmatuoti anglies kiekį kietose dalyse, skystuose ir dujiniuose mėginiuose, naudojant radioaktyviosios anglies analizę.). Ši procentinė dalis priklauso nuo epoksidinėje molekulėje esančios anglies, kuri gaminama iš atsinaujinančių augalinių medžiagų, kilmės. Galutinis mišinio biologinės anglies kietėjimo greitis priklauso nuo kietiklio pasirinkimo. 3 lentelėje pateiktos epoksidinės dervos savybės, kurios yra nurodytos saugos duomenų lapuose.

3 lentelė. Epoksidinės dervos fizikinės ir cheminės savybės iš saugos duomenų lapų

Savybės	Matrica
Fizikinė būseną	Skystas skystis
Spalva	Bespalvis
Tankis, kg/m ³	1,17 ± 0,02 @ 20 °C
Tirpumas vandenyje	Netirpus
Klampa, mPa*s	520 ± 105 @ 25 °C
Lūžio rodiklis	1,5435 ± 0,002, esant 25 °
Stingimo laikas, val	
20°C/ 25°C	72/ 60
Maišymo santykis (masės dalimis)	100:42

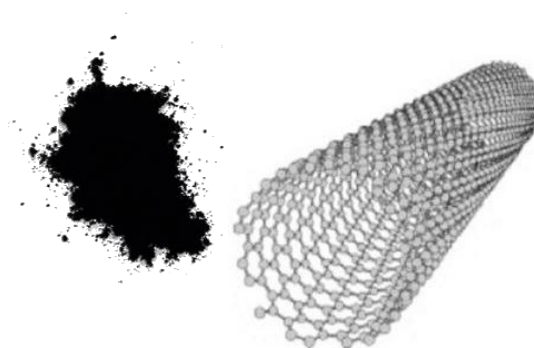
Dervos mechaninių savybių rodikliai priklauso nuo kietėjimo ciklų, kurie nurodyti medžiagos specifikacijose (4 lentelė).

4 lentelė. Epoksidinės dervos *SR GreenCast 160 / SD 7160* kietėjimo ciklai

Kietėjimo ciklai	7 dienos 20-25°C temperatūroje	48 val. 20-25°C temperatūroje + 24 val. 40 °C temperatūroje	48 val. 20-25°C temperatūroje + 16 val. 60 °C temperatūroje
<i>Tempimas</i>			
Modulis, MPa	620,0	1500,0	2150,0
Stiprumo riba, MPa	11,5	26,0	38,0
Pailgėjimas, esant maksimaliam stipriui, %	5,9	3,3	3,1
Pailgėjimas lūžio metu, %	50,0	27,8	19,0
<i>Lankstumas</i>			
Modulis, MPa	780,0	1200,0	1940,0
Stiprumo riba, MPa	20,0	32,0	59,0
Pailgėjimas, esant maksimaliam stipriui, %	6,2	5,5	4,9
Pailgėjimas lūžio metu, %	15,0	15,0	15,0
<i>Šlytis</i>			
Lūžio jėga, MPa	17,5	25,0	30,0
<i>Suspaudimas</i>			
Takumo riba, MPa	30,0	25,0	65,0

Vadovaujantis gamintojo nurodytomis epoksidinės dervos mechaninių savybių vertėmis, pastebima, kad reikšmės didėja, trumpėjant laikymo valandų skaičiui, kuris susijęs su aukštesne kompozito laikymo temperatūra. Epoksidinės dervos kompozito teorinių ir faktiškai gautų mechaninių savybių rodiklių palyginimui pasirinktos vertės iš kietėjimo ciklo „48 val. 20–25 °C temperatūroje + 16 val. 60 °C temperatūroje“. Nurodyta tempimo stiprumo riba – 38 MPa, santykis pailgėjimas – 19 %, o lenkimo stiprumo riba – 59 MPa.

Daugiasieniai anglies nanovamzdeliai. Bandyme naudojamų daugiasienių anglies nanovamzdelių miltelių vaizdas ir savybės pateiktos atitinkamai 20 paveiksle ir 5 lentelėje.



20 pav. Anglies nanovamzdelių milteliai ir nanovamzdelio struktūra (Dabees ir kt., 2019)

5 lentelė. DANV savybės (Dabees ir kt., 2019)

Grynumas	> 96 % (masės)
COOH sudėtis	1,30 % (masės)
Išorinis skersmuo	18-28 nm
Vidinis skersmuo	5-10 nm
Ilgis	10-35 μm
Tikrasis tankis	2,4 g/cm ³
Elektrinis laidumas	98 S/cm

Daugiasieniai anglies nanovamzdeliai yra puiki armuojanti nano medžiaga epoksidinėse dervose, užtikrinanti didesnę stiprumą, elektrinį, šilumos laidumą, standumą ir šiluminį stabilumą.

3.2. Kompozito bandinių gamyba

Bandiniai gaminti iš bio epoksidinės dervos, palyginamajai savybių analizei, bei bio epoksidinės dervos ir daugiasienių anglies nanovamzdelių. Kiekvienos rūšies bandinių buvo gaminama po 3 vienetus (6 lentelė).

6 lentelė. Tempimo, lenkimo ir mikroketumo bandymų bandinių kiekis

Anglies nanovamzdelių kiekis, %	Tempimo bandymas	Lenkimo bandymas	Mikroketumo bandymas
0,0	3	3	3
0,2	3	3	3
0,4	3	3	3
0,6	3	3	3
0,8	3	3	3
2,0	3	-	3
5,0	3	-	3
10,0	3	-	3
VISO:	24	15	24

Išanalizavus literatūros šaltinius, pastebėta, kad gaminant anglies nanovamzdelių kompozitus, aglomeracijos tarp nano dalelių sumažinamos, naudojant ultragarsą. Oro burbuliukų pašalinimui naudojamas vakuumas. Šiame darbe, kaip alternatyva minėtoms operacijoms, gaminant kompozitą buvo naudojama šilto vandens vonelė ir rankinis maišymas (pagal epoksidinės dervos specifikacijas), stengiantis nesudaryti oro burbuliukų.

Kompozito gamyba pradedama pasveriant reikiamus komponentų (anglies nanovamzdelius, epoksidinę dervą ir kietiklį) kiekius tiksliosiomis svarstyklėmis. Stikliniame indelyje sumaišoma bio epoksidinė derva su kietikliu tokiu santykiu (pagal masę) – 100:42. Maišymas atliekamas su stikline lazdele rankiniu būdu. Maišymo metu, derva ir kietiklis šildomi 45 °C temperatūros šilto vandens vonelėje iki vientiso skysto mišinio. Toliau į mišinį beriamas pasvertas atitinkamas anglies nanovamzdelių kiekis. Mišinys maišomas iki vientisos masės, stengiantis kuo geriau išsklaidyti vamzdelius. Mišinys paliekamas 15 minučių pastovėti šilto vandens vonelėje, siekiant sumažinti susidariusių oro burbuliukų kiekį. Mišinys supilstomas į formas ir bandiniai kietinami 24 valandas 25 °C temperatūroje, vėliau 2 valandas 80 °C temperatūroje. Daroma prielaida, kad mišinio kietinimas trumpesnę laiką, bet aukštesnėje temperatūroje, nei nurodyta epoksidinės dervos specifikacijose, neturės įtakos mechaninių savybių rodiklių kitimui.

Kompozito gamybos metu buvo išlaikoma 24–26 °C aplinkos temperatūra ir 40–60 % santykinis oro drėgnumas. Dirbant su epoksidine derva būtina imtis visų reikalingų darbo saugos ir aplinkos apsaugos priemonių.

3.3. Tyrimų metodika

Tyrimų metodika skirta kompozitų, sudarytų iš daugiasienių anglies nanovamzdelių ir epoksidinės dervos, stiprio ir mikrokietumo rodikliams nustatyti, vadovaujantis „ISO 527–2“ tempimo, „ASTM D790“ lenkimo ir ASTM E384 mikrokietumo standartais.

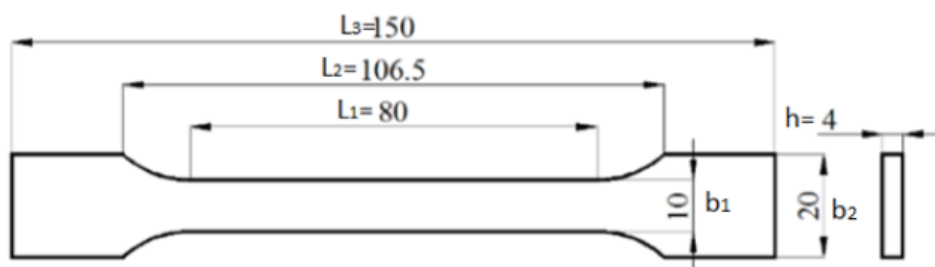
Šiame darbe atlikti bandymai, kuriais nustatomi:

- Kompozitų stiprio tempiant rodikliai;
- Kompozitų stiprio lenkiant rodikliai;
- Kompozitų mikrokietumo rodikliai.

3.3.1. Tempimo bandymas

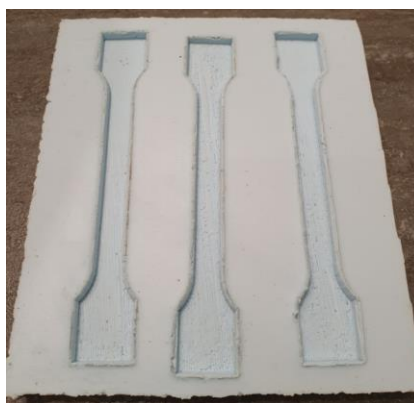
Gaminant bandinius tempimo bandymui pagal standartą ISO 527–2, vienos rūšies bandinių buvo gaminama po 3 vienetus. Bandymui naudojami 1A tipo bandinio matmenys (21 pav.):

- $L_1=80,0$ mm – susiaurėjimo ilgis;
- $L_2=106,5$ mm – atstumas tarp šoninių briaunų;
- $L_3=150,0$ mm – bendras ilgis;
- $b_2=20,0$ mm – galų plotis;
- $b_1=10,0$ mm – bandomosios dalies plotis;
- $h=4,0$ mm – bandinio storis.



21 pav. Tempimo bandymo bandinio matmenys

Bandiniai (23 pav.) buvo liejami silikoninėje formoje (22 pav.).



