

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

(повна назва інституту/факультету)

(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

(підпис)

(ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

“ ____ ” _____ 20__ р.

**Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра**

зі спеціальності 153 Мікро та наносистемна техніка
(код і назва)

на тему: Сенсори вологи на основі плівок наноцелюлози _____

Виконав : студент 2 курсу, групи ДП-92мп
(шифр групи)

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Науковий керівник проф., д.т.н. Якименко Ю.І.
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Консультант з нормоконтролю доц., к.ф.-м.н., с.н.с.

Георгій СВЄЧНИКОВ

(підпис)

Консультант з інформаційних питань доц., к.т.н. Діденко Ю.В.

(підпис)

Рецензент доц., к.т.н., доц. Іванько К.С.
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає
запозичень з праць інших авторів без відповідних
посилань. Студент _____
(підпис)

Київ – 2020 року

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Інститут (факультет) електроніки
(повна назва)

Кафедра мікроелектроніки
(повна назва)

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Напрямок підготовки 7.05080103 Мікроелектронні інформаційні системи
(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри

(підпис)

(ініціали, прізвище)

«__» _____ 20__ р.

ЗАВДАННЯ

на дипломний проект студенту

групи ДП-92мп Ліневича Ярослава Олексійовича
(група, прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту: Сенсори вологи на основі плівок наноцелюлози , _____
керівник проекту Якименко Ю.І, д.т.н., проф.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «__» _____ 20__ р. № _____

2. Термін подання студентом проекту _____

3. Вихідні дані до проекту: Сенсори вологи на основі плівок наноцелюлози з величиною чутливості не менше 0.1 (%RH⁻¹) ,та величиною гістерезису не більше 20%. _____

4. Зміст пояснювальної записки (конкретні завдання на дипломний проект)

1. Синтез сенсорів вологи на основі наноцелюлози резистивного та ємнісного типу.

2. Розробка методики проведення вимірювань основних характеристик сенсорів вологи.

3. Вимірювання статичних та динамічних характеристик резистивних та ємнісних сенсорів вологи.

4. Встановлення впливу кількості наноцелюлози і тестового сигналу на характеристики резистивних та ємнісних сенсорів вологи.

5. Перелік графічного матеріалу (із зазначенням обов'язкових креслеників, плакатів, презентацій тощо) 1. Графіки залежності ємності сенсору в залежності від відносної вологості. 2. Графіки гістерезису. 3. Графіки циклювання. 4. Графіки коротко та довго часової стабільності. 5. Графіки залежності опору сенсору в

залежності від відносної вологості.

6. Консультанти розділів проекту*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
3–4	доц., к.т.н., Коваль В.М.	01.09	25.11

7. Дата видачі завдання 01.09.2020 .

Календарний план виконання

№	Назва етапів виконання дипломного проекту	Термін виконання етапів проекту	Примітка
1.	Огляд методики дослідження сенсорів вологи.	01.09.20-15.09.20	
2.	Синтез дослідних зразків сенсорів вологи.	16.09.20-24.09.20	
3.	Проведення вимірювань та аналіз характеристик сенсорів.	25.09.20-01.10.20	
4.	Розробка стартап проекту.	02.10.20-15.11.20	
5.	Оформлення результатів дипломної роботи .	16.11.20-02.12.20	

Студент

(підпис)

Ліневич Я.О.

(ініціали, прізвище)

Керівник проекту

(підпис)

Якименко Ю. І.

* Консультантом не може бути зазначено керівника дипломного проекту.

РЕФЕРАТ

Роботу викладено на 85 сторінках, вона містить 5 розділи, 17 ілюстрацій, 7 таблиць та 38 джерел в переліку посилань.

Об'єктом дослідження є резистивні та ємнісні сенсори вологи на основі наноцелюлози.

Предмет роботи – дослідження впливу кількості наноцелюлози на поверхні сенсора та частоти тестового сигналу на величину вологочутливості, повторюваності, реверсивності та стабільності роботи приладу.

Мета роботи – розробка сенсорів вологи на основі плівок наноцелюлози в якості вологочутливого шару для біорозкладної електроніки.

В першому розділі подано огляд основних типів сенсорів вологи, та огляд методів дослідження основних характеристик сенсорів вологи.

В другому розділі роботи описується основні методи синтезу наноцелюлози, та аналіз характеристик цього природнього полімеру, з сферами його використання.

В третьому розділі наведено технологія виготовлення та методика дослідження сенсорів вологи на основі наноцелюлози.

В четвертому розділі наведено дослідження характеристик резистивних та ємнісних сенсорів вологи на основі плівок наноцелюлози, та проведено аналіз отриманих даних.

П'ятий розділ включає в себе стартап-проект на основі проведених досліджень. Опис та технологічний аудит ідеї, аналіз ринку, розробка ринкової стратегії та маркетингової програми стартап-проекту.

СЕНСОР ВОЛОГИ, ПЛІВКА НАНОЦЕЛЮЛОЗИ, РЕЗИСТИВНІ ТА ЄМНІСНІ СЕНСОРИ, ДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ, СТАТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ.

ABSTRACT

The work presented on 85 pages, it contains 5 sections, 17 illustrations, 7 tables and 38 sources in the list of references.

The object of the research is resistive and capacitive moisture sensors based on nanocellulose.

The subject of the work is the study of the influence of the amount of nanocellulose on the sensor surface and the frequency of the test signal on the value of moisture sensitivity, repeatability, reversibility and stability of the device.

The purpose of the work is to develop moisture sensors based on nanocellulose films as a moisture-sensitive layer for biodegradable electronics..

The first section provides an overview of the main types of moisture sensors, and an overview of methods for studying the main characteristics of moisture sensors.

The second section describes the main methods of nanocellulose synthesis and analysis of the characteristics of this natural polymer, with the areas of its use.

The third section presents the manufacturing technology and methods of research of moisture sensors based on nanocellulose.

The fourth section presents a study of the characteristics of resistive and capacitive moisture sensors based on nanocellulose films, and analyzes the obtained data.

The fifth section includes a startup project based on research. Description and technological audit of the idea, market analysis, development of market strategy and marketing program of the startup project.

HUMIDITY SENSOR, NANOCELLULOSE FILM, RESISTIVE AND CAPACITIVE SENSORS, DYNAMIC CHARACTERISTICS, STATIC CHARACTERISTICS.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	8
ВСТУП.....	9
1. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ СЕНСОРІВ ВОЛОГИ	11
1.1 Основні поняття про вологість	11
1.2.Методи й засоби виміру вологості	14
1.3. Статичні характеристики датчиків.....	21
1.4.Динамічні характеристики датчиків	22
2. АНАЛІЗ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ.....	25
2.1.Загальна характеристика і області використання наноцелюлози	25
2.2. Рослинна сировина, що використовується для отримання наноцелюлози .	30
2.3 Методи синтезу наноцелюлози.....	33
2.4. Властивості наноцелюлозних плівок	39
3. ТЕХНОЛОГІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ СЕНСОРІВ ВОЛОГИ НА ОСНОВІ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ	48
3.1 Технологічний процес виготовлення сенсорів вологи.....	48
3.2 Опис вимірювального стенду для тестування сенсорів вологи	49
4. ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК СЕНСОРІВ ВОЛОГИ НА ОСНОВІ ПЛІВОК НАНОЦЕЛЮЛОЗИ	55
4.1. Статичні і динамічні характеристики ємнісних сенсорів вологи на основі наноцелюлози	55
4.2. Статичні і динамічні характеристики резистивних сенсорів вологи на основі наноцелюлози	66
5. РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ	75
5.1. Опис ідеї проекту	75
5.2. Технологічний аудит ідеї проекту	75
5.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту.....	75
5.4. Розроблення ринкової стратегії проекту	79
ВИСНОВКИ.....	82

Додаток А.....	83
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	84

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

НЦ – наноцелюлоза;

ВАХ – вольт-амперна характеристика;

ІЧ – інфрачервоний;

НЧ – наночастинки;

ПВХ – полівінілхлорид;

УФ – ультрафіолет;

CNF – целюлозні нановолокна;

MFC – мікроволокниста целюлоза;

CNC – нанокристали целюлози;

ТЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія;

SEM – скануюча електронна мікроскопія;

AFM – атомно-силова мікроскопія;

WAXS – ширококутне рентгенівське розсіювання.

ВСТУП

Датчики вологості отримали широке поширення в різних сферах людського життя: від повсякденного життя та медицини до промисловості, сільського господарства та транспорту. Відомо, що вологість повітря в межах 40% - 60% необхідна для комфортного існування людини. Оскільки занадто сухе повітря викликає сонливість, подразнення дихання, сухість шкіри, тоді як при високій вологості повітря спостерігається зниження шкірного дихання та потовиділення. Тому датчики вологості встановлюються в різних системах клімат-контролю будинку, наприклад, в кондиціонерах. У харчовій промисловості для зберігання харчових продуктів необхідна відносна вологість 85-90%, оскільки при низькому значенні вологості відбувається втрата ваги, а при високому значенні вологості з'являється цвіль. Але в мікроелектроніці вологість повинна бути мінімальною (менше 1%), щоб уникнути негативного впливу на процес виготовлення чипів. Сільське господарство вимагає вологої атмосфери для проростання рослин на рівні 50 - 100%. У медицині датчики вологості застосовуються, наприклад, в інкубаторах, де відносна вологість підтримується на рівні 50-80%. Також датчики вологості використовуються в автомобільній промисловості для знешкоджувача вікон та конвеєра двигуна.

Електронний датчик вологості складається з чутливого до вологості матеріалу та перетворювача. Вологочутливий шар поглинає молекули води в атмосферному повітрі, а електронний перетворювач видає електричний сигнал відповідно до вмісту вологи в ньому. Існує декілька методів перетворення сигналу в конструкції датчиків вологості (резистивні, ємнісні, оптичні, механічні та акустичні методи), але найчастіше використовуються перетворювачі резистивного та ємнісного типів. Вологочутливий шар зазвичай виготовляється з полімерів завдяки їх низькій вартості, високій чутливості, швидкій реакції та гнучкості. Але в них існує ряд проблем. Зокрема, значне забруднення довкілля під час їх виготовлення, та потреба в утилізації, адже вони не розкладаються самочинно. На

протипагу їм, наноцелюлоза є гарним біо-замінником штучних полімерів у датчиках вологості завдяки великій кількості гідроксильних груп та наноструктурованій морфології, що забезпечують їй гарні гідрофільні властивості та добре розвинену чутливу поверхню, і головне це біорозкладний матеріал який не шкодить довкіллю, та легко відновлювальний природний матеріал у якості сировини. Як результат, можна буде отримати високочутливі датчики вологості, виробничий процес яких є нетоксичним і не забруднює навколишнє середовище і які здатні самовільно розкладатися в природі.

Томе метою роботи є розробка сенсорів вологи на основі плівок наноцелюлози в якості вологочутливого шару для біорозкладної електроніки.

При цьому необхідно було вирішити ряд завдань:

1. Синтезувати сенсори вологи на основі плівок наноцелюлози резистивного та ємнісного типу.
2. Розробити методику проведення вимірювань основних характеристик сенсорів вологи.
3. Провести вимірювання статичних та динамічних характеристик резистивних та ємнісних сенсорів вологи.
4. Встановити вплив кількості наноцелюлози і частоти тестового сигналу на характеристики резистивних та ємнісних сенсорів вологи.

1. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ СЕНСОРІВ ВОЛОГИ

1.1 Основні поняття про вологість

Вода є однією з головних частин навколишнього повітря і необхідною складовою всього живого, включаючи людей, рослин, тварин, комах... Комфорт навколишнього середовища в основному визначається двома факторами: відносною вологістю та температурою. Наприклад у далекому Сибіру температура -30°C (хоча в межах нашої країни це б вважалося дуже низькою температурою) , але зимове повітря дуже сухе, і ви будете почувати себе дуже комфортно, але в Клівленді, розташованому у вологому районі на березі озера, при 0°C , вам буде абсолютно некомфортно себе почувати . (тут враховуються лише кліматичні фактори тобто природні). Робота багатьох пристроїв нашого побуту і промисловості також сильно залежить від рівня вологості, адже як всім нам відомо що велика вологість негативно впливає на електроніку. Тому як правило, всі характеристики обладнання зазвичай визначаються при відносній вологості 50% і температурі $20-25^{\circ}\text{C}$. Волога входить до складу більшості продуктів та матеріалів. Тому можна сказати, що більшу частину валового національного продукту будь-якої країни світу становить вода.

Для виміру вологості використовуються прилади, названі гігрометрами. Чутливий елемент будь-якого гігрометра повинен вибірково реагувати на зміни концентрації води. Його реакцією може бути зміна внутрішньої властивостей та характеристики (залежно від вибраного матеріалу для чутливого елементу).

Датчики, що використовуються для вимірювання вологості та температури точки роси, є ємнісними провідними, резистивними вібраційними та оптичними. Оптичний газовий датчик визначає точку роси, а оптичний гігрометр вимірює вміст води в органічному розчині, поглинаючи ближнє інфрачервоне випромінювання в діапазоні 1,9 – 2,7.

Використовуються різні одиниці для кількісної оцінки вологості та складу води. Вологість газу в системах СІ іноді виражається як кількість водяної пари на кубічний метр (г / м³). Склад води в рідинах і твердих речовинах зазвичай вказується у відсотках від загальної маси. Склад води у важкозмішуваному розчині визначається як частки води на мільйон частин.

У навколишньому повітрі завжди міститься певна кількість водяної пари. Коли наявність водяної пари спричиняє або впливає на хімічні, фізичні та біологічні процеси, виникає потреба постійно контролювати вологість, для цього і винайдені гігрометри. Існує два основних методи вимірювання для визначення вмісту вологи. Розрізняють абсолютну та відносну вологість.

Абсолютна вологість. Абсолютна вологість W_a –вказує, на кількість води що міститься в 1 м³ повітря, г/м³

$$W_a = \frac{m_{H_2O}}{V_{\Pi}}, \quad (1.1)$$

де m – маса води, г; V – об'єм повітря, м³.

Повітря, як суміш газу та пари, завжди містить водяну пару. Водяна пара створює певний тиск, який називається тиском водяної пари. Це частина загального тиску.

Тиск пари і, отже, абсолютна вологість повітря можуть зростати лише до певної межі насичення при певній температурі. Цей максимально можливий тиск називається тиском насичення. Температурна залежність тиску насичення побудована на кривій тиску водяної пари.

Наявність тиску навколишнього середовища або інших газів не впливає на криву тиску водяної пари. Вологість насичення досягається максимальною кількістю водяної пари.

При подальшому прийомі води утворюється конденсація пари. Надлишки водяної пари з'являються у вигляді дощу, туману або конденсованої води. Підтримуйте насиченість. Якщо насичене гаряче повітря охолоне, також відбудеться конденсація. Тепер охолоджене повітря буде поглинати менше вологи.

Температура, при якій це відбувається, називається температурою точки насичення. Виражається в ° С. За допомогою точки насичення можна встановити тиск водяної пари вологого повітря на кривій тиску водяної пари. Тому точка насичення - це одиниця виміру кількості води у вологому повітрі. Виберіть абсолютне значення вологості відповідно до проектних вимог. Різні розміри мають постійні стосунки між собою

Відносна вологість. Вологість насичення W_{sat} визначає максимальну кількість води, яка є міститися в 1 м³ повітря при певній температурі і атмосферному тиску без створення конденсату, г/м³

$$W_{sat} = \frac{m_{maxH_2O}}{V_n} \quad (1.2)$$

де $m_{max} H_2O$ —максимальна кількість води, г.

При високих температурах повітря здатне поглинути більше вологи, ніж при низьких. Відносна вологість повітря прямо пропорційна загальному тиску повітря. Оскільки тиск насичення залежить лише від температури, відносна вологість повітря також залежить від температури. Якщо температура зростає, відносна вологість повітря зменшиться, і навпаки. Вплив коливань температури на відносну вологість може бути значним в залежності від умов.

1.2.Методи й засоби виміру вологості

Вологість та молекулярний склад води у речовинах та матеріалах є однією з найважливіших характеристик сполук. Було зазначено, що воду потрібно вимірювати у формі вологи в газах (концентрація водяної пари), рідких сумішах (характерних для молекул води) та твердих речовинах, яка є частиною кристалічної структури. Тому колекція методів та приладів для вимірювання вмісту молекул води в матеріалах дуже різноманітна.

Традиція технології вимірювань, що базується на щоденному досвіді, призвела до того, що при вимірюванні вологості існує особливий випадок, коли необхідно знати абсолютне або відносне значення вологи в речовині на основі впливу вологи. – це процентне відношення реальної вологості речовини до максимальної в даних умовах. Якщо необхідно знати, наприклад, зміну електричних або механічних властивостей речовини, у цьому випадку визначальне є абсолютне значення вмісту вологи. Те ж саме ставиться до вмісту вологи в нафті, у продуктах харчування й т.д. Коли необхідно визначити швидкість висихання мокрих предметів, комфорт навколишнього середовища або метеорологічних умов, першим є відношення фактичної вологості (наприклад, повітря) до максимально можливої вологості при певній температурі.

У зв'язку з цим характеристики вологості та розміри та одиниці вологості поділяються на характеристики вологовмісту.

Волговміст – величина та одиниця, що відображає фактичний вміст вологи в речовині. Основною характеристикою параметру є абсолютна вологість, що являє собою кількість вологи в одиниці об'єму.

(1.3)

До цього класу характеристик можна віднести парціальний тиск водяного пару у газах, абсолютну концентрацію молекул води для газу як:

$$n_{H_2O} = n_0 \frac{P_{H_2O}}{P_0} \frac{T_0}{T} \quad (1.4)$$

де T – абсолютна температура, n_0 – постійна Лошмидта, рівна кількості молекул ідеального газу в 1 см^3 при нормальних умовах, тобто при $p_0 = 760 \text{ мм.рт.ст.}$ й $T_0 = 273,1 \text{ К}$. Ця характеристика абсолютної вологості зазвичай використовується як точка роси, тобто температура, при якій абсолютна вологість даного газу стає 100% . Метеорологи вводять цю характеристику в метод гігрометрії, оскільки вона є найбільш характерною для визначення моменту роси та визначення її кількості.

Вологостан – це процентне співвідношення, яке відповідає відношенню абсолютної вологості до максимально можливої за певній температурі:

$$\varphi\% = \frac{A}{A_{\text{Вас}}} * 100 \quad (1.5)$$

Відносна вологість характеризується так званим парціальним дефіцитом тиску, який дорівнює відношенню парціального тиску води при даній температурі до максимально можливого тиску. Недостатня точка роси дуже рідко зустрічається при вимірюванні.

Зв'язок температури й максимально можливою вологістю повітря задається рівнянням пружності насичених парів води. Це рівняння має вигляд:

$$\log P_{\text{мл}} = A + B \log \frac{1}{T} + C \log T \quad (1.6)$$

Насправді частіше використовують таблицю тиску насиченої пари на рівних поверхнях води або льоду при різних температурах. Ці дані наведені в додатку А. Відповідно до стандартних довідкових даних, наведених у Додатку А, майже весь переліки характеристик вологості . На основі їх бази, наприклад, відносну вологість, точку роси тощо можна знайти за відомих абсолютних рівнів вологості та температури, щоб фактично виразити будь-яку характеристику вологості газу.

Серед обладнання, що використовується для вимірювання вологості, найпоширенішим є прилади , що використовується для визначення вмісту води в газовому середовищі так звані – гігрометри. Той самий гігрометр найчастіше використовується для вимірювання вологості твердих і насипних тіл, лише процес підготовки зразка до аналізу включає перетворення вологи в газову фазу, а потім аналіз. В принципі, існують методи безпосереднього вимірювання вологості рідин і твердих речовин, наприклад, за допомогою ядерно-магнітного резонансу. Обладнання, побудоване за цим принципом, дуже складне, дороге і вимагає високих навичок оператора.

Гігрометри - це один з найпопулярніших вимірювальних приладів (а саме з самостійний приладів), Тому якісні і дешеві приладу цього роду давно потребуються метеорологами. Адже змінюючи вологість та з тиск і температуру, ви можете прогнозувати погоду, контролювати комфорт свого проживання та керувати різними процесами. Наприклад, контроль вологості на електростанціях, телефонних станціях та поліграфічній промисловості є важливим для забезпечення нормальної роботи.

Попит на гігрометри призвів до розробки та виробництва багатьох різних типів обладнання. Більшість приладів виміру вологості являють собою датчики вологості з аналоговим сигналом, або в цифровій формі сигналу . Оскільки індикаторами є здебільшого є механічні пристрої, або електровимірювальні

прилади, але після літ. огляду зупинимося на датчиках вологості, що визначають майже всі функціональні можливості приладів для виміру волги.

Всі види гігрометрів можна в основному класифікувати за принципом дії:

- волосяні датчики, (принцип дії яких базується на властивості волосся змінювати довжину за зміни вологості у середовищі);
- ємнісні датчики, (принцип дії яких базується на зміні вологості що спричиняє зміну електричної ємності конденсатора з діелектриком чутливим до волги);
- резистивні датчики, (принцип дії яких базується на зміні опору провідника, на поверхню якого нанесений гігроскопічний шар);

П'єзосорбційні датчики, у яких волога, поглинена гігроскопічним покриттям, змінює власну частоту коливань п'єзокристала, на поверхню якого нанесений шар;

- датчик температури крапки роси, у якому фіксується температура, що відповідає переходу дзеркального відбиття металевою поверхнею в дифузійне;
- оптичний абсорбційний датчик, у якому реєструється частка поглиненої енергії світла в смугах поглинання парами води електромагнітного випромінювання.

Найбільш древній, найбільш простий і найбільш дешевий датчик вологості являє собою звичайне волосся, натягнуте між двома пружинами. Для виміру вологості використовується властивість волосся змінювати довжину при зміні вологості. Незважаючи на гадану примітивність такого датчика й на те, що процес, що лежить в основі виміру, не визначається законами фізики й тому не піддається розрахунку, гігрометри з волоссяними датчиками виготовляються у великій кількості.

Ємнісні датчики вологості в цей час по масовості використання конкурують і навіть перевершують волоссяні, оскільки по простоті й дешевезні вони не поступаються волоссяним. Вимірюваною фізичною величиною є ємність конденсатора, а це означає, що як індикатор або вихідний пристрій може використовуватися будь-який пристрій вимірювання ємності..

На поверхні алюмінієвого покриття утвориться тонка плівка окису Al_2O_3 . Далі на окислену поверхню наноситься напилюванням другий електрод з металу,

що вільно пропускає пари води. Такими матеріалами можуть бути тонкі плівки паладію, родію або платини. Зовнішній пористий електрод є другою пластиною конденсатора.

Конструкція більшості резистивних датчиків вологості являє собою меандр із двох не дотичних електродів, на поверхню якого нанесений тонкий шар гігроскопічного діелектрика. Задача цього шару, полягає поглинанні вологи з навколишнього середовища.. Про вологість судять по зміні опору або провідності такого елемента.

Нещодавно (в останні роки) з'явилися гігрометри, в основі яких лежить закон Ламберта-Бугера-Бера,(це – основний фізичний закон), про поглинання електромагнітного випромінювання. Відповідно до цього закону інтенсивність електромагнітного випромінювання I_λ рівне:

$$I_\lambda = I_0 e^{-\delta_\lambda N l} \quad (1.7)$$

де I_λ – інтенсивність випромінювання, що падає на поглинаючий стовп; N – концентрація поглинаючих атомів (кількість молекул в одиниці об'єму); l – довжина поглинаючого стовпа, δ_λ – молекулярна константа, рівна площі «тіні», створюваної одним атомом і вираженої у відповідних одиницях.