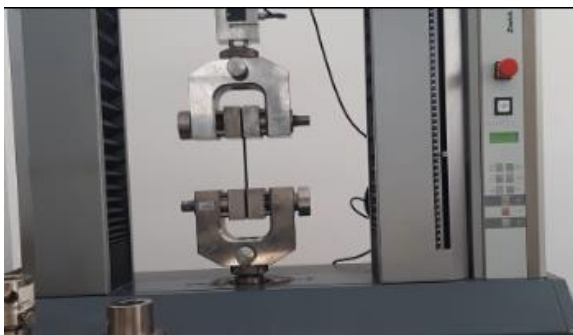
22 pav. Tempimo bandymo bandinių forma



23 pav. Tempimo bandymo bandiniai

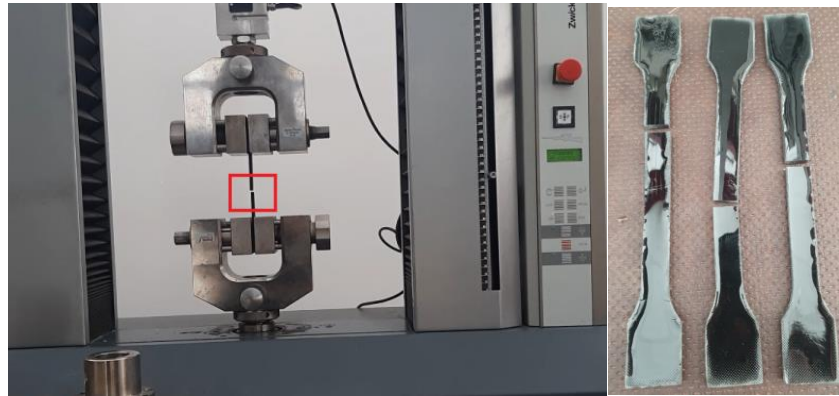
Aplinkos sąlygos: prieš bandymą bandiniai buvo laikomi $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ temperatūroje ir $50 \pm 10\%$ santykinėje oro drėgmėje.

Bandymo metu bandinys įstatomas tarp tempimo laikiklių 100,0 mm atstumu (24 pav.). Svarbu, kad bandinys būtų gerai įtvirtintas, nebūtų per daug suspaustas ir pažeistas, nes griebtai turi mažus dantukus. Bandinys tempiamas 10,0 N jėga, 5,0 mm/min greičiu.



24 pav. Tempimo bandymas

Tempimo bandymas atliekamas iki tol, kol nutrūksta bandinys (25 pav.).



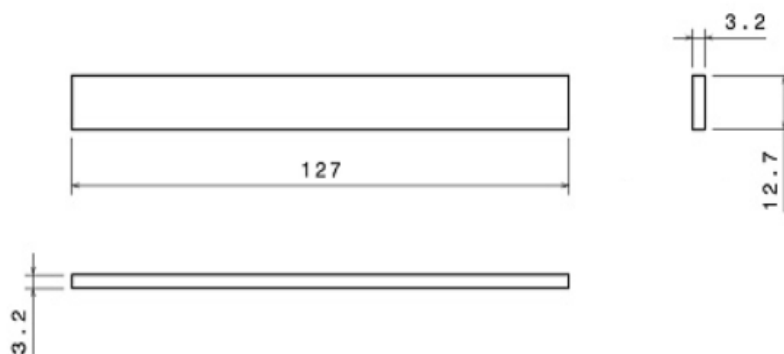
25 pav. Tempimo metu nutrūkęs bandinys

Bandymo metu bandiniai trūksta siauriausioje bandomosios zonos vietoje. Visi bandiniai bandymo metu nutrūksta, esant nedidelėms plastinėms deformacijoms, trūkimo vietoje nesusidaro kaklelis.

3.3.2. Lenkimo bandymas

Lenkimo bandymas atliekamas pagal ASTM D790 standartą. Lanksčiosiomis savybėmis išmatuojamas medžiagos atsparumas lenkimui esant apkrovai. Vienos rūšies bandinių buvo gaminama po 3 vienetus.

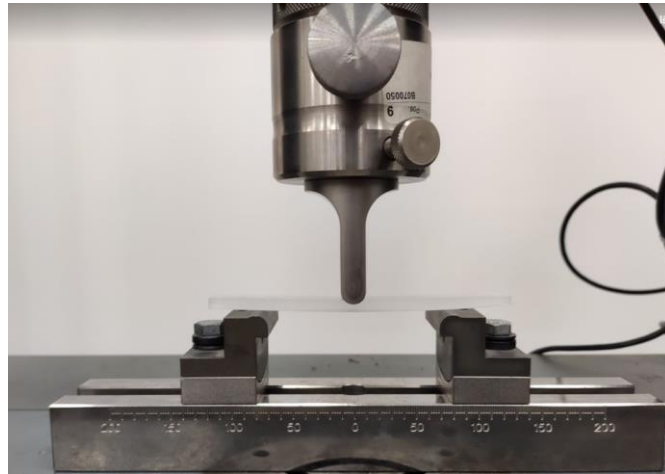
CNC staklėmis buvo išpjauti stačiakampio formos bandiniai (26 pav.), kurių matmenys: ilgis 127,0 mm, plotis 12,7 mm ir storis 3,2 mm.



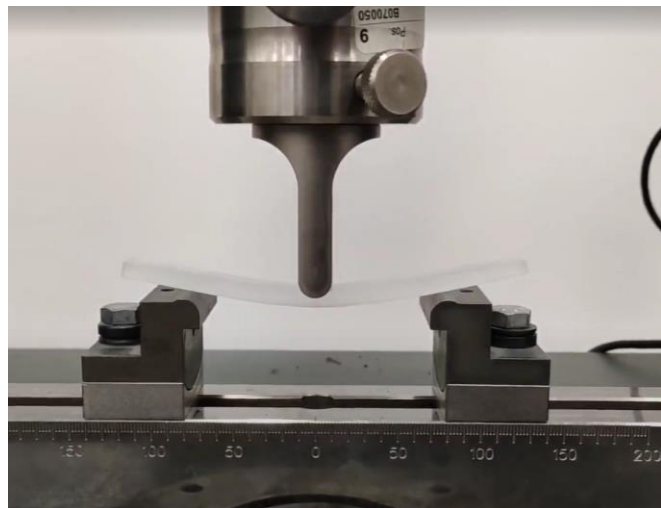
26 pav. Bandinio matmenys

Bandymo metu bandinys padedamas ant dviejų atramų ir iš viršaus apkraunamas jėga vidurinėje gaminio dalyje tarp atraminių taškų (27 pav.). Lenkimas vykdomas trimis vienodo spindulio taškais.

Atstumas tarp atramų 80,0 mm. Lenkiama 2,0 N jėga, 10,0 mm/min, kol pasiekama 5,0 % deformacijos riba, įlinkis (28 pav.).



27 pav. Lenkimo bandymas



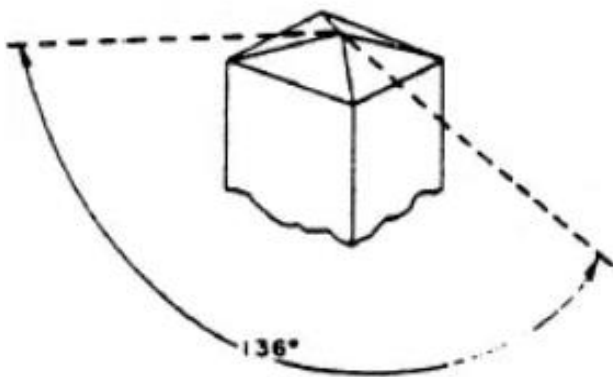
28 pav. Lenkimo bandymas pasiekus 5,0 % deformaciją

Bandymams naudojama įranga turi užtikrinti stabilią kontroliuojamą apkrovą ir ją fiksuoti ± 1 % tikslumu. Testavimo metu aplinkos temperatūra $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, o santykinė oro drėgmė $50\% \pm 5\%$. (ASTM D790 standartas)

3.3.3. Mikrokietumo bandymas

Mikrokietumo bandymas atliekamas pagal ASTM E384 standartą. Šis bandymo metodas apima medžiagų mikro įspaudimo kietumo nustatymą, naudojant Vikerso indentorių, veikiant bandymo jėgoms nuo 1 iki 1000 gj (jėgos gramas) ($9,8 \times 10^{-3}$ iki 9,8 N) ir įspaudo įstrižainės, matuojamos šviesos

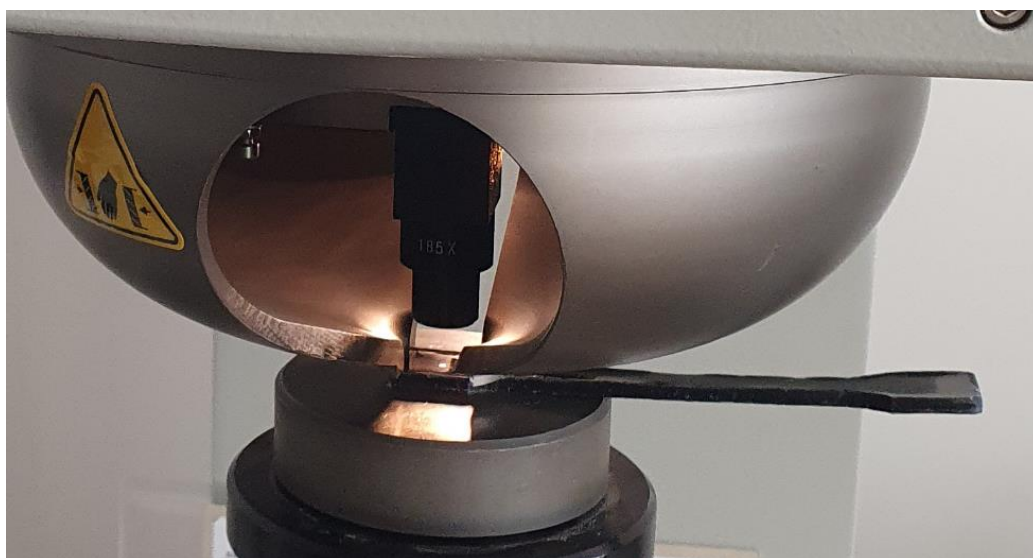
mikroskopu, pašalinus apkrovą. Atliekant bet kokį mikro įspaudimo kietumo bandymą daroma prielaida, kad įspaudas po jėgos pašalinimo elastingai neatsistato. Vikerso kietumo skaičius – kietumo išraiška, susijusi su apkrova ir paviršiaus ploto nuolatiniu spaudimu, kurį atlieka keturbriaunė lygiakraštė piramidė su 136° kampais (29 pav.).



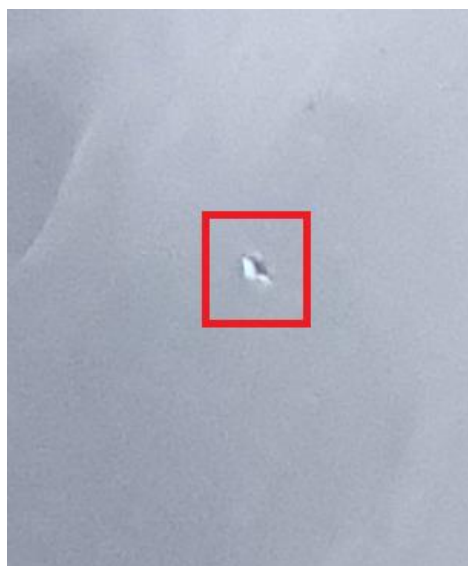
29 pav. Vikerso indentorius

Tiriamąjį bandinio paviršius plokštuma turi būti statmena į jėgos ašį ir jėgos veikimo kryptį. Bandinio paviršiaus plokštuma turi būti lygi, kad gauta informacija būtų tiksli. Mikrokietumo bandymas buvo atliktas su tempimo bandymo bandiniais.

Vienas bandinio galas įstatomas į testavimo mašinos laikiklius ir prispaudžiamas. Indentorius į bandinį juda nustatyta 9,8 N bandymo jėga.



30 pav. Mikrokietumo bandymas

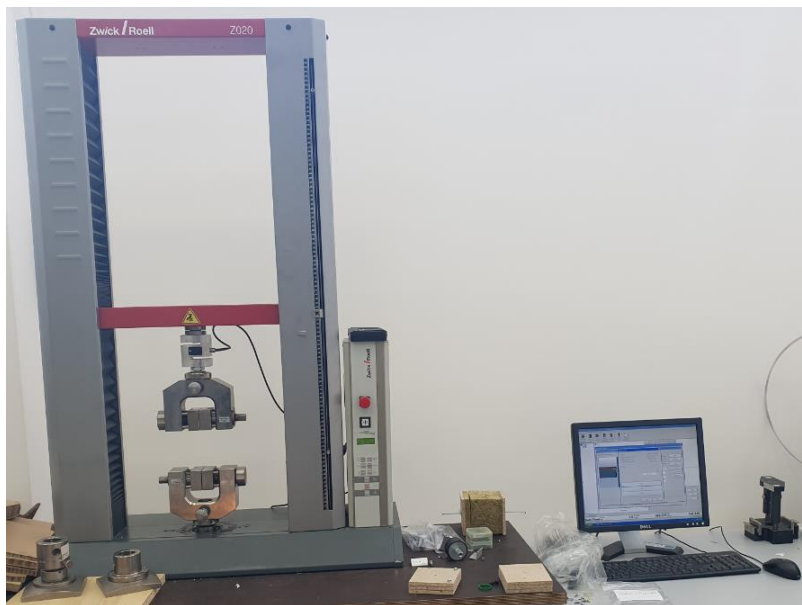


31 pav. Įspaudas, gautas po mikrokietumo bandymo

Šviesos optinio mikroskopo pagalba randamas mikro įspaudimas (30 pav.) ir išmatuojamas bandymo metu padarytas įspaudo dydis (31 pav.). Po išmatavimo, programa automatiškai apskaičiuoja kietumo reikšmę ir rezultatus pateikia bandymo mašinos ekrane.

3.4. Bandymų įranga

Tempimo ir lenkimo bandymams buvo naudojama Zwick/ Roell universali tempimo – gniuždymo mašina Z020 (32 pav.).



32 pav. Zwick/ Roell Z020 tempimo – gniuždymo mašina (Zwick/ Roell)

Pagrindiniai tempimo – gniuždymo mašinos Z020 parametrai pateikti 7 lentelėje.

7 lentelė. Pagrindiniai tempimo gniuždymo mašinos Z020 parametrai (Material testing machines)

Parametras	
Maksimali jėga, kN	20
Maksimalus bandomo paviršiaus plotis, mm	440
Bendras svoris su el. konsole, kg	133
Triukšmo lygis dirbant visu pajėgumu, dB	61
Griebtų greitis, esant apkrovai iki 110 % (V_{\min} ... V_{\max}), mm/min	0,0005 – 1000
Griebtuvų grįžimo greitis (esant sumažintai jėgai), mm/min	1500
Griebtų poslinkio rezoliucija, μm	0.045
Maitinimas: (vienfazis elektros tinklas), V	230/115 \pm 10%
Tinklo dažnis, Hz	50 – 60
Galia, kW	0,6

Mikrokietumo bandymui naudotas Zwick/ Roell universalus kietmatis ZHU 250 (33 pav.).



33 pav. Zwick/ Roell ZHU 250 kietumo mašina (Product Information ZHU250)

Bendros kietumo mašinos charakteristikos pateiktos 8 lentelėje.

8 lentelė. Pagrindiniai kietumo mašinos ZHU 250 parametrai (Product Information ZHU250)

Bandymo metodai	Skalės
Vikersas	HV1, HV2, HV3, HV5, HV10, HV20, HV30, HV50, HV60, HV100 ir HVT
Knupo	HK1
Brinelis	HBW 1/1 ... 1/30 – HBW 2,5/6,25 ... 2,5/187,5 – HBW 5/25 ... 5/250 – HBW 10/100 ... 10/250 ir HBT
Rokvelis	HR – skalė A, B, C, D, E, F, G, H, K, 15N, 30N, 45N, 15T, 30T, 45T
Rutulio įraižos	H – 49,03 N / 132,39 N / 357,9 N / 961,0 N
Masė	apie 320 kg
Gabaritai (L×B×H)	1200×270×870 mm
Minimali bandymo apkrova	1 kg
Maksimali bandymo apkrova	250 kg

Universaliu kietmačiu ZHU 250 galima atlikti matavimus naudojant Brinelio, Vikerso, Rokvelo ir rutuliuko įspaudimo kietumo nustatymo metodus.

3.5. Gautų duomenų apdorojimas

Atliktų bandymų gauti rezultatai turi būti apdorojami statistiškai. Duomenų padėtį apibūdinanti charakteristika yra vidurkis, o duomenų sklaidą – standartinis (vidutinis kvadratinis) nuokrypis ir variacijos koeficientas. Statistikoje yra žinomos kelios vidurkių atmainos, bet labiausiai naudojamas yra aritmetinis vidurkis – tai reikšmių, pasiskirsčiusių vienokiu ar kitokiu būdu, vidutiniškoji reikšmė, vidutinis įvertinimas.

Aritmetinis vidurkis apskaičiuojamas pagal formulę (8) (Olsson et al., 2007):

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i; \quad (8)$$

čia n – atliktų matavimų skaičius;

x_i – atlikto matavimo reikšmė.

Standartinis nuokrypis rodo, kaip reikšmės yra pasklidusios (išsibarsčiusios) vidurkio atžvilgiu. Vidurkis išryškina tik vieną, dažniausiai abstraktų, reikšmių tašką, bet nenurodo kokiu mastu ir kaip dažnai reikšmės nutolusios nuo to abstraktaus taško, koks jų susitelkimo apie vidurkį laipsnis.

Standartinis nuokrypis apskaičiuojamas pagal formulę (9) (Olsson et al., 2007):

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}; \quad (9)$$

čia n – atliktų matavimų skaičius;
 x_i – atlikto matavimo reikšmė;
 \bar{x} – atliktų matavimų reikšmių vidurkis.

Lyginant skirtingus pasiskirstymus yra gretinami ne vidurkiai ir vidutiniai kvadratiniai nuokrypiai, bet tų dydžių tarpusavio santykis, kuris vadinamas variacijos koeficientu. Tai – vidutinio kvadratinio (standartinio) nuokrypio santykis su vidurkiu. Variacijos koeficientas apskaičiuojamas pagal formulę (10) (Olsson et al., 2007):

$$v = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100, \%; \quad (10)$$

čia s – standartinis nuokrypis;
 \bar{x} – atliktų matavimų reikšmių vidurkis.

9 lentelė. Variacijos koeficiento reikšmės (Olsson et al., 2007)

Variacijos koeficiento reikšmė, %	Sklaida
$\leq 5 - 10$	Nedidelė
$15 - 20$	Didelė
≥ 20	Labai didelė

Regresinė analizė tiria vieno kintamojo (priklausomo) ryšį su kitu kintamuoju (nepriklausomu). Tiesinės regresijos modelyje priklausomą kintamąjį Y su nepriklausomu kintamuoju X sieja tiesinis ryšys, išreiškiamas tiesės lygtimi (9) (Čekanavičius ir Murauskas, 2014):

$$Y = a + b_1 X_1 + e; \quad (11)$$

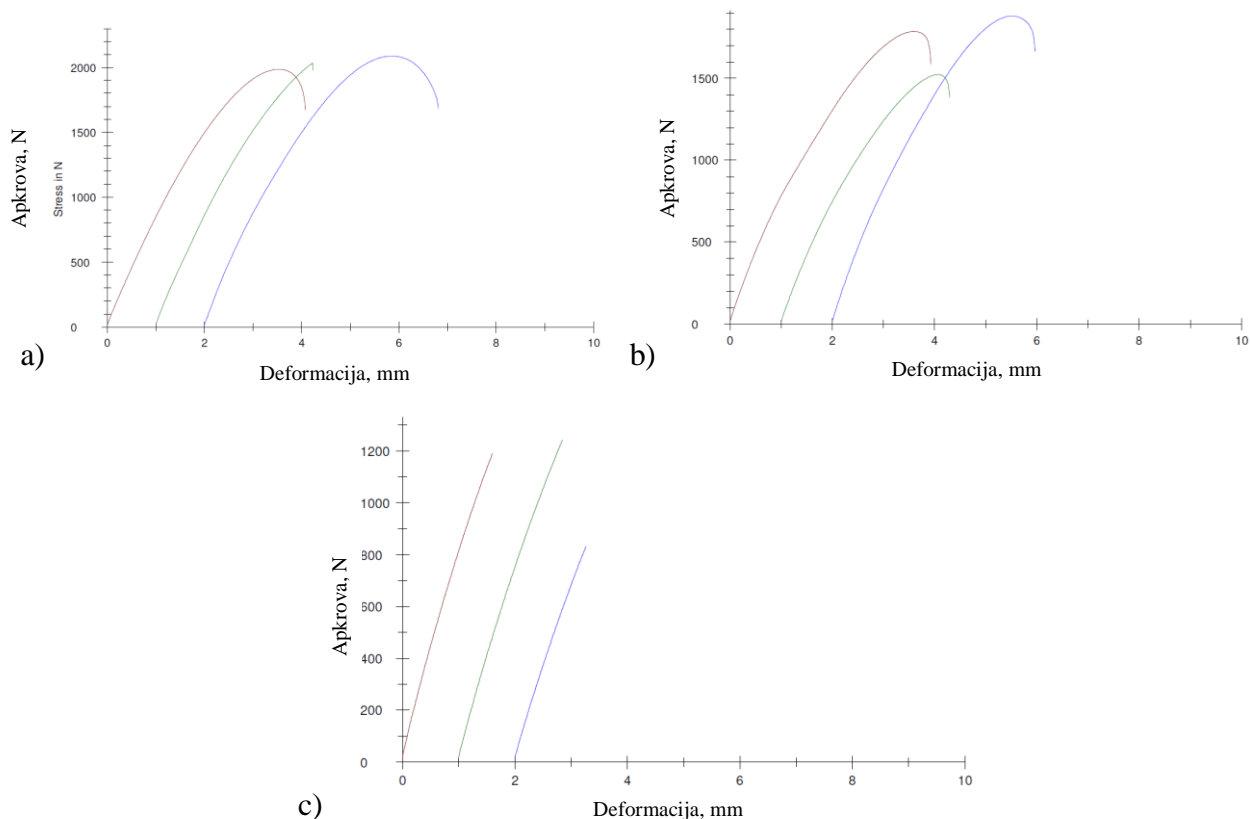
čia a – konstanta;
 b – regresijos koeficientas (krypties koeficientas);
 e – atsitiktinė paklaida.