Водяна пара має сильну смугу поглинання в інфрачервоній області спектра і довжину хвилі від 185 нм до 110 нм у так званій вакуумній ультрафіолетовій області. Існують окремі розробки для створення інфрачервоного та ультрафіолетового оптичних гігrometerів, і всі вони мають загальний позитивний якісний миттєвий характер гігрометра . Це означає рекордну швидкість для аналізу сигналу зразка, розміщеного між джерелом світла та фотодетектором. Інші характеристики оптичного датчика визначаються тим, що в інфрачервоній області поглинання молекул води відповідає ступеню свободи обертальних коливань. Це означає, що ймовірність переходу та відповідний кут поглинання у законі Ламберта-Бугера-Буля залежать від температури об'єкта. У вакуумній ультрафіолетовій області кут поглинання не залежить від температури. Тому УФ-датчик вологості є більш успішним, але інфрачервона технологія, яка

використовується в інфрачервоному датчику вологості, простіша в експлуатації, ніж технологія VUV. В оптичних датчиків є й один загальний недолік – вплив на показання компонентів, що заважають. В інфрачервоній області це різні молекулярні гази, наприклад окису вуглецю, сірки, азоту, вуглеводні і т.д. У вакуумному ультрафіолеті основним компонентом, що заважає, є кисень. Проте можна вибрати довжини хвиль у ВУФ, де поглинання кисню мінімальне, а поглинання пару води є максимальним. Наприклад, зручною областю є випромінювання резонансної лінії водню з довжиною хвилі $\lambda = 121,6$ нм. На цій довжині хвилі в кисню спостерігається «вікно» прозорості в той час, як пари води помітно поглинають. Іншою можливістю є використання випромінювання ртуті з довжиною хвилі 184,9 нм. У цій області кисень випромінювання не поглинає й весь сигнал поглинання визначається парами води.

Відстань між резонансною водневою лампою з вікном із фтористого магнію та фотопробіркою з нікелевим катодом становить кілька міліметрів. Межа довгохвильової чутливості нікелевої фототрубки становить 190 нм. Межа короткохвильової прозорості вікна фтористого магнію становить 110 нм. У цьому діапазоні довжин хвиль (від 190 до 110 нм) спектру водневої лампи існує лише 121,6 нм резонансного випромінювання, яке використовується для вимірювання абсолютної вологості без будь-якої монохроматизації. В оптичного датчика є ще одна особливість – можливість змінювати чутливість зміною відстані від лампи до фотоприймача. Справді, зі збільшенням відстані нахил характеристики dU/dN вихідного сигналу від концентрації прямо пропорційний величині зазору між лампою й фотодіодом.

Ще однією дуже важливою характеристикою оптичного датчика є наслідок із закону Ламберта-Бугера-Бера, який рідко входить в потреби калібрування такого сенсора тільки в одній крапці. Але, якщо визначити сигнал приладу при одній концентрації відносної вологості, то виконати шкалу приладу все-таки можна, розрахувавши на тій підставі, що зміна логарифма сигналів при різних концентраціях дорівнює:

$$\Delta \log I = (\log I_o - \log I_\lambda) = \delta_\lambda N l \quad (1.8)$$

де N – концентрація молекул в одиниці об'єму; δ_λ – кут поглинання, l – довжина поглинаючого проміжку.

Насправді пристрій, який називається психрометром, зазвичай використовується для визначення відносної та абсолютної вологості. Психрометр – це два однакові термометри, один з яких обмотаний гнітом і змочений водою. Якщо відносна вологість не становить 100%, температура термометра з вологою колбою нижча, ніж температура термометра з сухою колбою. Чим нижча відносна вологість, тим більша різниця між показаннями термометрів сухої колби та мокрої колби. Для психрометрів різної конструкції так звані психрометри знайдуть на них характеристики вологості. Психрометр не є самим зручний приладом в експлуатації, з причини того, що його показання не просто автоматизувати, і потрібне постійне зволоження гніта. Однак психрометр – це найпростіший метод, і в той же час це досить точний і надійний метод вимірювання вологості. Завдяки психрометрам часто калібрують гігрометри з волоссям, ємнісні або резистивні датчики.

В підсумок, після аналізу методів вимірювання вологості рідин і твердих речовин. Найпоширеніший метод – висушити або випарувати воду з речовини, а потім зважити. Зразок, як правило, сушать, поки його маса більше не змінюється. У цьому випадку, звичайно, є два припущення. Перше полягає в тому, що у вибраному режимі випаровування вся сортована і хімічно поєднана вода зникає. По-друге, ніякі інші інгредієнти не випаровуються разом з водою. Очевидно, що у багатьох випадках важко гарантувати правильність процедури випаровування. Інший поширений метод вимірювання вологості рідин і твердих речовин – це коли волога в рідинах і твердих речовинах надходить у газову фазу в закритому об'ємі. У цьому випадку, потрібно стандартизувати метод підготовки зразків та використовують для вимірювання один із вищезазначених типів гігрометрів, призначених для вимірювання вологи в газовій фазі. Але є необхідність для

отримання надійних результатів такі пристрої потрібують відкалібровані на основі стандартних зразків вологості.

1.3. Статичні характеристики датчиків

Статичні характеристики датчиків слугують показником, наскільки коректно та стабільно вихід датчика S відображає сигнал що вимірюється через певний час після її зміни. Основними параметрами для цієї характеристики вважають: чутливість, роздільна здатність, лінійність, дрейф, робочий діапазон, повторюваність і відтворюваність результату. В науці статичну характеристику сенсору прийнято називати – тарувальною характеристикою. Вона може бути як лінійною так і нелінійною. Але зручності обробки результаті краще використовувати лінійну характеристику $s = f(x)$. Це зазвичай проводять шляхом введення спеціальної корекції в різні секції сенсора .

Чутливість (sensitivity) є важливим показником статичних характеристик датчиків. Вона визначається як відношення приросту обсягу вхідного сигналу до відповідної зміни вихідного, що спричинює збільшення. Чутливість виражається :

$$S = \lim_{\Delta\lambda \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta s}{\Delta\lambda} \right) = \frac{ds}{d\lambda} \quad (1.9)$$

Роздільна здатність (resolution) – Це мінімальна зміна вхідного сигналу, яку може відчувати датчик.

Точність (accuracy) це ступінь близькості, між величиною виміряною і дійсною яку потрібно виміряти.

В процесі виміру параметра в сигнал s можуть зазнати різних похибок, (що

потрібно враховувати), в основному це : методичні, динамічні та інструментальні похибок. У приладобудуванні точність датчиків оцінюють:

$$\varepsilon = \frac{\Delta\lambda}{L_\lambda} \text{ або } \frac{\Delta s}{L_s} \quad (1.10)$$

Лінійність (linearity) – це максимальне відхилення вимірюваних значень датчика від ідеальної кривої.

Статичне підсилення (static gain) це підсилення по постійному струму (d.c. gain) – це коефіцієнт підсилення датчика при необхідності на дуже низьких частотах.

Дрейф (drift) датчика відноситься до зміни вихідного сигналу датчика з часом, за постійної складової вхідного сигналу. Існує дві причини зсуву: одна – це власні структурні параметри датчика; інший – навколишнє середовище (наприклад, температура, вологість тощо).

Гістерезис (hysteresis) явище того, що характеристична крива вхідного та вихід сигналу не збігається з кривою вихідної характеристики. Вимірюють гістерезис, підчас поступового збільшення з малих на великі значень сигналу (позитивний хід) і навпаки великих на малі (зворотний хід). Для вхідного сигналу однакового розміру позитивні та негативні вихідні сигнали датчика різняться за розміром. Ця різниця називається величиною гістерезису.

1.4. Динамічні характеристики датчиків

Хоча динамічні характеристики датчика характеризуються цілим рядом параметрів, які, однак, майже не прийнято наводити в технічних описах від виробників. Для уніфікації динамічного методу випробувань та порівняльних

характеристик різних датчиків типові входні дії, можуть бути використані для заміщення фактичного зовнішнього впливу (t). Ці входні дії в основному є ступенями, імпульсами та гармоніками, що розпізнається. Реакція на типовий вплив зазвичай визначається методом перетворення Лапласа з відомою передавальною функцією датчика.

Динамічну характеристику датчика можна експериментально отримати з реакції на стрибок вимірюваної входної величини. Параметри, що описують реакцію датчика, дають уяву про його швидкодію (наприклад час нарощення, запізнювання, час досягнення першого максимуму), інерційних властивостей (відносне перерегулювання, час встановлення) і точності (зміщення).

Потрібно мінімізувати наступні параметри.

Час проходження зони нечутливості (dead time) – це час між стартом вимірювання дослідної фізичної величини і моментом початку зміни вихідного сигналу.

Час підйому (rise time) – це час, протягом якого датчик проходить від 10% до 90% стійкої реакції.

Час затримки (delay time) – це час, необхідний для досягнення 50% значення стійкого стану вперше.

Піковий час (peak time) – це час, необхідний для досягнення максимального показника вперше для даного сигналу (перерегулювання).

Час встановлення (settling time) – це час, необхідний датчику, щоб він оселився з точністю до певного відсотка від стаціонарного значення (скажімо, 1%).

Відсоток перевищення - це міра піку мінус значення стійкого стану, виражена у відсотках від ssv .

Похибка стаціонарного стану - це відхилення фактичного значення стаціонарного стану від бажаного значення. Це можна виправити калібруванням.

2. АНАЛІЗ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ

2.1. Загальна характеристика і області використання наноцелюлози

У 21 столітті, коли люди усвідомлюють нагальності потреби збереження навколишнього середовища, почати масово застосовувати відновлювані ресурси. для їхнього комфортного повсякденного життя, оскільки вони доброзичливі до природи і зможуть зберегти природу для майбутніх поколінь. В цих умовах наноцелюлоза представляє великий інтерес, адже це природний наноматеріал, який можна видобути з клітинної стінки рослин (тобто він відновлюваний), та завдяки дуже широкому спектру свого застосування, наприклад в галузі матеріалознавства та біомедичної інженерії, завдяки своїй, анізотропній формі, чудовим механічним властивостям, досить високою біосумісністю, хімією поверхні і оптичним властивостям [1]. Основні напрями досліджень наноцелюлози: фотоніка, плівки та піни, модифікації поверхні, нанокомпозити, медичні прилади [1]. Ці крихітні наноцелюлозні волокна мають величезний потенціал у багатьох галузях застосування, від гнучкої оптоелектроніки до каркасів для регенерації тканин [1].

Зростаючий попит на високоефективні матеріали з унікальними механічними та фізичними властивостями робить наноцелюлозу найбільш привабливим відновлюваним матеріалом для перспективних застосувань в багатьох галузях. Целюлоза – це продукт, біосинтезований з рослин, тварин або бактерій, і загальний термін "наноцелюлоза" відноситься до екстрактів целюлози або оброблених матеріалів з певним масштабом структурних розмірів наномасштабу.. Наноцелюлозу зазвичай ділять на три типи матеріалів: (I) нанокристалічна целюлоза (НКЦ) нанокристали якої мають голкоподібну форму довжиною 100-300 нм і шириною 10-30 нм, (II) нанофібрильована целюлоза (НФЦ) з діаметром 5-60 нм і довжиною – кілька мікрометрів, і (III) бактеріальна целюлоза (БЦ) [1].