Determinacijos koeficientas (R kvadratas) rodo priklausomo kintamojo dispersijos (duomenų sklaidos) dalį, paaiškinamą nepriklausomo kintamojo kitimu. Charakteristika, kuri parodo tiesinės regresijos modelio tikimą duomenims. R^2 interpretacija – kiek procentų Y elgesio paaiškina kintamojo X elgesys. Determinacijos koeficientas įgyja reikšmes iš intervalo $[0, 1]$. Kuo koeficiento reikšmė didesnė, tuo modelis geriau tinka duomenims. (Čekanavičius ir Murauskas, 2014)

4. TYRIMŲ REZULTATAI

4.1. Tempimo bandymo rezultatai

Bandymo metu matuojama apkrova, prie kurios bandinys nutrūksta ir kiek jis deformuojasi. 34 paveiksle pavaizduoti bio epoksidinės dervos bei kompozitų su 0,8 % ir 5,0 % ANV kiekvieno bandinio apkrovos – deformacijos kreivių pavyzdžiai. Likusios kompozitų kreivės pateiktos 1 priede.



34 pav. Apkrovos – deformacijos kreivės: a) bio derva; b) bio derva + 0,8 % ANV; c) bio derva + 5,0 % ANV

Iš apkrovos – deformacijų kreivių (1 priedas) nustatyta, kad vidutinę didžiausią apkrovą – 2036,0 N, atlaiko bio epoksidinės dervos be anglies nanovamzdelių bandiniai. Pasiekus maksimalią jėgą, deformacija mažėja ir bandinys nutrūksta pailgėjus nuo pradinio ilgio vidutiniškai 4,0 mm. Lyginant nano kompozitus, didžiausią apkrovą atlaikė bio dervos + 0,8 % ANV bandiniai, kurie pasiekė vidutinę 1731,0 N jėgą, mažiausią – bio dervos + 5,0 % ANV bandiniai, kurie pasiekė vidutiniškai tik 1087,0 N jėgą, t.y. net 47,0 % mažiau nei bio dervos bandiniai. Iš gautų kreivių, pavaizduotų a ir b paveiksluose, galima pastebėti, kad pasiekus didžiausią jėgos reikšmę, kreivės leidžiasi žemyn – silpniausioje bandinio

vietoje vystosi vietinės deformacijos, todėl bandiniui toliau deformuoti pakanka mažesnės jėgos. 34 c paveiksle matome, kad bandiniai nutrūksta iškart, pasiekę maksimalią apkrovos jėgą, t.y. kompozitai yra trapesni, lyginant su bio epoksidinės ir bio epoksidinės dervos + 0,8 % ANV bandiniais. Pastebėta, kad atlaikomos apkrovos mažėja, didėjant ANV kiekiui bio epoksidinėje dervoje. Su didesnėmis ANV koncentracijomis didėja mišinio klampa, todėl susidaro didesni ANV aglomeratai, kurie trukdo stipresnei dalelių ir matricos paviršių sąsajai bei pašalinti mažus oro burbuliukus.

Tempimo bandymo metu tiriant kompozitus, nustatoma stiprumo riba σ_u , rodanti, kokius didžiausius įtempius medžiaga gali atlaikyti nesuirinama. Tempiamojo stiprumo riba apskaičiuojama pagal formulę (12) (Mikuckis, 2008):

$$\sigma_u = \frac{F_u}{A_0}; \quad (12)$$

čia F_u - jėga, kurios veikiamas bandinys nutrūksta, N;

A_0 - bandinio bandomosios zonos pradinis skerspjūvio plotas, mm².

Santykinis ištišimas pasiekus stiprumo ribą (13) (Mikuckis, 2008):

$$\varepsilon_u = \frac{l_u - l_0}{l_0} \cdot 100\%; \quad (13)$$

čia l_0 - pradinis bandomosios zonos ilgis, mm;

l_u - bandomosios zonos ilgis pasiekus stiprumo ribą, mm.

10 lentelėje pateikiamos apskaičiuotos kiekvienos rūšies kompozito trijų bandinių stiprumo ribos σ_u ir santykinio pailgėjimo ε_u vidurkio \bar{x} , standartinio nuokrypio s ir variacijos koeficientų v reikšmės.

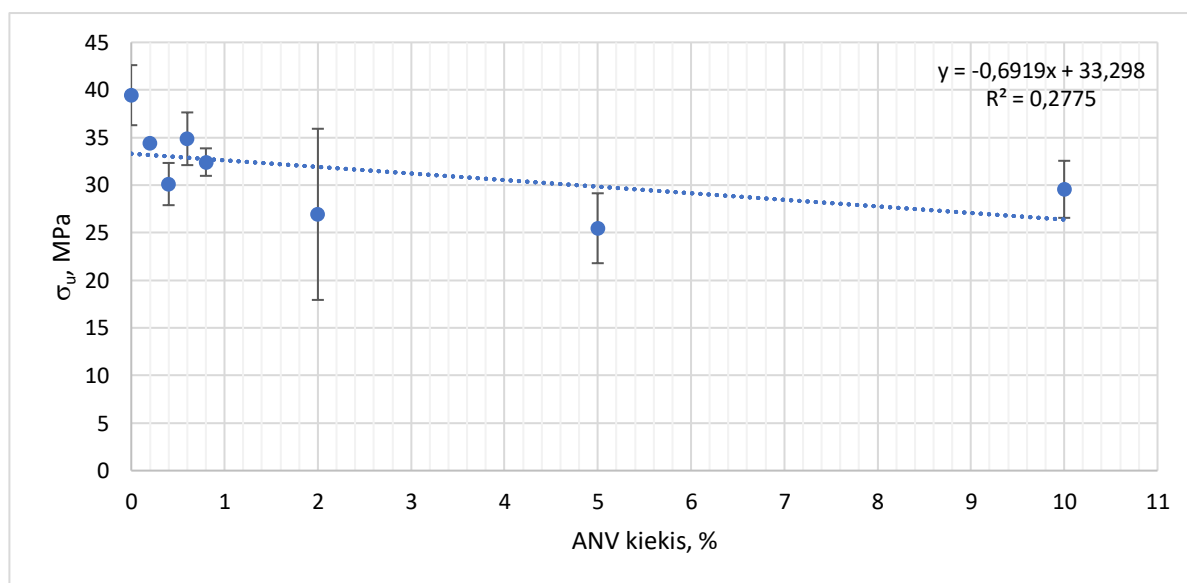
10 lentelė. Apskaičiuotos stiprumo ribos ir santykinio pailgėjimo reikšmės

ANV kiekis, %	N=3	σ_u , MPa	ε_u , %
0,0	\bar{x}	39,45	2,69
	s	3,15	0,53
	v	8,00	19,58
0,2	\bar{x}	34,43	1,90
	s	0,22	0,23
	v	0,63	12,24
0,4	\bar{x}	30,11	2,66
	s	2,22	0,58
	v	7,37	21,72
0,6	\bar{x}	34,87	1,55
	s	2,77	0,10
	v	7,94	6,77

10 lentelės tęsinys. Apskaičiuotos stiprumo ribos ir santykinio pailgėjimo reikšmės

ANV kiekis, %	N=3	σ_u , MPa	ε_u , %
0,8	\bar{x}	32,42	2,48
	s	1,44	0,25
	v	4,46	10,09
2,0	\bar{x}	26,93	1,17
	s	8,99	0,51
	v	33,39	43,82
5,0	\bar{x}	25,47	1,05
	s	3,67	0,20
	v	14,42	18,86
10,0	\bar{x}	29,56	1,27
	s	3,00	0,28
	v	10,14	22,16

Pagal tiesinės regresijos modelį, nubraižyta kiekvienos rūšies bandinių stiprumo ribos vidurkio reikšmių tiesinė priklausomybė nuo anglies nanovamzdelių koncentracijos kompozite (35 pav.).



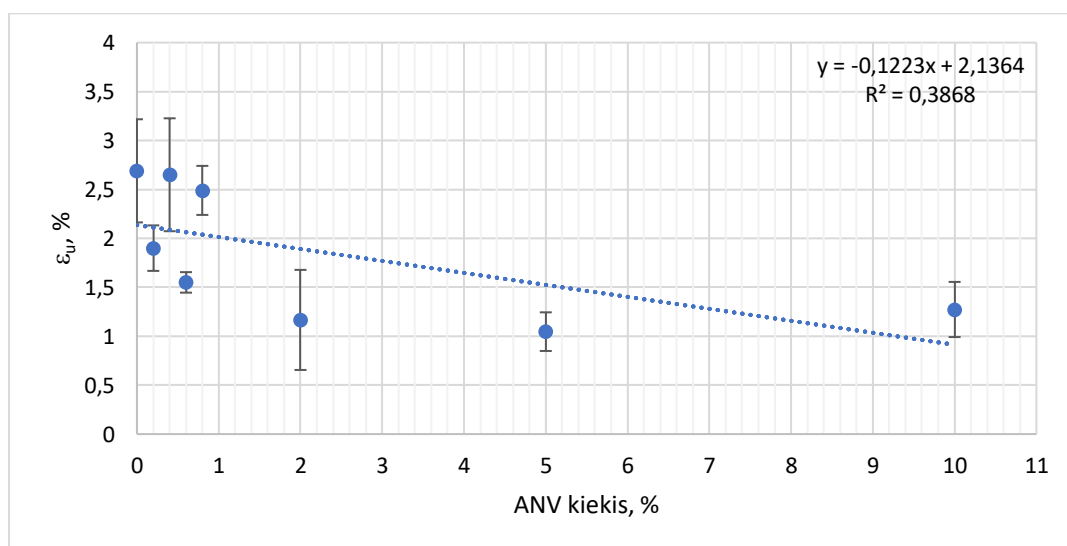
35 pav. Stiprumo ribos priklausomybė nuo ANV kiekio

Gamintojo nurodyta bio epoksidinės dervos stiprumo riba pagal kietėjimo ciklą “48 val. 20–25 °C temperatūra + 16 val. 60 °C temperatūra” yra 39,0 MPa. Bandymo rezultatai rodo, kad faktiškai gauta vertė yra beveik tokia pati, t.y. 39,45 MPa. Bio epoksidinės dervos stiprumo riba yra ir pati didžiausia, lyginant su kitais kompozitais. Mažiausią reikšmę gavome su bio dervos ir 5,0 % ANV bandiniais – 25,47 MPa, t.y. 35,0 % mažiau lyginant su bio derva. Stebint bendrą tendenciją, stiprumas mažėja dvejomis bangomis: pirmas mažėjimas matomas bandiniuose su bio derva ir ANV nuo 0,2 % iki 0,4 %, antras mažėjimas – bandiniuose su bio derva ir ANV nuo 0,6 % iki 5,0 %. Padidėjus nano dalelių

koncentracijai, atsparumas tempimui nepadidėja, nes esant didesnei ANV masei, epoksidinės matricos viduje susidaro ANV aglomeracijos, kurios sumažina nano dalelių pridėjimo poveikį. Tačiau panašios reikšmės tarp bio dervos + ANV 0,2 %, bio dervos + ANV 0,6 % bei bio dervos + ANV 10,0 % kompozitų bandinių gali būti paaiškinamos geresniu ANV išsimašymu bio dervoje, mažesnių agregatų susidarymu ir mišinio geresniu degazavimu. Geresnių rezultatų pasiekė mokslininkas Cha su kolegomis (2017), jų tyrime naudoti funkcionalizuoti ir nefunkcionalizuoti ANV nuo 0,1 % iki 5,0 %. Skirtingų anglies nanovamzdelių rūšių kompozitai su įvairiomis koncentracijomis iki 1,0 %, parodė epoksidinės dervos mechaninių savybių rodiklių gerėjimą. Tačiau toliau didėjant ANV koncentracijai nuo 2,0 %, stiprumo riba mažėja. Kituose nagrinėtuose moksliniuose straipsniuose gaunama panaši stiprumo ribos mažėjimo tendencija, nepriklausomai ar naudojami funkcionalizuoti, ar nefunkcionalizuoti anglies nanovamzdeliai.

Pagal gautas standartinio nuokrypio reikšmes, pastebima, kad mažiausią svyravimą (0,22 MPa) apie stiprumo ribos vidurkio reikšmę turi kompozitai su 0,2 % ANV koncentracija, didžiausią (8,99 MPa) – kompozitai su 2,0 % ANV kiekiu. Vertinant variacijos koeficientą, kuo jis mažesnis, tuo gautos reikšmės yra vienarūšiškesnės ir vidurkis teisingai apibūdina tiriamą parametą. Stiprumo ribos reikšmių sklaidos (0,63 %) praktiškai nėra su 0,2 % ANV kompozitu, labai didelė sklaida (33,39 %) gauta su 2,0 % ANV kompozitu. Pagal gautą tiesės lygtį, matome, kad krypties koeficientas yra su minuso ženklu, kuris reiškia stiprumo ribos nuo anglies nanovamzdelių koncentracijos priklausomybės mažėjimą. Determinacijos koeficiento reikšmė rodo, kad tiesinės regresijos modelio tikslumas nėra didelis, t.y. realius rezultatus atspindi 27,75 % tikslumu.

36 paveiksle grafiškai pavaizduotos apskaičiuotos vidutinės santykinio pailgėjimo reikšmės.



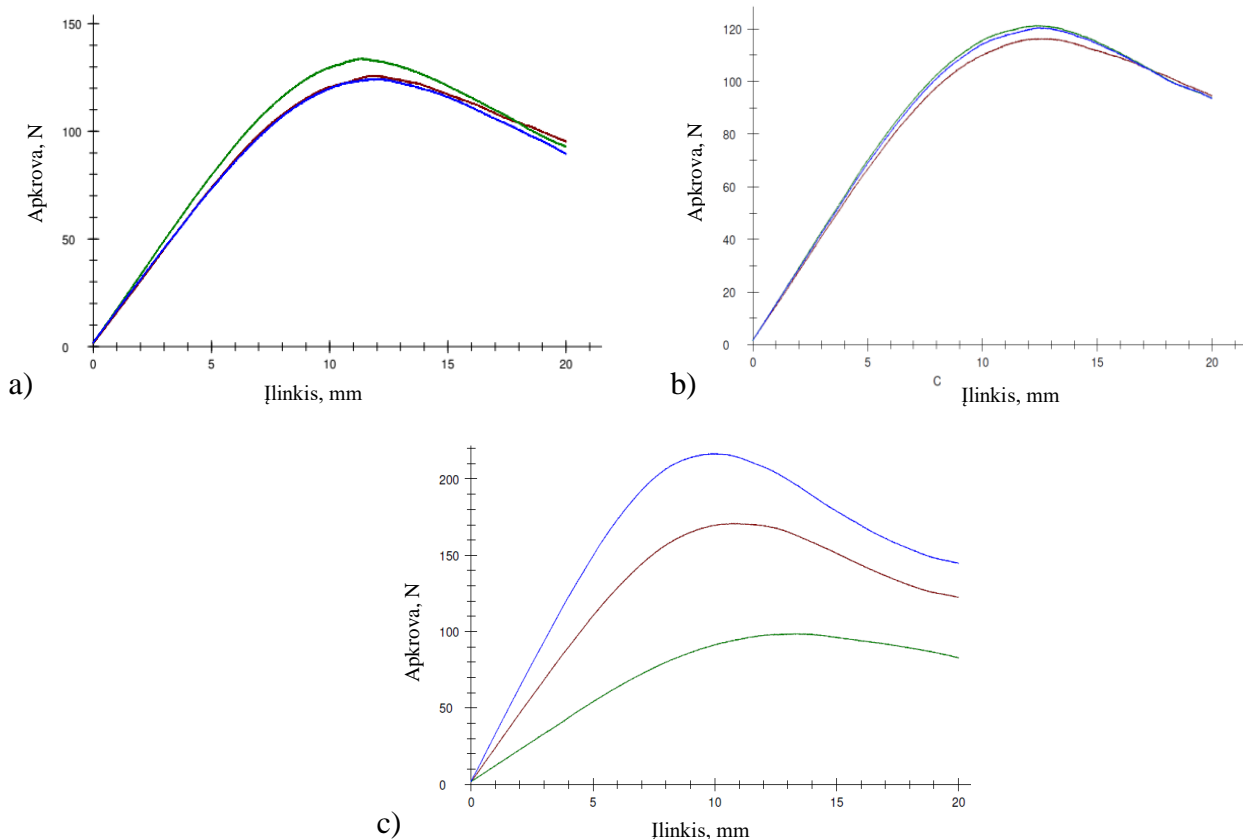
36 pav. Santykinio pailgėjimo priklausomybė nuo ANV kiekio

Iš gautų rezultatų, pastebime panašią tendenciją kaip ir su stiprumo riba. Didžiausią pailgėjimą matome su bio dervos bandiniais – 2,69 % (pagal gamintoją – 19,0 %). Beveik tokia pati reikšmė gauta su bio dervos ir 0,4 % ANV bandiniais – 2,65 %. Šiek tiek mažesnę reikšmę gavome su 0,8 % ANV bandiniu – 2,49 %. Pati mažiausia reikšmė gauta su bio dervos ir 5,0 % ANV bandiniais – 1,05 %, t.y. net 2,56 karto mažiau, lyginant su bio epoksidiniu kompozitu. Žymus pailgėjimo sumažėjimas pastebimas tarp bio dervos ir 0,2 %, 0,6 %, 2,0 %, 5,0 % ANV bandinių. Deformacijos lūžio metu tendencingai mažėja, didinant armuojančio užpildo kiekį. Taip atsitinka todėl, kad daugiasieniai anglies nanovamzdeliai yra daug trapesni ir priverčia polimerų grandinę inkaruotis. Taigi pailgėjimas sumažinamas iki minimumo ir panaudojus jėgą, kompozitas gali būti sulaužomas beveik netempiant. Epoksidinis/ ANV nano kompozitas rodo, kad pailgėjimas lūžio metu mažėja, palyginti su bio epoksidu, kuris rodo didžiausią plastiškumą. Nagrinėtuose straipsniuose pastebima panaši tendencija, kad didėjant nano dalelių kiekiui, kompozitai su ANV pasidaro trapesni ir mažiau deformuojasi tempimo metu. Tačiau, lyginant tyrimuose naudotas epoksidines dervas, gaunami skirtingi rezultatai. Mokslininko Esmaili komanda (2020) gavo tendenciją, kad visi gaminti kompozitai buvo plastiškesni nei naudota derva be priedų. Priešingus rezultatus gavo mokslininkas Cha su kolegomis (2017) – derva be priedų buvo plastiškesnė, nei visi gaminti kompozitai su ANV.

Vertinant santykinio pailgėjimo standartinio nuokrypio vertę, mažiausiai reikšmės svyruoja su 0,6 % ANV kompozitu (0,10 %), labiausiai reikšmės nuo vidurkio skiriasi 0,4 % ANV kompozituose (0,58 %). Pagal variacijos koeficientą, maža santykinio pailgėjimo reikšmių sklaida (6,77 %) pasiekta su 0,6 % ANV kompozitu, labai didelė sklaida (43,82 %) – 2,0 % ANV kompozitu. Pritaikius tiesinę priklausomybę, matomas mažėjimas, t.y. santykinis pailgėjimas mažėja, didėjant ANV koncentracijai. Determinacijos koeficientas rodo, kad tiesinės regresijos modelio tikslumas yra 38,68 %.

4.2. Lenkimo bandymo rezultatai

Bandymo mašinos kompiuterinė programa brėžia apkrovos – įlinkio diagramas. Bandymo metu matuojama apkrova prie kurios bandinys pasiekia 5,0 % deformaciją. 37 paveiksle pavaizduoti bio dervos ir bio dervos kompozitų su 0,6 % ir 0,8 % ANV koncentracijomis kiekvieno bandinio apkrovos – įlinkio kreivių pavyzdžiai. Likusios kompozitų kreivės pateiktos 2 priede.



37 pav. Apkrovos – įlinkio kreivės: a) bio derva; b) bio derva + 0,6 % ANV; c) bio derva + 0,8 % ANV

Iš apkrovos – įlinkio kreivių (2 priedas) pastebėta, kad maksimalią vidutinę apkrovą pasiekia bio dervos bandiniai su 0,8 % ANV koncentracija – 162,0 N. Lyginant su bio epoksidinės dervos rezultatu – 128,0 N, pasiektas 27,0 % geresnis rezultatas. Žemiausias rezultatas gautas su visais 0,6 % ANV bandiniais. Šiuose kompozituose apkrova siekė vidutiniškai 120,0 N, t.y. tik 4,8 % mažiau, lyginant su bio epoksidinės dervos rezultatu (128,0 N). Didžiausia įlinkio reikšmė – 12,48 mm, pasiekus 5,0 % deformaciją, gauta su bio dervos + 0,6 % ANV bandiniais. Iš diagramų galima pastebėti, kad atlaikomos apkrovos didėja, didėjant armuojančių užpildų kiekiui. Panašią tendenciją galima pastebėti ir mokslininko Esmacili su kolegomis (2020) tyrime, kurie nagrinėjo mažesnius ANV kiekius – nuo 0,1 % iki 0,5 %.

Medžiagos atsparumą lenkimui (lenkimo stiprumą – stiprį) galima išreikšti jėga, tačiau aprašant medžiagos savybes dažniausiai yra naudojamas kitas dydis – maksimalus lenkimo įtempis σ .