За допомогою різних методів та сировини для отримання наночастинок

результатом є утворення частинок з різною кристалічною структурою, хімічними та механічними властивостями поверхні [2]. В даний час НСС в основному виробляється за допомогою кислотного гідролізу (терморегулювання), а сірчана кислота є найбільш широко використовуваною кислотою. Виділення кристалів з целюлозних волокон передбачає селективний гідроліз аморфних областей целюлози, в результаті чого утворюються висококристалічні частинки, розмір яких залежить від джерела світла, наприклад, розмір NFC, отриманий з рослинних джерел, становить 5–20 нм × 100 – 500 нм [1]. Одержання наноцелюлози з целюлозних волокон може бути досягнуто трьома типами процесів: (I) механічної обробки (наприклад, гомогенізація, подрібнення), (II) хімічної обробки (наприклад, окислення в TEMPO) і (III) комбінацією хімічних і механічних обробок. Бактеріальна целюлоза виробляється позаклітинно мікроорганізми. *Gluconacetobacter xylinus* є найбільш ефективними мікроорганізмами, що продукують чисту целюлозу. Бактеріальні нановолокна, які характеризуються середнім діаметром 20-100 нм і довжиною мікрметра, переплітаються, утворюючи стійкі мережеві структури [1].

Різні типи наноцелюлози демонструють різні характеристики, що визначають їх придатність та функціональність в різних галузях використання , тобто певні типи наноцелюлози є більш придатними для конкретних застосувань, ніж інші типи . Унікальні властивості наноцелюлози включають в себ: високий модуль Юнга, міцність на розрив, залежно від діапазону пропорцій типу частинок та потенційної сумісності з іншими матеріалами, такими як полімери, білки та живі клітини. Крім того, варіанти хімічної та фізичної обробки наноцелюлози дуже універсальні, що дозволяє відкрити різні можливості за структурою та функцією матеріалу [3].

Згідно з джерелами [4], світовий ринок НЦ в 2019 році оцінюється в понад 65 млн. доларів, а до 2022 року аналітики прогнозують досягне обсягу понад 530 млн. доларів.

Отже нанокристалічну целюлозу можна називати як матеріал майбутнього.

Тому що, його можна синтезувати з деревини, макулатури, бавовни та недревесної рослинної сировини що є дуже розповсюдженими в нашому світі. Це екологічно чистий та біосумісний матеріал. Завдяки особливим механічним та оптичним властивостям, а саме видовженій формі частинок та різним властивостям, що з'являються на поверхні матеріалу, наноцелюлоза потенційно може бути використана у харчовій та фармацевтичній промисловості, медицині, електроніці та інших галузях. [5].

Відомо що на сьогоднішній день, вже відомі способи отримання НЦ з різноманітних джерел такі як : деревини, листя різноманітних дерев, водоростей та продуктів сільського господарства: кукурудзи, бамбуку, жому, рису, сорго, цукрової тростин, ананасів, бананів, кокосів, соломи ячменю, гречки, сої та багато інших [6].

Зокрема стан вітчизняного ринку целюлозної сировини стимулює представників різноманітних галузей таких як : наука та виробництво почати вести активні дослідження целюлози та нових способів її отримання. Тому, за остані роки стала популярною тенденція розгляду нетрадиційні джерела отримання целюлози [7]. Одним з прикладів є міскантус, рід багаторічних трав'янистих рослин сімейства злаків, це визвано постійною хорошою врожайністю та доступністю. Використання стебел рослин трав'янистого типу – тобто щорічно поновлювальної сировини для отримання НЦ, забезпечує тим самим, зберігати цінну деревину нашої планети.

За останній значно зріс ступінь зацікавленості до виробництва біокомпозиційних матеріалів з нанорозмірними наповнювачами [8]. Таким чином застосування целюлозних мікрокристалів як нанорозмірних добавок може значно покращити механічні властивості полімерних композитів та надати їм біорозкладаність (а з часом це може стати головним поєпзником ринку) . Це пов'язано з тим, що нанорозмірні частинки мають високу механічну міцність (приблизно 10 ГПа на міцність при розтягуванні та приблизно 150 ГПа еластичність), що може навіть конкурувати з міцністю вуглецевих нанотрубок, тому можна отримати надміцні та надлегкі матеріали і сировина для одерження

наноцелюлози майже невичерпні [9].

Станом на сьогодні, вже відомо що наноцелюлозу можна використовувати як у виробництві плівок, для упаковки посуду та інших матеріалів, та і у виробництві техніки та електроніки для будівельної і харчової промисловості, Одним словом –скрізь, де ви хочете змінити структуру матеріалів. Щоб створити нові більш міцні і функціональні вироби. [10].

Останнім часом світовий ринок друкованої електроніки швидко розширюється і прагнення використати властивості НЦ для проектування гнучкої електроніки викликало великий інтерес , адже це може допомогти здійснити революцію в електронній галузі. Завдяки створенню недорогих електронних виробів, які не потребують зміни вже задіяних традиційних друкарських технологій. І якщо проаналізувати існуючий ринок електроніки , то можна зробити висновок , що значне зростання цін є ключових фактором для розробки та впровадженні нових альтернативних матеріалів. Ще одною проблемою звичного ринку електроніки є те компоненти та вироби зазвичай друкуються на пластикових, металевих фольгах або паперових підкладках і з часом потребують дорогої утилізації . Тому нещодавно розроблений новий нанокомпозитний матеріал на основі НЦ, що має здатність до розкладання та може зіставити конкуренцію у витратах на сировину та пластичних властивостях. Тому при використанні нанофібрильовану целюлозу як основний структурний компонент , оскільки наявність органічних компонентів дуже важлива для механічних властивостей, вона може перевершувати характеристики звичайних паперових підкладок. [11].

Головною перевагою НЦ наповнювачів є можливість до регулювання відповідних від потреб властивості поверхні і структури (наприклад : гладкість, стабільність розмірів, гнучкість, змочуваність, пористість, тощо), шляхом контролювання умов обробки та використання різних сировин для виготовлення [11].

Гнучка та гібридна друкована електроніка – це швидкозростаюча галузь, яка

забезпечує високопродуктивне електронне виробництво продукції, що дозволяє заощадити масштаби та зробити продукцію більш доступною. Починаючи з 1950-х років став доступний електронний друк і до нашого часу він став навіть доступний для рядових любителів електроніки. У наш час широко використовуються різні процеси друку, такі як гравірування, флексографічний друк, офсетний друк, струменевий та лазерний друк. Для отримання бажаного розчину з заданими необхідними механічними властивостями використовуються різні типи підкладок та фарб, (а папір може бути своєрідною підкладкою).

Тому теоретично будь-яка підкладка може бути використана для виробництва електронних техніки та виробів. Наприклад : скло, полідиметилсилоксан, поліімід, поліетилентерефталат, папір, тканина, поліетилентерефталат, полівінілхлорид, політетрафторетилен та інші ...[11].

Однак одною з основних проблем сьогодення є потреба переробки відходів які при не дбалій утилізації отруюють , ґрунти та ріки .Тому вивчення використання поновлюваних ресурсів, таких як целюлоза та її похідних (стала дуже популярною у світі). Наприклад папір, який виготовлений із відновлюваних,(переробних, не токсичних та біорозкладаних) целюлозних матеріалів. Став цікавим субстратом для друкованої електроніки, через свої гнучкі властивості і здатності до нагріватися більш високої температури, ніж та сама ПЕТ (поліетилентерефталатна) плівка, яка є домінуючою основою в електронних приладах.

Авторами статті [12] також було встановлено, що підкладка з частинками каолінового наповнювача та наноцелюлозою має структуру, придатну для використання в якості підкладки для друкованих електронних пристроїв. Шорсткість поверхні основи дуже низька, і що більш важливо, нижча пористість порівняно з основою на основі пігменту карбонату кальцію (ССР), що не дозволяє друкованим лініям провідності поглинатися в основу. Це забезпечує низький опір друкованого зображення. Поверхнево модифіковані наноцелюлозні волокна можуть бути використані як матриця для синтезу суперконденсаторних електродів [13] або для компонентів електроніки [14].

Більшість на сьогоднішній день промислово видобутої целюлози, це – близько 100 мільйонів тон на рік, використовується в основному для виробництва паперу та картону [5]. Процес виготовлення паперу включає етапи підготовки паперових компонентів, розмелювання, формування вологого листа, пресування, сушіння, каландрування та обробки. Рафінування целюлозних волокон у водному середовищі є обов'язковим етапом виробництва паперу, необхідного для отримання міцного паперу.

Целюлоза широко використовується в багатьох галузях промисловості: целюлозно-паперова, хімічна, харчова, медична, косметична та фармацевтична і з кожним днем способів застосування НЦ стає все більше. Останнім часом швидко розвиваються нові напрямки переробки целюлози в наноцелюлозу та отримання композиційних матеріалів на її основі. Як біологічно розкладається матеріал, наноцелюлоза може замінити скло та деякі полімери, стійкі до біологічного розкладання в навколишньому середовищі. Це дозволяє створювати нові специфічні нанокompозити [15].

2.2. Рослинна сировина, що використовується для отримання наноцелюлози

Враховуючи обмеженість викопних ресурсів, що широко використовуються для отримання полімерних матеріалів, пошук природних щорічних відновлюваних ресурсів з кожним роком стає актуальнішою і триває досі. Оскільки завдяки відносно швидкому періоду біодеградації продукція не спричинить екологічних проблем як існуючі аналоги. Станом на сьогодні хвойна та листяна деревина стали вже добре відомою сировиною для виробництва целюлози. Але останнім часом необхідно шукати нову альтернативну сировину. Такою сировиною може бути не деревина рослинна сировина, яка має переваги в тому, що вона дешева і швидко переробляється. Целюлоза відіграє важливу роль у підтримці структури клітинних стінок, а целюлоза як її основний компонент визначає структуру та характеристики рослинних матеріалів. Він складається з бавовни (100%), лляного волокна (60-70%) та деревини (40-50%) [16]. Завдяки процесу

фотосинтезу кількість целюлози продовжує збільшуватися постійно.

Целюлоза – один із найпоширеніших ресурсів, який міститься у рослинах, грибах, водоростях, та навіть в безхребетних та амебах з бактеріями . В процесі виробництва целюлози та похідних її ,фізичні властивості целюлози суттєво зміниться [17]. Як правило на сьогодні, основною сировиною, яка використовується для виробництва целюлози, є бавовна та дерево. Але через існування обмеження посівних площей цих двох сировин необхідно розширити асортимент сировини для виготовлення целюлози при зростанні ринку. В останні кілька десятиліть люди усвідомили необхідність охорони навколишнього середовища (після масових змін клімату) , що призвело до більш широкого використання екологічно чистих матеріалів та природних ресурсів. Останні науково-технічні досягнення в галузі отримання нових матеріалів підкреслили важливість використання промислових та сільськогосподарських відходів як сировини в процесі виробництва. Зокрема, повторне використання та переробка відходів може мінімізувати екологічні проблеми, пов'язані з їх накопиченням. Але саме волокна що містять целюлозу, привернули широку увагу завдяки високій доступності та попиту на відновлювані ресурси для виробництва полімерів з хорошими механічними властивостями. [18].

Так як целюлоза є основним компонентом, з якого побудовані рослинні стінки клітин, то саме рослинна сировина стала глобальним і найрозповсюдженішим джерелом промислового одержання технологічно придатної целюлози. Ключовим і вирішальним фактором при виборі сировини після багатьох досліджень став саме – вміст целюлози в певній рослині та волоконні характеристики її структури. Процес хімічної обробки для вивільнення промислової целюлози полягає відокремленні з інших супутніх компонентів, що містяться у рослинах, таких як лігнін, геміцелюлоза, смоли, жири, віск та мінерали. Основним інгредієнтом, який потрібно виділити від целюлози , є лігнін, оскільки він може виступати біологічним бар'єром і «клею» для поєднання геміцелюлози та целюлози. [19]. Тому процес одержання целюлози дістав назву – делігніфікація рослинної сировини.