Įtempius galima apskaičiuoti bet kuriame apkrovos deformacijos kreivės taške pagal standarte nurodytą lygtį (14) (ASTM D790):

$$\sigma = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot d^2}; \quad (14)$$

čia σ – įtempis išoriniame paviršiuje ties viduriu, MPa;

P – bandinį veikianti jėga, N;

L – atstumas tarp atramų, mm;

b – bandinio plotis, mm;

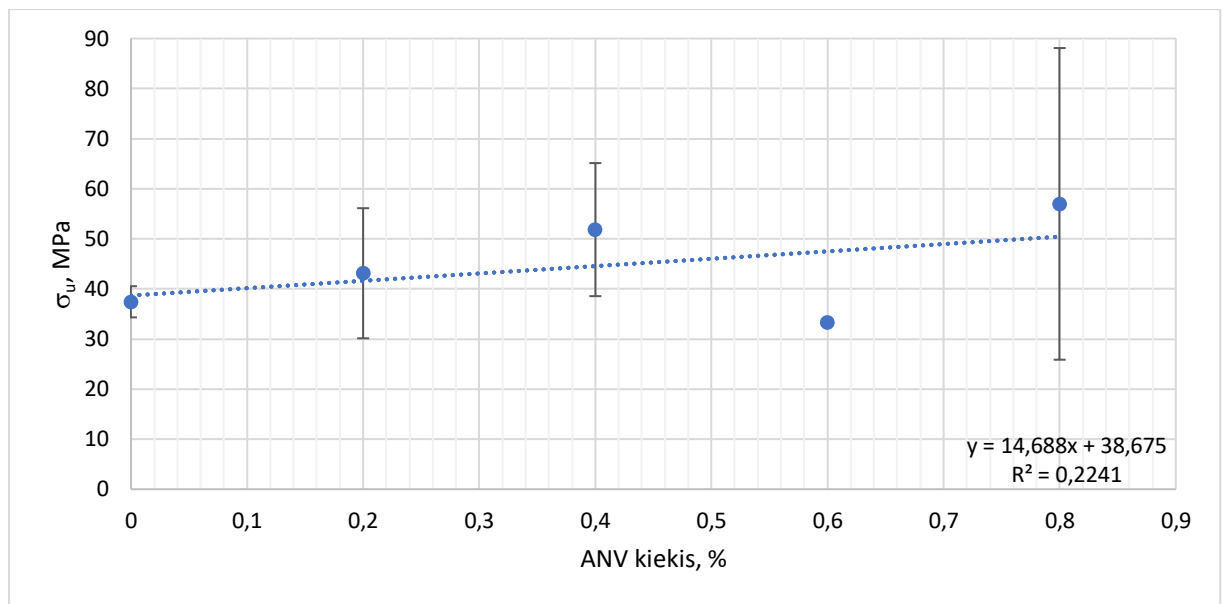
d – bandinio aukštis.

11 lentelėje pateikiamos apskaičiuotos kiekvienos rūšies kompozito trijų bandinių maksimalaus lenkimo įtempio σ vidurkio \bar{x} , standartinio nuokrypio s ir variacijos koeficientų v reikšmės.

11 lentelė. Apskaičiuotos maksimalaus lenkimo įtempio reikšmės.

ANV kiekis, %	N=3	σ , MPa
0,0	\bar{x}	37,42
	s	3,11
	v	8,31
0,2	\bar{x}	43,12
	s	12,99
	v	30,13
0,4	\bar{x}	51,84
	s	13,28
	v	25,63
0,6	\bar{x}	33,39
	s	0,44
	v	1,32
0,8	\bar{x}	56,98
	s	31,12
	v	54,62

Pagal tiesinės regresijos modelį, nubraižyta kiekvienos rūšies bandinių maksimalaus lenkimo įtempio vidurkio reikšmių tiesinė priklausomybė nuo anglies nanovamzdelių koncentracijos kompozite (38 pav.).



38 pav. Maksimalaus lenkimo įtempio priklausomybė nuo ANV kiekio

Gamintojo nurodyta bio epoksidinės dervos stiprumo ribos lenkiant reikšmė pagal kietėjimo ciklą “48 val. 20–25 °C temperatūra + 16 val. 60 °C temperatūra” yra 59 MPa. Bandymo metu gautas faktinis rezultatas yra žymiai mažesnis, t.y. 37,42 MPa. Tai reiškia, kad kompozito kietėjimo laikas ir temperatūra, gali turėti įtakos mechaninių savybių rodikliams, nes sudarytas kompozito kietėjimo ciklas skyrėsi nuo nurodyto dervos specifikacijoje. Aukščiausia stiprumo riba lenkiant – 56,98 MPa, gauta su 0,8 % ANV kompozitu. Šis rezultatas yra 1,5 karto didesnis už epoksidinės dervos kompozito faktinę reikšmę (37,42 MPa). Mažiausią pasipriešinimą lenkimui turėjo bio dervos + 0,6 % ANV bandiniai – 33,39 MPa, tai siekia 10,8 % sumažėjimą, lyginant su bio dervos rezultatu (37,42 MPa). Įtempių didėjimas gali būti susijęs su didesniu mobilių polimerų grandinių apribojimu esant apkrovai. Mokslininkai Saha ir Bal (2017) gavo panašią tendenciją – tiek tamprumo modulis, tiek stiprumo riba didėjo, didėjant funkcionalizuotų ANV koncentracijai iki 0,75 % kompozite.

Pagal gautas standartinio nuokrypio reikšmes, galime spręsti, kad mažiausią svyravimą (0,44 MPa) apie maksimalaus lenkimo įtempio vidurkio reikšmę turi kompozitai su 0,6 % ANV koncentracija, didžiausią (31,12 MPa) – kompozitai su 0,8 % ANV koncentracija. Pastebimas labai didelis verčių skirtumas, kuris gali būti siejamas su kompozito gamybos procesu, t.y. netolygiu anglies nano vamzdelių pasiskirstymu epoksidinėje matricoje bei silpna tarpusavio paviršių sąsaja. Vertinant variacijos koeficientą, lenkimo įtempio reikšmių sklaidos (1,32 %) beveik nėra su 0,6 % ANV kompozitu, labai didelė sklaida (54,62 %) gauta su 0,8 % ANV kompozitu. Pagal tiesės lygtį, matome, kad priklausomybė didėjanti, t.y. stiprumo riba lenkiant didėja, didėjant ANV koncentracijai. Determinacijos koeficiento

reikšmė rodo, kad tiesinės regresijos modelio tikslumas nėra didelis, t.y. realius rezultatus atspindi 22,41 % tikslumu.

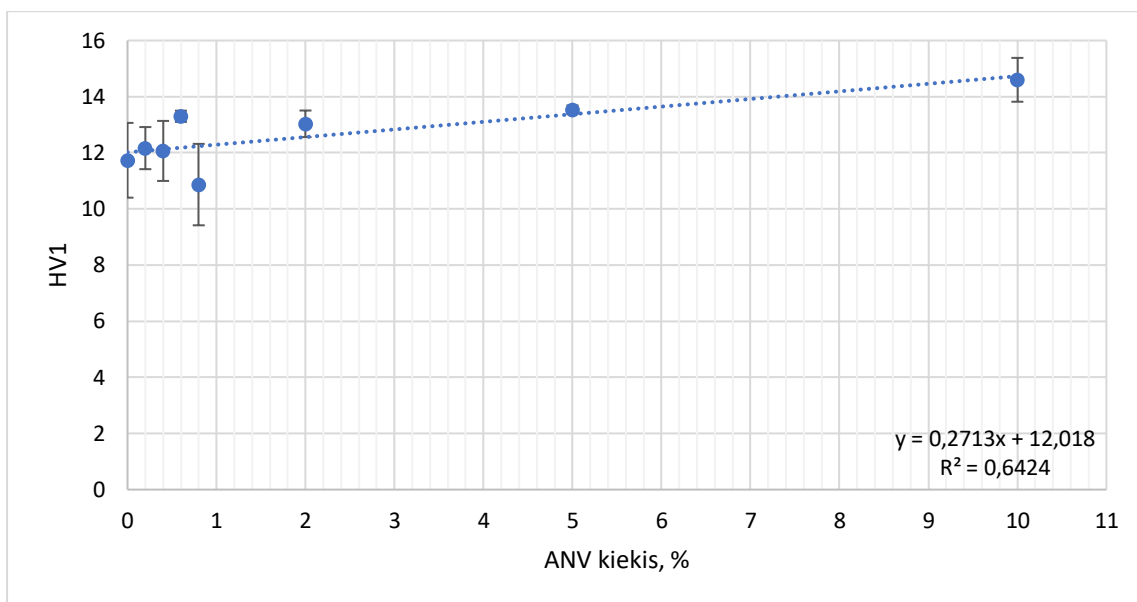
4.3. Mikrokietumo bandymo rezultatai

Kiekvieno bandinio kietumo rezultatai buvo iškart pateikiami kietumo mašinos ekrane. Mikrokietumo, pagal Vickerso metodą, reikšmių aritmetiniai vidurkiai \bar{x} , standartiniai nuokrypiai s ir variacijos koeficientai v pateikti 12 lentelėje.

12 lentelė. Apskaičiuotos mikrokietumo reikšmės.

ANV kiekis, %	N=3	HV1
0,0	\bar{x}	11,73
	s	1,33
	v	11,35
0,2	\bar{x}	12,17
	s	0,75
	v	6,17
0,4	\bar{x}	12,07
	s	1,07
	v	8,86
0,6	\bar{x}	13,30
	s	0,20
	v	1,50
0,8	\bar{x}	10,87
	s	1,45
	v	13,35
2,0	\bar{x}	13,03
	s	0,47
	v	3,63
5,0	\bar{x}	13,53
	s	0,15
	v	1,13
10,0	\bar{x}	14,60
	s	0,78
	v	5,35

39 paveiksle pateikta kiekvienos rūšies bandinių mikrokietumo vidurkio reikšmių pagal Vickerso metodą tiesinė priklausomybė nuo anglies nanovamzdelių koncentracijos kompozite (38 pav.).



39 pav. Mikrokietumo pagal Vikerso metodą priklausomybė nuo ANV kiekio

Gamintojo specifikacijose epoksidinės dervos kietumo vertė nurodyta. Bandymų metu gauta vertė yra viena iš mažiausių, t.y. 11,73. Vertinant kompozitų mikrokietumo rezultatus, didžiausia kietumo reikšmė – 14,60, pasiekta su bio dervos ir 10,0 % anglies nanovamzdelių bandiniais. Šis rezultatas už bio dervos kompozito rezultatą yra 25,5 % didesnis. Nano kompozitų kietumo reikšmės didėja – tikriausiai dėl vietomis pagerėjusio ryšio su epoksidiniu tinklu ir tolygesnės sklaidos bei sustiprinimo, kurį suteikia vamzdeliai. Žemiausia kietumo reikšmė, t.y. 10,87, gauta su 0,8 % ANV koncentracija, kuri yra 7,3 % mažesnė už bio epoksidinės dervos reikšmę. Susidarę aglomeratai sumažina anglies nanovamzdelių ir epoksidinės jungties plotą ir veikia kaip įtempio koncentracija – tai sumažina medžiagų gebėjimą atsispirti įspaudimams. Mokslininkai Saha ir Bal (2017) savo moksliniame tyrime naudodami funkcionalizuotus anglies nano vamzdelius iki 1,0 % koncentracijos, pasiekė kietumo reikšmių didėjimo tendenciją, kai nano dalelės epoksidinėje dervoje siekė iki 0,75 %. Su 1,0 % funkcionalizuotų ANV kiekiu, kompozitų kietumo reikšmės sumažėjo.

Vertinant kietumo standartinio nuokrypio vertę, mažiausiai reikšmė svyruoja su 5,0 % ANV kompozitu (0,15), labiausiai reikšmė nuo vidurkio skiriasi 0,8 % ANV kompozituose (1,45). Pagal variacijos koeficientą, labai maža kietumo reikšmių sklaida (1,13 %) pasiekta su 5,0 % ANV kompozitu, vidutinė sklaida (13,35 %) – 0,8 % ANV kompozitu. Pritaikius tiesinę priklausomybę, matomas didėjimas, t.y. kietumas didėja, didėjant ANV koncentracijai kompozite. Determinacijos koeficientas rodo, kad tiesinės regresijos modelio tikslumas yra geras, t.y. 64,24 %.

IŠVADOS

Šiame darbe daroma prielaida, kad kompozito mechaninių savybių rodikliai didėja, didėjant anglies nanovamzdelių kiekiui bio epoksidinėje dervoje.

1. Atlikus mokslinių darbų analizę, pastebėta, kad anglies nanovamzdelių kiekis iki 1,0 % pagal masę epoksidinėje dervoje, padidina mechaninių savybių rodiklius. Toliau didėjant nanovamzdelių kiekiui, didėja aglomeracijų dydis ir kiekis, mišinio klampumas, silpnėja paviršių tarp nano dalelių ir epoksidinės dervos sąsaja. Šios priežastys lemia mechaninių savybių rodiklių verčių mažėjimą.

2. Prielaidai pagrįsti, pasirinkta atlikti tempimo, lenkimo ir mikrokietumo mechaninius bandymus. Tyrimų metodika sudaryta, vadovaujantis atlikta mokslinių straipsnių analize. Kompozito gamybai naudota epoksidinė derva *SR GREENCAST 160* + kietiklis *SD7160* ir daugiasieniai anglies nanovamzdeliai. Pasirinktos septynios bio epoksidinės dervos ir anglies nanovamzdelių kompozitų kombinacijos, kurios tarpusavyje skyrėsi nano dalelių koncentracija matricoje procentais pagal masę: 0,2 %; 0,4 %; 0,6 %; 0,8 %; 2,0 %; 5,0 %; 10,0 %. Kiekvienos rūšies bandinių buvo gaminama po 3 vienetus.

3. Kompozito tempimo bandymas atliktas pagal standartą ISO 527–2. Bandymui parinkti 1A tipo, „šuns kaulo“ formos bandiniai. Stiprumo savybėms lenkiant nustatyti, pasirinktas ASTM D790 standartas. Bandinių forma – stačiakampio, kurio matmenys: ilgis 127,0 mm, plotis 12,7 mm ir storis 3,2 mm. Mikrokietumo bandymas atliktas pagal ASTM E384 standartą. Kadangi matuojamas mikro kietumas – bandinio paviršiuje padaromas mikro įspaudimas, matavimui buvo panaudoti tempimo bandymo bandiniai. Tempimo ir lenkimo bandymams buvo naudojama Zwick/ Roell universali tempimo – gniuždymo mašina Z020. Kietumo bandymui naudotas Zwick/ Roell universalus kietmatis ZHU 250.

4. Nustatyta, kad anglies nano vamzdeliais armuoto bio epoksidinės dervos kompozito atsparumo tempimui rodikliai mažėja, didėjant anglies nano vamzdelių kiekiui. Didžiausią vidutinę apkrovą – 2036,0 N, pasiekė bio dervos be anglies nanovamzdelių bandiniai. Su 5,0 % ANV koncentracija gauta 47,0 % mažesnė reikšmė, t.y. 1087,0 N, lyginant su bio dervos reikšme. Didžiausią stiprumo ribą – 39,45 MPa pasiekė bio dervos bandiniai. Mažiausia reikšmė gauta su 5,0 % ANV koncentracija – 25,47 MPa, t.y. 35,0 % mažiau lyginant su bio dervos reikšme. Didžiausias pailgėjimas gautas su bio dervos bandiniais – 2,69 %. Net 2,56 karto mažesnė reikšmė gauta su 5,0 % ANV koncentracija, t.y. 1,05 %. Kompozito trapumą lemia gamybos metu susidarę anglies nanovamzdelių aglomeratai, sumažinę ryšio stiprumą tarp armuojančio užpildo ir matricos bei nepasišalinę maži oro burbuliukai.

Nustatyta, kad anglies nano vamzdeliais armuoto bio epoksidinės dervos kompozito atsparumo lenkimui rodikliai didėja, didėjant anglies nano vamzdelių kiekiui. Maksimalią vidutinę atlaikomą apkrovą pasiekė bio dervos bandiniai su 0,8 % ANV koncentracija – 162,0 N. Lyginant su bio epoksidinės dervos rezultatu – 128,0 N, buvo pasiektas 27,0 % geresnis rezultatas. Aukščiausia stiprumo riba lenkiant – 56,98 MPa, gauta su 0,8 % ANV koncentracija. Šis rezultatas yra 1,5 karto didesnis už epoksidinės dervos kompozito faktinę reikšmę. Lenkimo savybių rodikliams nedaro įtakos anglies nanovamzdelių aglomeratai. Didėjantys įtempių rodikliai susiję su didėjančiu mobilių polimerų grandinių apribojimu, kurį skatina didėjantis anglies nanovamzdelių kiekis.

Nustatyta, kad anglies nano vamzdeliais armuoto bio epoksidinės dervos kompozito mikrokietumo rodikliai didėja, didėjant anglies nano vamzdelių kiekiui. Didžiausia mikrokietumo reikšmė – 14,60, pasiekta su 10,0 % anglies nanovamzdelių koncentracija. Šis rezultatas už bio dervos kompozito rezultatą (11,73) yra 25,5 % didesnis. Mikrokietumo reikšmių didėjimą lemia vietomis pagerėjęs anglies nanovamzdelių ryšys su epoksidiniu tinklu ir tolygesnė sklaida bei sustiprinimas, kurį suteikia anglies nanovamzdeliai.

Galime daryti išvadą, kad iškelta prielaida yra teisinga, vertinant lenkimo ir mikrokietumo bandymų rezultatus. Prielaida nėra pagrindžiama, vertinant tempimo bandymo rezultatus.

Siekiant gauti tikslesnius mechaninių savybių rodiklių rezultatus, tolesniuose tyrimuose rekomenduojama kompozitų gamybos metu naudoti ultragarsą ir vakuumą bei laikytis epoksidinės dervos specifikacijose nurodytų kietėjimo ciklą.

LITERATŪRA

1. Allaoui A., Bai S., Cheng H. M., Bai J. B. 2002. Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite, [peržiūrėta 2021 m. balandžio 30 d.]. Prieiga per Internetą: <<https://ezproxy.biblioteka.ku.lt:4417/science/article/pii/S026635380200129X>>.
2. Ajayan P. M. 1999. Nanotubes from Carbon. *Chemical Reviews*, 99(7), pp. 1787– 1799.
3. ASTM D790 standartas. Nestiprintų ir armuotų plastikų, ir elektrinių izoliacinių medžiagų lenkiamųjų savybių standartiniai bandymo metodai.
4. ASTM D6866 standartas. Standartiniai bandymo metodai kietųjų, skystųjų ir dujinių mėginių biologiniam turiniui nustatyti, naudojant radio anglies analizę.
5. ASTM E384 standartas. Standartinis medžiagų mikro įspaudimo kietumo bandymo metodas.
6. Aqel A., Kholoud M.M., El-Nour A., Ammar R. A. A., Al-Warthan A. 2012. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterization, [peržiūrėta 2021 m. balandžio 4 d.]. Prieiga per Internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535210001747>.
7. Boccarusso L., Durante M., Langella A. 2018. Lightweight hemp/bio-epoxy grid structure manufactured by a new continuous process, [peržiūrėta 2021 m. balandžio 10 d.]. Prieiga per Internetą: <<https://ezproxy.biblioteka.ku.lt:4417/science/article/pii/S1359836818302166>>.
8. Cha J., Hoon Jun G., Kyoo Park J., Cheol Kim J., Jin Ryu H., H. Hong S. 2017. Improvement of modulus, strength and fracture toughness of CNT/Epoxy nanocomposites through the functionalization of carbon nanotubes, [peržiūrėta 2021 m. balandžio 30 d.]. Prieiga per Internetą: <<https://ezproxy.biblioteka.ku.lt:4417/science/article/pii/S1359836816323022>>.
9. Cui L. J., Wang. Y. B., Xiu W. J., Wang W. Y., Xu L. H., Xu X. B., Meng Y., Li L. Y., Gao J., Chen L. T., Geng H. Z. 2013. Effect of functionalization of multi-walled carbon nanotube on the curing behavior and mechanical property of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites, *Mater. Des.* 49, 279–284.
10. Čekanavičius V. ir Murauskas G. 2014. Taikomoji regresinė analizė socialiniuose tyrimuose. Vilniaus universiteto leidykla.
11. Dabees S., Janutėnienė J., Grigaliūnienė S., Kartašovas V., Tadžijėvas A. 2019. Kompozito su anglies nano vamzdeliais savybių tyrimas. Klaipėdos universitetas, inžinerijos katedra, Klaipėda.
12. Demir B. 2020. In silico study of bio-based epoxy precursors for sustainable and renewable thermosets, [peržiūrėta 2021 m. balandžio 10 d.]. Prieiga per Internetą: <<https://ezproxy.biblioteka.ku.lt:4417/science/article/pii/S003238612030094X>>.

13. Eatemadi A., Daraee H., Karimkhanloo H., Kouhi M., Zarghami N., Akbarzadeh A., Abasi M., Hanifepour Y., Woo Joo S. 2014. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications, [peržiūrėta 2021 m. kovo 2 d.]. Prieiga per Internetą: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4141964/>>.
14. Epoksidinė derva SR GREENCAST 160, [peržiūrėta 2021 m. sausio 19 d.]. Prieiga per Internetą: <<https://www.epoxy.lt/produktas/sr-green-cast-160-bio-based-skaidri-epoksidine-derva/>>.
15. Esmaeili A., Ma D., Manes A., Oggioni T., Jiménez-Suárez A., Ureña A., Hamouda A.M.S., Sbarufatti C. 2020. An experimental and numerical investigation of highly strong and tough epoxy based nanocomposite by addition of MWCNTs: Tensile and mode I fracture tests, [peržiūrėta 2021 m. balandžio 11 d.]. Prieiga per Internetą: <<https://ezproxy.biblioteka.ku.lt:4417/science/article/pii/S0263822320326180>>.
16. Iijima S., Ichihashi T. 1993. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, Volume 363, p. 603–605.
17. Iijima S. 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 9(6348): 56–58.
18. ISO 527–2 standartas. Plastikai. Tempiamųjų savybių nustatymas. 2 dalis. Liejamųjų ir purškiamųjų plastikų bandymo sąlygos.
19. Irzhak T. F., Irzhak V. I. 2017. Epoxy Nanocomposites, [peržiūrėta 2021 m. kovo 13 d.]. Prieiga per Internetą: <<https://ezproxy.biblioteka.ku.lt:4394/content/pdf/10.1134/S0965545X17060049.pdf>>.
20. Jojibabu P., Zhang Y. X., Gangadhara Prusty B. 2020. A review of research advances in epoxy-based nanocomposites as adhesive materials, *Int. J. Adhesion Adhesives*, Vol. 96, p. 102454.
21. Khan I., Saeed K., Khan I. 2019. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, [peržiūrėta 2021 m. sausio 19 d.]. Prieiga per Internetą: <<https://ezproxy.biblioteka.ku.lt:4417/science/article/pii/S1878535217300990#b0540>>.
22. Kinloch I.A., Suhr J., Lou J., Young R.J., Ajayan P.M. 2018. Composites with carbon nanotubes and graphene: an outlook, *Science* 362, 547–553.
23. Li X., Lin H., Jiang H., Zhang Y., Liu B., Sun Y., Zhao C., 2021. Preparation and properties of a new bio-based epoxy resin/diatomite composite, [peržiūrėta 2021 m. balandžio 10 d.]. Prieiga per Internetą: <<https://ezproxy.biblioteka.ku.lt:4417/science/article/pii/S0141391021000616>>.
24. Liu J., Wang S., Peng Y., Zhu J., Zhao W., Liu X. 2021. Advances in sustainable thermosetting resins: From renewable feedstock to high performance and recyclability, [peržiūrėta 2021 m. balandžio

10 d.]. Prieiga per Internetą:
<<https://ezproxy.biblioteka.ku.lt:4417/science/article/pii/S0079670020301465>>.