Серед хвойних рослин найбільш широко використовуваними стали: ялина, ялиця, сосна, та листяно-різноманітні види тополі, осики, берези, бука та деякі інші. Солома є основною з недеревної сировини, яка використовується для вирощування зернових культур – жита, пшениці, ячменю, рису, кукурудзи та ін., [17]. За кордоном виробництво популярним є виготовлення целюлози з трави *Espato*, що росте в Північній Африці та Іспанії [20], а в виробництво целюлози в Південно-Східній Азії та Південній Америці, масово використовують бамбук і багас який віджимається після видобування стебла цукрового очерету. [18].

Через глобальне вирубування лісів та вплив на навколишнє середовище виробники целюлози постійно змушені знаходити альтернативні джерела сировини. На сьогоднішній час таким альтернативним заміником деревини є недеревна рослинна сировина, тобто різноманітні відходи сільського господарства. У разі використання цієї сировини енергетичні та фінансові витрати на виробництво целюлози значно зменшуються. Для країн без великих запасів деревини нагальною проблемою є пошук нових джерел альтернативної сировини та розширення сировинної бази для виробництва целюлози та паперу за рахунок використання щорічної відновлюваної недеревної рослинної сировини. [22]. Як повідомляється світові запаси недеревної рослинної сировини становлять більше 2,5 млрд. т, зокрема 2,1 млрд. т соломи злакових культур і 0,3 млрд. т стебел технічних культур [23].

Сьогодні екологічні проблеми, пов'язані з традиційним методом отримання целюлози із застосуванням сірковмісних реагентів (а саме сульфітне та сульфатне варіння), повинні бути принципово вирішені. За допомогою нетрадиційних методів, а різні варіанти отримання целюлози з використанням органічних розчинників, найпоширенішим з яких є розчин оцтової та перецтової кислот. Перевагою цього методу є те, що процес отримання целюлози здійснюється поетапно при температурах до 100 °C. Надалі целюлоза не потребує додаткового відбілювання [29]. На додаток до можливості делігніфікації в м'яких умовах, ці методи можуть також сприяти регенерації варильних розчинів, що не містять великої кількості мінералів, а також можливість закритого циклу без утворення

шкідливих викидів сірки для забруднення навколишнього середовища . Крім того, метод можна перевести на спосіб відбілювання, який майже повністю усуває хлорвмісні сполуки [29].

2.3 Методи синтезу наноцелюлози

Процес отримання наноцелюлози з целюлози реалізується в три основні стадії: процес розмелювання, процес гідролізу і процес гомогенізації (в промисловому виробництві при продуктивності обладнання 2000 кг / год з 2000кг хвойної сульфатної невідбіленої целюлози виходить 1200 кг наноцелюлозного гелю протягом 10 год).

На процес витрачається близько 20 м³ води, 636 кг соляної кислоти (конц.) і 240 кг їдкого натру (конц.). Вихід побічного продукту – етилового спирту дорівнює 160 кг. Технологічний процес безперервний. Він має просте в управлінні і доступне апаратурне оформлення, що складається з дискових рафінерів марок МД25 і МД31, гідроліз апаратів $V = 12\text{м}^3$ і мікрофлюїдаїзера марки М110-ЕН-30. Основним елементом обладнання у виробництві наноцелюлози є гідроліз апарат.

Подрібнення ведеться в присутності води при концентрації волокнистої маси 2-8% подрібнюють в апаратах безперервної дії – ролах, конічних млинах, рафінерах та ін. Незалежно від типу подрібнюючого апарату принцип роздрібнення волокна полягає в тому, що волокниста суспензія неперервним потоком надходить до ножів робочого органу апарату, що складається з нерухомо закріплених ножів (статора) і обертових ножів, розташованих на барабані, конусі або диску (роторі). Проходячи між поверхами ротора і статора, зазор між якими можна регулювати, волокна піддаються дії ножів і коротшають або розщеплюються в напрямку волокна, роздавлюються тиском поверхнею ножів, розрізаються і фібрилюються.

Ступінь помелу маси визначають на приладі Шоппер-Рігlera. На цьому приладі визначають здатність паперової маси пропускати через себе воду; отримані дані характеризують ступінь розробки і подрібнення волокон, а також ступінь їх гідратації при подрібненні.

Процес обробки подрібненої целюлозної маси гідролізом складається з двох стадій гідролізу: кислотного гідролізу слабкою соляною кислотою і лужного гідролізу слабким розчином гідроксиду натрію.

Гідроліз целюлози може здійснюватися з використанням мінеральних кислот. При обробці целюлози при 20-40°C в концентрованій сірчаній або сильно концентрованій (41%) соляній кислоті відбувається розпад макромолекул полісахаридів на розчинні фрагменти і розчинення останніх в кислоті. Основним апаратом гідролізного виробництва є гідроліз апарат. У нього завантажують подрібнену целюлозу і одночасно закачують розведену соляну кислоту. Потім закривають верхню горловину, поступово нагрівають вміст апарату паром і виробляють здування для видалення повітря і летких продуктів. Температуру вмісту апарату в проміжку 30–40 хв доводять до 50 °С, а тиск до 0,5–0,7 МПа. За цей час значна частина геміцелюлоз гідролізується і переходить в розчин. Потім починають безперервні перколяції. Згори безупинно подають у гідролізаапарат розбавлену соляну кислоту, нагріту до 70 °С, а знизу безперервно виводять з нього гідролізат.

В процесі безперервної перколяції температуру в апараті поступово доводять до 80 – 90 °С, тиск при цьому становить 0,9–1,2 МПа. У цей період гідролізується целюлоза і частина геміцелюлоз. Макромолекули полісахаридів при гідролізі поступово коротшають. Так, з целюлози спочатку утворюється гідроцелюлоза, потім целодекстрини (що складаються з 10–60 залишків глюкози), олігосахариди (3–10 залишків глюкози), целіобіоза (дисахарид $C_{12}H_{22}O_{11}$) і, нарешті, глюкоза. Утворені моносахариди при перколяції швидше видаляються з реакційного простору і тим самим зменшується їх руйнування.

Подачу пари, води, кислоти та відбір гідролізату ведуть за заданою програмою, складеною з урахуванням того факту, що в міру гідролізу відбувається усадка сировини і знижується вміст полісахаридів в ньому. Хід процесу контролюють по масі речовин, що містяться в апараті; її визначають за показаннями вагоміра, на шкалі якого нуль відповідає порожньому апарату.

Коли в гідроліз апарат подано встановлене програмою кількість кислоти, а

також води для очистки залишку в апараті лігніну в кінці процесу, і з нього виведено задану кількість гідролізату, процес закінчується. Після цього знижують тиск до 0,6-0,7 МПа, відкривають швидкодіючий клапан, і гідролізована целюлоза за 0,5-1 хв видувається в циклон, звідки він вивантажується через отвори в днищі циклону з допомогою обертового вигрібного механізму.

Гомогенізація – це механічний процес, призначений для зменшення дрібних частинок, присутніх в рідині таким чином, щоб вони стали однакового маленького розміру і розподілялися рівномірно. Зменшення середнього діаметра частинок, збільшує кількість окремих частинок. Це призводить до зменшення середньої відстані між частинками і збільшує їх площу поверхні. В даному процесі використовується гомогенізатор високого тиску мікрофлюдайзер М-110-ЕН (рис. 2.2). Втягуючий поршень втягує целюлозну масу вниз з контейнера в невелику камеру, потім поршень рухається вперед, штовхаючи масу в петлю зразка. Дві камери установлені на петлі послідовно: перша, так звана допоміжна камера, більше, ніж друга так звана камера взаємодії. Необхідний тиск приблизно 1600-1700 бар потрібно для того, щоб підштовхнути матеріал через вузьку камеру.

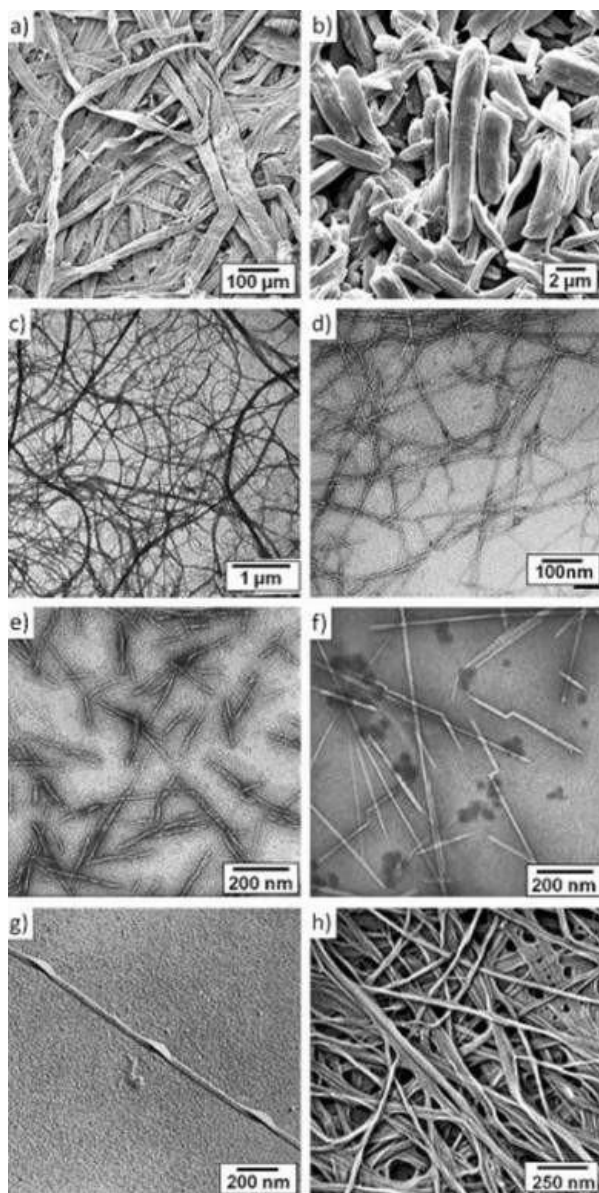


Рисунок 2.1– Целюлозні волокна і дрібні структури в середині них:

а) волокно з целюлози, б) мікрокристалічна целюлоза, с) мікрофібра целюлози, д) нанофібріл целюлози, е) нанокристал целюлози з деревної маси, ф) мікрофібрилл целюлози (морських тварин) , г) нанофібрілл целюлози з інших джерел

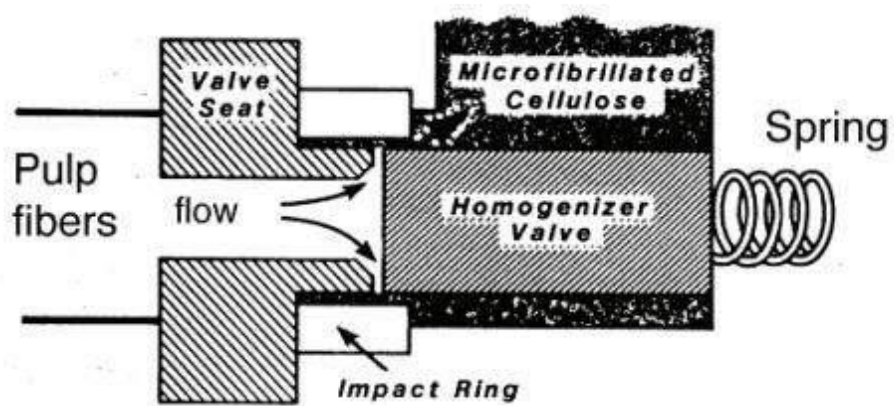


Рисунок 2.2 – Схема процесу гомогенізації під високим тиском

Усередині камери спеціально розроблені мікроканали з фіксованою геометрією, через які потік продукту буде розганятися до високих швидкостей, створюючи високі швидкості зсуву і впливу сил, які приносять бажані результати, як продукту з високою швидкістю зіткнення потоку на себе зносостійких поверхонь.

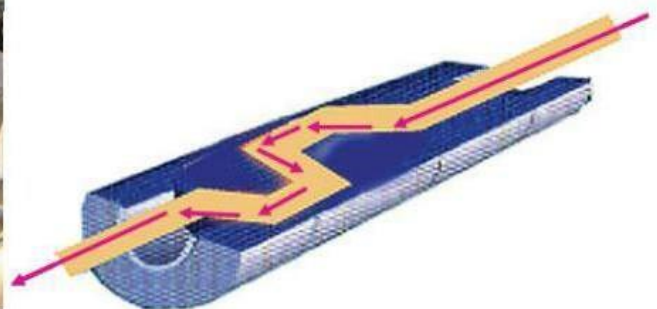


Рисунок 2.3 – Мікрофлюїдаїзер М-110-ЕН і схема пристрою камери взаємодії

Як підсилювач, насос завершує свій хід тиску, це змінює напрямок і повертає новий обсяг продукту. В кінці такту впуску, він змінює напрямок і знову приводить в дію продукт при постійному тиску, повторюючи процес. Після виходу

з камери взаємодії, продукт проходить через бортовий теплообмінник, який регулює продукцію до бажаної температури перед виходом в басейн готового продукту.

Істотна проблема, з якою стикається сучасна промисловість – це розробка енергетично економічної і екологічно чистої технології виробництва унікальних наноматеріалів з доступної та дешевої відтворюваної сировини. В даний час ведуться дослідження в використанні целюлозновмістимої сировини, результатами яких стають нові види наноматеріалів. Одним з таких унікальних матеріалів є наноцелюлоза.

Сировиною для виробництва наноцеллюлози можуть служити відходи сільського господарства, водорості, бактерії, але найдоступнішим сировиною є целюлоза з деревини [29].

Методи виробництва наноцеллюлози діляться на хімічні і механічні, але найчастіше використовуються комбіновані. Одним з найбільш ефективних методів отримання наноцеллюлози в промисловому масштабі є комбінований метод кислотного гідролізу з рафінуванням і гомогенізацією під високим тиском.

Наноцеллюлоза по ряду показників перевершує кевлар і вуглецеві нанотрубки, які займають перше місце на ринку серед найміцніших наноматеріалів. Адже вона міцніша кевлара, який, в свою чергу, по міцності в 5 разів перевершує сталь, і при цьому наноцелюлоза може бути тонше паперу. Також наноцеллюлоза має унікальні властивості псевдопластичності. Одними з найбільш важливих структурних і молекулярних властивостей целюлозних наночастинок є геометричні розміри, середня кристалічність і середній ступінь полімеризації, які залежать від джерела целюлозних матеріалів і механічні властивості, також залежать від сировини. Такі властивості дозволяють створювати з наноцеллюлози надлегкі і надміцні матеріали.

2.4. Властивості nanoцелюлозних плівок

Механічні властивості nanoцелюлози характеризується своїми властивостями як впорядкованих (кристалічних), так і неупорядкованих (аморфних) областей наночастинок. Целюлозні ланцюги в неупорядкованих областях сприяють гнучкості та пластичності сипучого матеріалу, тоді як ті, що розташовані в упорядкованих областях, сприяють жорсткості та еластичності матеріалу. Очікується, що коефіцієнт різних типів nanoцелюлози буде результатом правила змішування між кристалічних доменів і аморфною фракцією.

Починаючи з 1930-х років, коефіцієнт пружності кристалічної целюлози досліджували або теоретичними оцінками, або шляхом експериментальних вимірювань (поширення хвиль, рентгенівська дифракція, спектроскопія КРС та мікроскопія атомної сили). Повідомлялося про широкий діапазон значень, і загалом визнано, що коефіцієнт Юнга кристалічної целюлози (асимільованої до ЧПУ) повинен знаходитися в діапазоні 100–200 ГПа, що дає конкретні значення, подібні кевларовим (60–125 ГПа) і потенційно міцніший за сталь (200–220 ГПа).

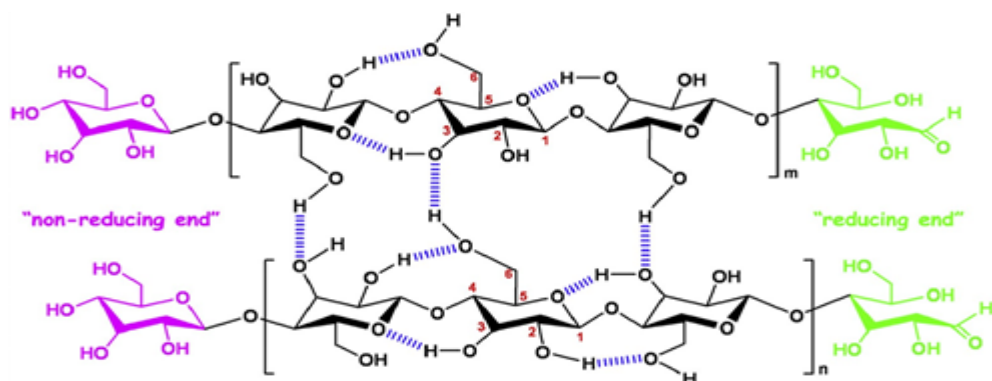


Рисунок 2.4 – Схематичне зображення хімічної структури та внутрішньо-міжмолекулярних водневих зв'язків nanoцелюлози

Нещодавно коефіцієнт пружності кристалічної целюлози досліджували за допомогою атомістичного моделювання, використовуючи як стандартний підхід рівномірної деформації, так і додатковий підхід, заснований на нанорозмірному позначенні, про який повідомляли як $139,5 \pm 3,5$ ГПа (аналогічно кевлару)[10]. В

іншому дослідженні Dri et al. виконали модель атомної структури целюлози в тандемі з квантовою механікою для обчислення модуля Юнга кристалічної целюлози, який передбачав коефіцієнти кристалічної целюлози до 206 ГПа (подібний до сталі)[11].

Коефіцієнт мікрофібри целюлози (за участю як CNF, так і ВС) повідомлялося на основі різних теоретичних та експериментальних стратегій. Прийняте середнє значення становить близько 100 ГПа для модуля целюлозної мікрофільності. Для розрахунку модуля пружності мікрофібри целюлози був проведений триточковий експеримент на вигині за допомогою наконечників атомно-силової мікроскопії. Встановлено, що розмір мікрофібрил целюлози суттєво впливає на механічні властивості, і, як повідомляється, значення 81 ± 12 ГПа є повздовжнім коефіцієнтом целюлозної CNF [17]. Нещодавно про коефіцієнт ВС повідомлялося як 114 ГПа за допомогою аналізу КРС, яка передбачала визначення локальної молекулярної деформації ВС через зсув у центральному положенні раманівської смуги 1095 cm^{-1} [13].

Наноцелюлоза, завдяки цим вражаючим механічним властивостям, потенційно використовується як несучий елемент для різних матеріалів. Завдяки однорідній дисперсії та сильній міжфазній адгезії присутність високого коефіцієнту пружності наноцелюлози може виявляти перспективну наноарміровку, що забезпечує належний перенос напруги від матеріалу-хазяїна (матриці) до армуючої фази (наноцелюлози).

Хімічні властивості. Зі структурної точки зору целюлоза – це високомолекулярний гомополісахарид, що складається з одиниць β -1,4-ангідро-D-глюкопіранози (рис.2.4).

Ці одиниці не лежать точно в площині зі структурою, а навпаки, вони приймають конформацію стільця з послідовними залишками глюкози, повернутими на кут 180° щодо молекулярної осі та гідроксильними групами в екваторіальному положенні [14]. Здатність цих гідроксильних груп утворювати водневі зв'язки відіграє важливу роль у формуванні прозорості та напівкристалічної упаковки, яка регулює важливі фізичні властивості цього високо адгезійного

матеріалу [15]. Як позначено синіми пунктирними лініями на рис.2.4 внутрішньомолекулярні водневі зв'язки виникають головним чином між воднем, що надходить від групи ОН вуглецю С3, та кільцевим киснем сусідньої одиниці глюкози (О5). Міжмолекулярні водневі зв'язки виникають між воднем основного гідроксилу ОН – 6 та киснем у положенні О3 у циклі сусідньої одиниці, а також воднем ОН – 2 та киснем у положенні О6.

Добре відомо, що односпрямована паралельна орієнтація целюлозних ланцюгів в елементарних волосинах, що відбувається під час біосинтезу та осадження, індукує утворення кристалів, що мають гідроксильну функціональність на одному кінці, відоме як невідновлюваний кінець (показано рожевим кольором 1 на рис.2.4), а напівацетальна функціональність з іншого боку, відома як редукційний кінець (позначена зеленим кольором на рис.2.4).

Однією з найбільш специфічних характеристик целюлози є те, що кожна її одиниця глюкози несе три гідроксильні групи, які наділяють наноцелюлозу реактивною поверхнею, покритою численними активними гідроксильними групами. Для кожної одиниці ангідроглюкози реакційна здатність гідроксильних груп у різних положеннях неоднорідна. Гідроксильна група в положенні 6 діє як основний спирт, тоді як гідроксильні групи в положеннях 2 і 3 поводяться як вторинні спирти. Дійсно, атом вуглецю, який несе гідроксильну групу в положенні 6, приєднаний лише до однієї алкільної групи, тоді як вуглеці з гідроксильними групами в позиціях 2 і 3 приєднані безпосередньо до двох алкільних груп. Це означає, що на структуру целюлози гідроксильна група в положенні 6 може реагувати в десять разів швидше, ніж інші групи ОН, тоді як виявлено, що реакційна здатність гідроксильної групи у положенні 2 вдвічі перевищує реакційну здатність у положенні 3 [17]. Однак, що стосується поверхневої реакційної здатності гідроксильних груп з наноцелюлози (наприклад, ЧПУ), використання реагентів або розчинників може впливати на реакційну здатність гідроксильних груп з різних позицій. Недавні дослідження повідомили про порядок реакційної здатності гідроксильних груп на ЧПУ у вигляді нуклеофілів з $\text{ОН-С6} = \text{ОН-С2} > \text{ОН-С3}$ методом ефірування [18,19].

Окрім реактивних груп, іншим важливим питанням для хімії поверхні наноцелюлози є поверхневі заряди, які в основному відносяться до негативних сульфатних ефірів —OSO— 3 на ЧПУ. Поверхневі сульфатні ефіри вводяться на поверхню ЧПУ під час гідролізу сірчаної кислоти за допомогою конденсаційного ефірування (сульфатування) між поверхневими гідроксилами та молекулою H_2SO_4 , використовуючи іншу молекулу H_2SO_4 як конденсаційний агент. Отже, гідролізований ЧПУ H_2SO_4 є сильно негативно зарядженим і утворює добре дисперговану водну колоїдну суспензію. Кількість поверхневого заряду із сульфатних груп на ЧПУ можна регулювати за допомогою тривалості та температури гідролізу H_2SO_4 . Крім сприяння високій стабільності ЧПУ в розчинниках, на поверхні —OSO— 3 групи з негативними зарядами також забезпечують ЧПУ для біомедичного застосування, наприклад, електростатичної адсорбції ферментів або білків [20].