25. Loos M. 2015. Carbon Nanotube Reinforced Composites, Chapter 3 - Allotropes of Carbon and Carbon Nanotubes, pp. 73–101.

26. Ma P. C., Kim J. K. 2011. Carbon Nanotubes for Polymer Reinforcement. Leibniz Institute of Polymer Research, Leibniz, Germany; Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong SAR, China.

27. Material testing machines, [peržiūrėta 2021 m. sausio 19 d.]. Prieiga per Internetą:
<<https://www.zwickroell.com/en/static-materials-testing-machine>>.

28. McCrum N. G., Buckley C. P., Bucknall C. B. 2011. Principles of Polymer Engineering, Oxford, New York.

29. Mentlik V., Michal O. 2018. Influence of SiO₂ nanoparticles and nanofibrous filler on the dielectric properties of epoxy-based composites Mater. Lett., 223, p. 41-44.

30. Mikuckis F. 2008. Medžiagų atsparumas. Mokomoji knyga. Kaunas: Ardiva.

31. Noroozi M., Zajkani A., Ghadiri M. 2021. Dynamic plastic impact behavior of CNTs/fiber/polymer multiscale laminated composite doubly curved shells, [peržiūrėta 2021 m. sausio 19 d.]. Prieiga per Internetą:
<<https://ezproxy.biblioteka.ku.lt:4417/science/article/pii/S0020740320343289>>.

32. Okabe T., Takehara T., Inose K., Hirano N., Nishikawa M., Uehara T. 2013. Curing reaction of epoxy resin composed of mixed base resin and curing agent: Experiments and molecular simulation, [peržiūrėta 2021 m. kovo 13 d.]. Prieiga per Internetą:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032386113005624?via%3Dihub>>.

33. Olsson U., Engstrand U., Rupšys P. 2007. Statistiniai metodai SAS ir MINITAB: Mokomoji knyga.

34. Pal Singha N., Gupta V. K., Pal Singh A. 2019. Graphene and carbon nanotube reinforced epoxy nanocomposites: A review, [peržiūrėta 2021 m. kovo 2 d.]. Prieiga per Internetą:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S003238611930730X>>.

35. Rana S., Figueiro R. 2016. Fibrous and Textile Materials for Composite Applications. Textile Science and Clothing Technology, 1–2 .

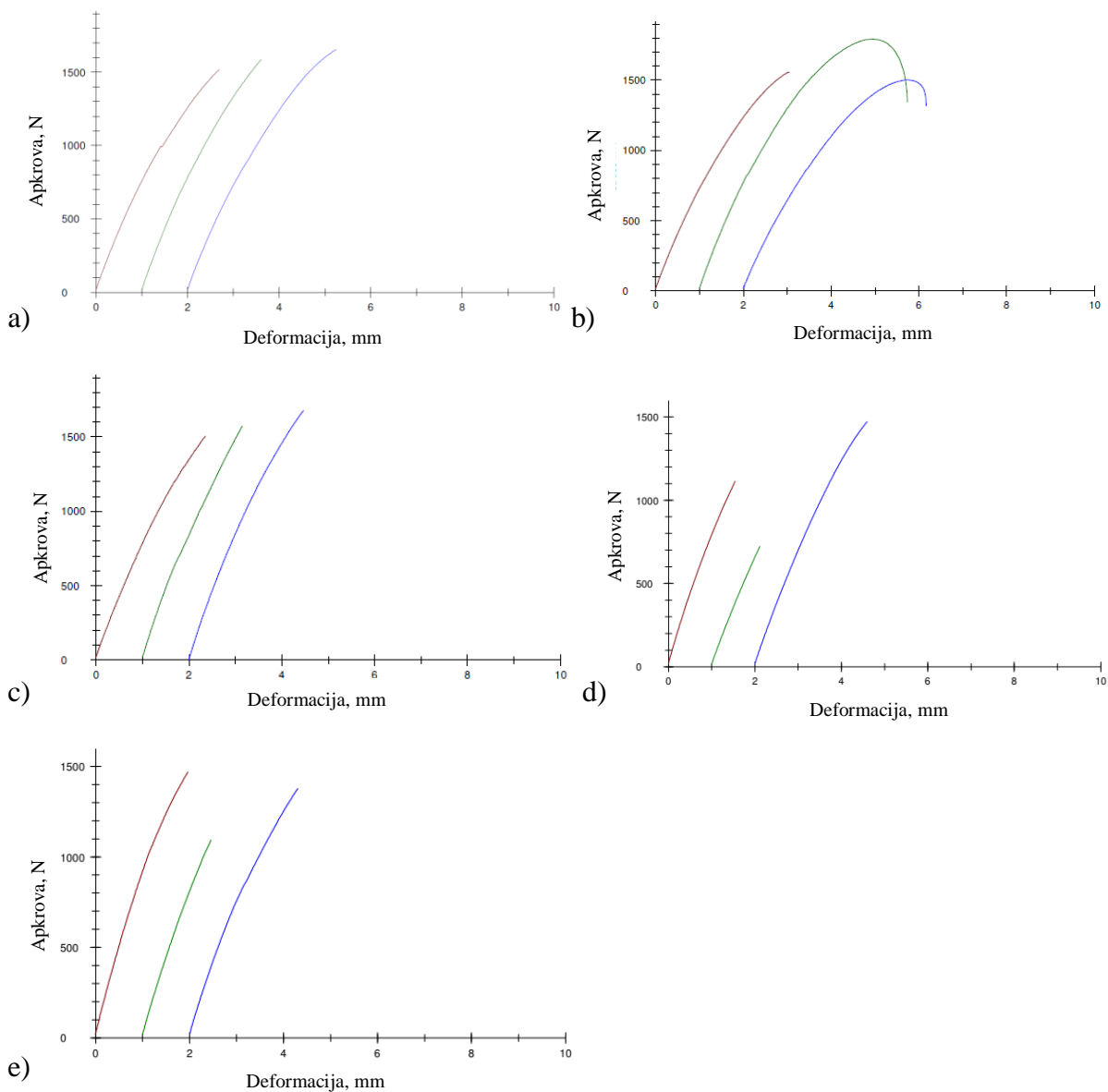
36. Rohani Rad E., Vahabi H., Rios de Anda A., Reza Saeb M., Thomas S. 2019. Bio-epoxy resins with inherent flame retardancy, [peržiūrėta 2021 m. balandžio 10 d.]. Prieiga per Internetą:
<<https://ezproxy.biblioteka.ku.lt:4417/science/article/pii/S0300944019304138>>.

37. Rosu L., Mustata F., Rosu D., Varganici C.-D., Rosca I., Rusu T. 2021. Bio-based coatings from epoxy resins crosslinked with a rosin acid derivative for wood thermal and anti-fungal protection, [peržiūrėta 2021 m. balandžio 10 d.]. Prieiga per Internetą: <<https://ezproxy.biblioteka.ku.lt:4417/science/article/pii/S0300944020312194>>.
38. Saha S., Bal S. 2017. Influence of nanotube content on the mechanical and thermo-mechanical behaviour of –COOH functionalized MWNTs/epoxy composites, [peržiūrėta 2021 m. gegužės 05 d.]. Prieiga per Internetą: <<https://ezproxy.biblioteka.ku.lt:4394/article/10.1007/s12034-017-1433-x>>.
39. Shubham K., Purohit R., Yadav P.S., Rana R.S. 2020. Study of nano-fillers embedded in polymer matrix composites to enhance its properties – A review, [peržiūrėta 2021 m. kovo 2 d.]. Prieiga per Internetą: <<https://ezproxy.biblioteka.ku.lt:4417/science/article/pii/S2214785320313845>>.
40. Singh A., Sguazzo C., Lima C. F. R. A. C., Santos L. M. N. B. F., Matos Reis J., Moreira P. M. G. P., Tavares P. J. S. 2019. Oxidative Treatment of Multi-Walled Carbon Nanotubes and its Effect on the Mechanical and Electrical Properties of Green Epoxy based Nano-Composites, [peržiūrėta 2021 m. kovo 21 d.]. Prieiga per Internetą: <<https://ezproxy.biblioteka.ku.lt:4417/science/article/pii/S2452321619303233>>.
41. Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C. 2010. Carbon nanotube-polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties, *Prog. Polym. Sci.* 35, 357–401.
42. Su X., Zhou Z., Liu J., Luo J., Liu R. 2020. A recyclable vanillin-based epoxy resin with high-performance that can compete with DGEBA, [peržiūrėta 2021 m. balandžio 10 d.]. Prieiga per Internetą: <<https://ezproxy.biblioteka.ku.lt:4417/science/article/pii/S0014305720317675>>.
43. Truong V. T., McMahon P. J., Olsson-Jacques C. L., Wilson A. R., Mathys G. I. 2010. Multi-walled carbon nanotubes of 200 nm diameter and carbon microballoons. *Nanoscience and Nanotechnology (ICONN), 2010 International Conference on, 22–26 Feb.*, pp. 66–69
44. Wan J., Zhao., Zhang X., Fan H., Zhang J., Hu D., Jin P., Wang D. 2020. Epoxy thermosets and materials derived from bio-based monomeric phenols: Transformations and performances, [peržiūrėta 2021 m. kovo 20 d.]. Prieiga per Internetą: <<https://ezproxy.biblioteka.ku.lt:4417/science/article/pii/S0079670020300800>>.
45. Xiao C., Tan Y., Yang X., Xu T., Wang L., Qi Z. 2018. Mechanical properties and strengthening mechanism of epoxy resin reinforced with nano-SiO₂ particles and multi-walled carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 695, p. 34–33.

46. Yu W., Liu C., Fan S. 2020. Advances of CNT-based systems in thermal management, [peržiūrėta 2021 m. kovo 14 d.]. Prieiga per Internetą: <<https://ezproxy.biblioteka.ku.lt:4394/content/pdf/10.1007/s12274-020-3255-1.pdf>>.
47. Zwick/Roell. Product Information. ProLine table-top machines Z005 up to Z100.
48. Zwick/Roell. Product Information ZHU250 - Universal Hardness Tester up to 250 kg.

PRIEDAI

1 priedas. Apkrovis – deformācijas kreivēs:: b) bio derva + 0,2 % ANV; c) bio derva + 0,4 % ANV; d) bio derva + 0,6 % ANV; e) bio derva + 2,0 % ANV; f) bio derva + 10,0 % ANV



2 priedas. Apkrovos – ģlinkio kreivēs:: b) bio derva + 0,2 % ANV; a) bio derva + 0,4 % ANV