Біосумісність називається здатністю стороннього матеріалу, імплантованого в організм, існувати в гармонії з тканиною, не викликаючи шкідливих змін, що є важливою вимогою до біомедичних матеріалів [21]. Щодо оцінки біосумісності целюлози, різні дослідження дають різні результати завдяки ряду ХНН. Деякі дослідження матеріалів на основі ЧПУ (таких як гідрогелі) повідомляють лише про експерименти культивування клітин через ріст, розмноження та активність клітин для оцінки умов біосумісності матеріалу. Гемосумісність (або сумісність крові) є ще однією важливою властивістю біосумісності, особливо для контактуючих з кров'ю біоматеріалів та штучних органів, таких як штучні кровоносні судини, насоси та штучні серця. Цікаво, що нещодавнє дослідження повідомило про регуляцію змінних метаболічних показників крові за наявності нанофібри окисленої TEMPO целюлози. Пероральне введення мишам нанофібри окислених целюлозою виявилось ефективним для зниження глюкози в крові після їжі, плазмового інсуліну. Здається, окислені нановолокна целюлози мають як перспективну гемосумісність, так і унікальну біологічну активність [24].

Внаслідок процедури біосинтезу БК, розглядається як матеріал, що має кращу біосумісність, ніж інші типи наноцелюлози. При дослідженні *in vivo*

підшкірної імплантації БЦ щурам протягом 12 тижнів [25], не виявлено фіброетичної капсули або гігантських клітин, що свідчить про відсутність реакції стороннього тіла на введення ВС у тварин. Тим часом фібробласти у фільтрованому БК, який був добре інтегрований в тканину власника, не викликали жодних хронічних запальних реакцій [30]. Гама та ін. досліджували біосумісність модифікованих БЦ малого діаметру та пептидних (Arg-Gly-Asp) мембран, підшкірно імплантованих в овець протягом 1–32 тижнів. Порівняно із зразками негативного контролю [експандований політетрафторетилен (ePTFE)], модифіковані пептидом мембрани ВС мали лише слабке подразнення тканини, без суттєвих відмінностей у ступені запалення [31]. В іншому дослідженні біологічну сумісність мембрани ВС аналізували шляхом гістологічного аналізу довготривалих підшкірних імплантатів у мишей. Більше того, не спостерігали відмінностей між контрольними та імплантованими тваринами в популяціях тимоцитів та у попередниках В-лімфоцитів та мієлоїдних клітинах у кістковому мозку [32]. З часом рекалькації плазми та експериментами згортання цілої крові Гама та співавт. вивчав гемосумісність біоматеріалів ВС та БС. Повідомлялося, що модифіковані БЦ та пептидні (Arg-Gly-Asp) модифіковані БЦ мембрани зберегли оригінальні конформаційні структури та виявили сприятливу взаємодію (неактивацію) з тромбоцитами, що вказувало на БК та модифікований БК як перспективні гемосумісні біоматеріали [33]. Подібні висновки нещодавно були повідомлені для дослідження гемосумісності ВС / поліпіролу [31] і біокомпозити ВС / полівінілового спирту [30].

Біорозкладність. Для деяких застосувань (наприклад, штучних серцевих клапанів або менісків) можуть бути прийнятними біосумісні, небіологічно розкладні матеріали, тоді як для інших застосувань (наприклад, штучні кісткові трансплантати) біорозсмоктуваний матеріал, що забезпечує регенерацію тканини, є кращим. У процесі біологічного розкладання целюлоза може розглядатися як не біолрозкладна речовина *in vivo* або, в кращому випадку, повільно розкладається через відсутність ферментів целюлази у тварин. Однак форма (тобто кристалічність, гідратація та набухання) целюлози може впливати на ступінь

деградації, всмоктування та імунну відповідь. Неферментативна, спонтанна біодеградація целюлозних ланцюгів, можливо, може спричинити повільний розпад незміненої целюлози в організмі людини, хоча це загальноприйнята гіпотеза і не була вивчена належним чином. У ранньому дослідженні *in vivo* Міямото та співавт. встановив, що деградація целюлози та похідних целюлози в зразках собак суттєво залежала від кристалічної форми целюлози та хімічної дериватизації [27]. Регенерована целюлоза, отримана деацетилюванням ацетат целюлози (імовірно, висококристалічний поліморф целюлози II) не зазнав значного руйнування протягом 6-тижневого експерименту. Однак в іншому дослідженні повідомляється, що ЧПУ насправді є більш біологічно розкладаним, ніж фулерени та вуглецеві нанотрубки у водних середовищах, але без досліджень біологічного розкладу *in vivo* [34]. Нещодавно окислена целюлоза стала більш вразливою до гідролізу і, отже, потенційно розкладається організмом людини. На основі цієї стратегії дослідники намагались підвищити біологічну здатність наноцелюлози шляхом окислення, наприклад, звіт про поліпшення здатності до розщеплення БК *in vitro* (у воді, сольовому розчині, забуференому фосфатом, та змодельований в рідині тіла) через окислення періодатів [35,36]. Повідомлялося, що в процесі обробки окисленого БЦ на мембранах проходили дві основні фази *in vitro* (1), початкова швидка деградація приблизно 70–80% від загальної кількості зразку; (2) повільніша деградація додаткових 5–10%, яка з часом зменшується, залишаючи невелику кількість нерозкладуваного матеріалу. Подальші експерименти з деградації *in vivo* (самці новозеландських білих кроликів) показали помітну деградацію окислених мембран БЦ під час всього дослідження, причому найшвидша деградація відбувалася на перших 2–4 тижнях [37].

Застосування наноцелюлози. Завдяки чудовим властивостям і біорозкладу, наноцелюлоза приваблива для застосування в багатьох галузях, таких як нанокомпозитні матеріали, поверхнево модифіковані матеріали та прозорий папір зі спеціальними функціями.

Нанокомпозитні матеріали, виготовлені з використанням наноцелюлози, завжди мають деякі особливі властивості, такі як висока механічна міцність та

високі теплові властивості, малі вага та прозорість. На сьогоднішній день наноцелюлоза використовується як наповнювач полімерної матриці завдяки своїм чудовим механічним властивостям. Такі нанокомпозитні матеріали можуть застосовуватися у багатьох сферах у нашому повсякденному житті. Лопать вітряка з високоміцною структурою, легкою бронею, гнучкими батареями та іншими виготовлені з наноцелюлози. Вивчені механічні властивості синтетичних полімерів, виготовлених шляхом додавання наноцелюлози, видобутої з сої, до трьох видів різних полімерів і виявлено, що міцність на розрив і жорсткість полімеру, армованого наноцелюлозою, значно підвищуються в порівнянні з полімерами з чистою основою.

Полі (молочна кислота) (PLA) є одним з основних привабливих полімерних матеріалів для нанокомпозитних матеріалів завдяки своїм відновлюваним властивостям. Композити наноцелюлози та PLA широко вивчені, оскільки обидва вони є відновлюваними матеріалами. Роблес та ін.[32] вивчав використання наноцелюлози як арматури в полі (молочній кислоті) для утворення нових композиційних матеріалів і виявив, що наноцелюлоза посилює взаємодію між матричними наповнювачами. Крім того, були покращені теплові властивості та кристалізація.

Наноцелюлоза з великою площею поверхні та великою кількістю гідроксильних груп може бути використана для модифікації поверхні. Найбільш поширеним методом є пряма хімічна модифікація або ковалентне приєднання з гідроксильними групами поверхні наноцелюлози. Крім того, прищеплення полімеру на наноцелюлозу або відщеплення з наноцелюлози широко використовується для модифікації щеплених полімерів та нанокомпозитних матеріалів. Одним з основних застосувань при поверхневій модифікації наноцелюлози є виготовлення амфібобної поверхні. Амфібобна поверхня – це поверхня, яка може захищати як полярні, так і неполярні рідини. Ця властивість проти зволоження стосується спеціальної поверхні з властивостями самоочищення, антибактеріальної, антиблікової, корозійної стійкості тощо. Основна роль наноцелюлози – додавання гідроксильної групи на поверхню субстратів для

посилення гідрофобізації хімічними речовинами, що призводить до зміни змочуваності поверхні. Інші хімічні реакції, такі як етерифікація, силілювання, карбанілювання та амідкування, також використовуються для модифікації наноцелюлози шляхом взаємодії з гідроксильними групами в ній для різних застосувань та специфічних властивостей. Phanthong та ін.[30] виготовив амфібобний модифікований наноцелюлозний папір. Спочатку наноцелюлозу наносили на поверхню фільтрувального паперу, потім покритий папір обробляли хімічним осадженням паром трихлор (1Н, 1Н, 2Н, 2Н-тридекафтор-н-октил) силаном. Отримана робота показала супергідрофобність та олеофобність, що відштовхується від полярних та неполярних рідин у кількох середовищах. Цей новий папір, модифікований наноцелюлозою, можна застосовувати в областях, які потребують антикорозійних та самоочисних поверхонь.

Окрім чудових механічних властивостей, наноцелюлозний папір є прозорим, оптично чистим і складним. Такі прозорі папери можна застосовувати до електронних пристроїв, сонячних батарей, гнучких дисплеїв, гнучких схем замість звичайних паперів. Ногі та ін.[24] виготовив прозорий наноцелюлозний папір з деревного борошна і виявив, що отриманий папір демонструє оптично прозорий, високоміцний (223 мПа), високий коефіцієнт (13 гПа) і мінімальне теплове розширення (8,5 ppm K⁻¹), що є придатний для електронних пристроїв.

Завдяки низькій токсичності, відновлюваності, хорошій біосумісності та чудовим фізичним властивостям, наноцелюлоза також широко застосовується в медичній галузі. Nakkarainen та ін.[35] використовував нанофібрильовану целюлозу з вибіленої березової м'якоті для перев'язування ран, і виявив, що нанофібрильована целюлоза може бути високосумісною з ділянками донорів шкірного трансплантата. Наноцелюлозна пов'язка може добре приклеюватися до рани і легко від'єднуватися сама по собі після відновлення шкіри. Інші застосування наноцелюлози в медичній галузі, такі як доставка ліків до клітин-мішеней, імплантація м'яких тканин, заміщення кровоносних судин тощо, також досліджуються в останні роки.

Новий тип волохатого нанокристалоїду целюлози, який складається з

нанокристалічної целюлози, що виступає з функціоналізованими ланцюгами на обох кінцях, також може бути широко застосований. Хосейнідуст та ін.[30] вилучили наноцелюлозу з целюлозного листа хвойних порід хімічною обробкою. В результаті нанокристалічні целюлози з різними поверхневими зарядами були отримані з різної кількості вмісту карбоксилу у виступаючих ланцюгах. Можна виявити, що нанокристалічна целюлоза з карбоксильованими ланцюгами не агрегується в сироватці і може поглинатися різними клітинами, що підходить як носій для наномедицини. А саме прозорі плівки з електростерильно стабілізованої нанокристалічної целюлози (ENCC) з трьома різними способами модифікації. Отримані плівки, що склалися з карбоксильних груп у виступаючих ланцюгах ENCC, показали 87% світлопроникності. Більш того, прозорі плівки виявляли гідрофобність після обробки трихлорметилсилан. Такі природні плівки можна застосовувати як гнучку упаковку та інші біологічно розкладаються продукти. Крім того, ENCC можна використовувати для видалення іонів міді при очищенні стічних вод. Шейхі та ін.[33] екстрагували ENCC з деревних волокон окисленням перйодат / хлорит, потім отримували нанокристалічну целюлозу з дикарбоксильованими виступаючими ланцюгами. Встановлено, що завдяки високозарядженій властивості дикарбоксильованих ланцюгів ENCC може видаляти мідь до 185 мг / г. Це ще одне застосування наноцелюлози як кандидата для видалення іонів важких металів зі стічних вод. Ці біорозкладні аерогелі містять сильно пористі та негативні заряди, що пов'язано з чудовими характеристиками адсорбції метиленового синього барвника до 785 мг / г адсорбційної здатності. Це відкрило нові галузі застосування біoadсорбентів на основі наноцелюлози.

Окрім зазначених вище застосувань, наноцелюлозу можна застосовувати також в інших областях. Наприклад, його можна використовувати як загусник у косметичі, текстуруючий засіб у харчових продуктах, наповнювач спеціального текстилю, біорозкладаний пакет, адсорбент CO₂ та відновлення олії.

3. ТЕХНОЛОГІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ СЕНСОРІВ ВОЛОГИ НА ОСНОВІ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ

3.1 Технологічний процес виготовлення сенсорів вологи

Для виготовлення датчика було використано лише вологостійкі матеріали, такі як Ti, Ni. Технологія виготовлення датчиків вологості полягала в наступних операціях. Спочатку наносилась двошарова суцільна плівка Ti / Ni на підкладку з ситалу методом радіочастотного розпилення в атмосфері аргону. Осадження металевої плівки проводили за наступних технологічних умов: тиск у камері $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., робоча напруга 600 В, робочий струм 1 А. Товщина нанесеної двошарової плівки становила 0,25 мкм. На поверхні датчика за допомогою зворотної фотолітографії з двошарової металевої плівки Ti / Ni виготовлені електроди у вигляді зустрічно-штирьової гребінки з відстанню між гребінками 100 мкм. Структура датчика показана на рис.3.1.

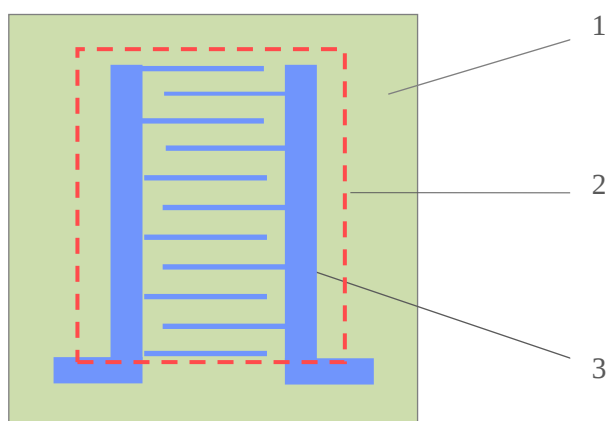


Рисунок 3.1 – Структура датчика вологості на основі наноцелюлози:

1 – ситалова підкладка; 2 – вологочутлива плівка наноцелюлози; 3 – Ti / Ni зустрічно-штирьова гребінка [38]

Процес виготовлення датчиків завершився осадженням чутливої до вологості наноцелюлозної плівки на зустрічно-штирьова гребінці. Для цього було

синтезовано наноцелюлозу шляхом обробки органосольвентної целюлози із стебел очерету під дією розчину ТЕМПО (2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксил) впродовж 2 – 24 год, а також розчину сульфатної кислоти. В результаті на поверхню сенсора було осаджено різну масу вологочутливої целюлози як функціонального шару. Таблиця дослідних зразків та параметрів осадження наноцелюлози на сенсор наведені у табл.3.1 Було виготовлено 5 зразків сенсорів вологості, але зразки під номером 2 та 5 не були використані для вимірювань, оскільки через погану адгезію вологочутлива плівка відшарувалась від поверхні сенсора.

Таблиця 3.1 – Результати нанесення розчинів наноцелюлози на підкладки для використання у сенсорах вологості

№ з/п	Наноцелюлоза, одержана в результаті обробки органосольвентної целюлози із стебел очерету під дією	Вага нанесеної наноцелюлози, мг
1	розчину ТЕМПО впродовж 2 год	1,8
2	розчину ТЕМПО впродовж 4 год	0,7
3	розчину ТЕМПО впродовж 15 год	3,3
4	розчину ТЕМПО впродовж 24 год	3,6
5	розчину сульфатної кислоти	0,8

3.2 Опис вимірювального стенду для тестування сенсорів вологи

Для калібрування датчиків вологості в даній роботі використовуються генератори вологого повітря, засновані на насичених сольових розчинах.

На обмеженому температурному діапазоні, насичений розчин чистої неорганічної солі з дистильованою водою викличе фіксовану відносну вологість в закритому повітряному просторі в близькому контакті з поверхнею рідини. Різні розчини викличуть широкий діапазон значень вологості, який наведено у табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Відносна вологість над поверхнею сольового розчину при різних значеннях температури [38]

Насичений сольовий розчин	Температура, С°		
	10	20	30
	Відносна вологість, %		
Нітрат калію	96	95	92
Хлорид натрію	76	75	75
Карбонат калію	43	43	43
Хлорид магнію	33	33	32
Хлорид літію	11	11	11

Сольовий гігростат вологості повітря відноситься до пристроїв, призначених для контролю датчиків вологості повітря, і може використовуватися в різних приладах вимірювання і регулювання відносної вологості повітря, а також може бути використаний для атестації еталонних і контрольних датчиків вологості. Відомі стаціонарні і переносні гігростати, принцип дії яких заснований на зміні фізико-хімічних властивостей насичених розчинів солі. Але існує проблема забезпечення стабільності підтримування необхідної температури.

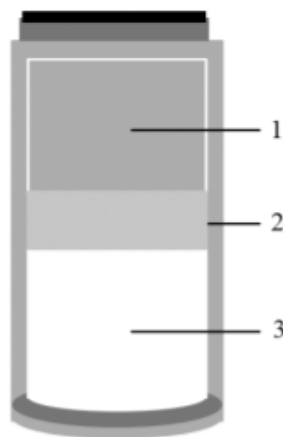


Рисунок 3.1 – Зовнішній вигляд комірки сольового гігростата: 1 – вологе повітря над сольовим розчином, 2 – сольовий розчин 10–20 %, 3 – нерозчинена сіль 80–90 % [38]

Конструктивно сольовий гігростат, виконаний у вигляді корпусу з герметизованою скляною або металевою коміркою, яка заповнена до певної

позначки насиченим розчином солі, що є сумішшю дистильованої води та хімічно чистої солі без домішок. Зовнішній вигляд комірки з сольовим розчином наведено на рис. 3.1

Згідно з законом Рауля відносна вологість повітря над насиченими солями визначається виразом:

$$\varphi = 1 - \frac{n_B M_B}{n_B M_B + n_C M_C} \quad (3.1)$$

де M_B та M_C — молекулярні маси води та розчиненої речовини; n_C — кількість молей речовини, що розчинені в n_B молях води.

Даний сольовий гігростат містить кілька комірок, що містять різні солі, які при одній температурі дають різні значення відносної вологості. Зовнішній вигляд використаного гігростату показано на рис. 3.2.

Перед вимірами експериментальних датчиків вологості, була проведена калібровка сольового гігростата за допомогою промислового термогігрометра EZODO HT-390 (з точністю вимірювань $\pm 3\%$ RH (20% – 80%) та $\pm 5\%$ RH в іншому діапазоні, та роздільною здатністю 0,1%RH). Сертифікований датчик вологості повітря EZODO HT-390 розміщується всередині комірки 1, але на щуп датчика додатково одягнута гумова прокладка 5, для досягнення герметичності стенду. Цей датчик витримувався в комірці сольового гігростата протягом 30 хв. З кроком в 5 хв (повторюючи це для всіх солей), знімаються показники вологості, щоб визначити час досягнення термодинамічної рівноваги в кожній комірці. Потім комірка 1 закривається герметично пробкою, а датчик поміщається в наступну комірку з іншим розчином солі, що створює іншу відносну вологість повітря, значення якої вказано на відповідній етикетці. Процес повторюється для всіх 6 розчинів насичених солей. Таким чином, отримують значення залежностей вологості повітря від часу в заданих точках (рис.3.3). Так як гігростат, оснащений вбудованим термогігрометром 3, температура корпусу і всіх комірок однакова та коливались в проміжку 18,7–19,3°C.

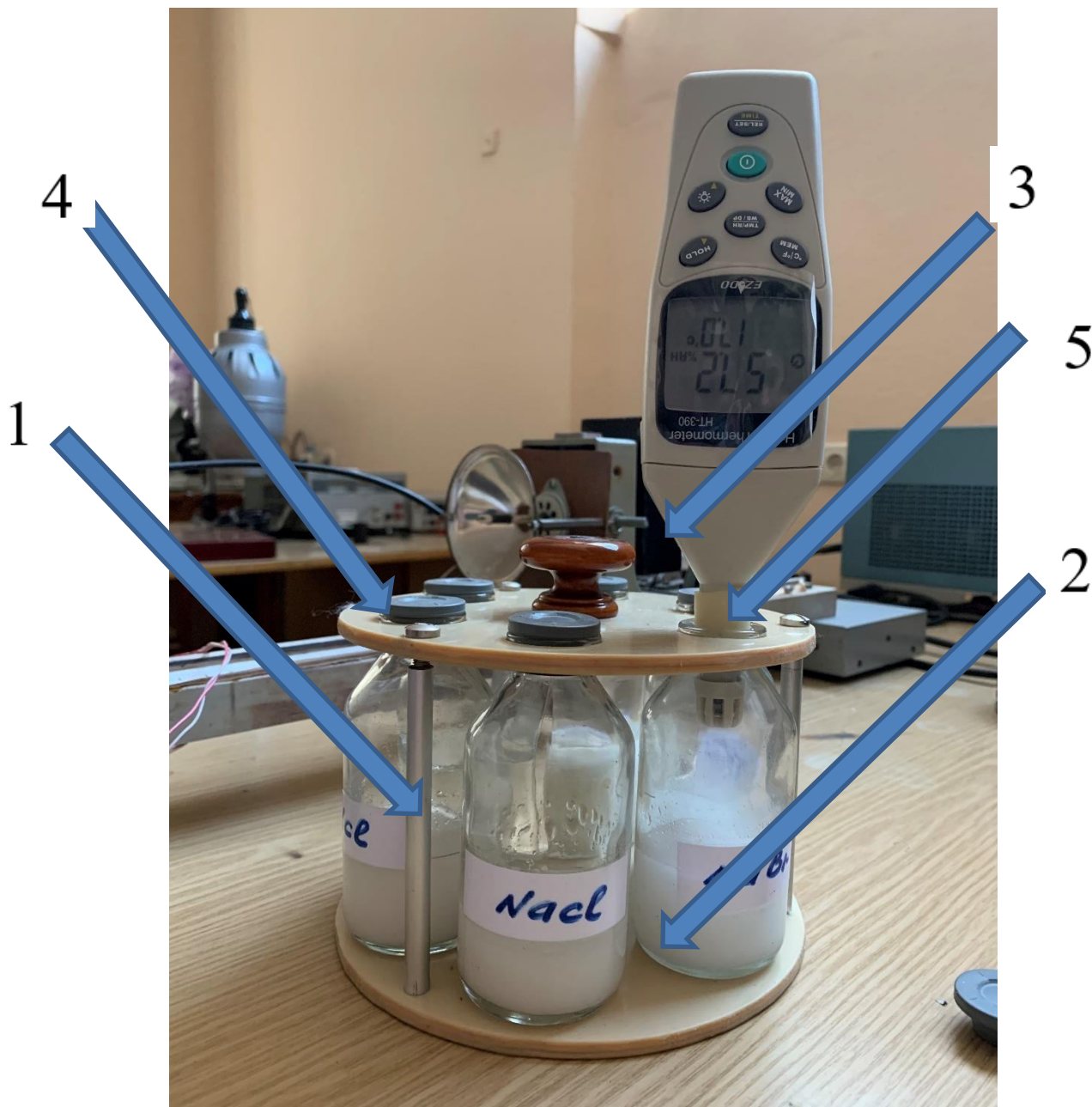


Рисунок 3.2 – Зовнішній вигляд соляного гігростату з різними розчинами насичених солей: 1– комірка (скляна ємність) з насиченим соляним розчином; 2 – розчини солей; 3 – термогігроскоп; 4 – пробка для герметизації; 5 – гумова прокладка кришки

За умовою правильної побудови та експлуатації соляних гігроскопів з їх допомогою можна отримати парогазові суміші з абсолютною похибкою 1 % відносної вологості.

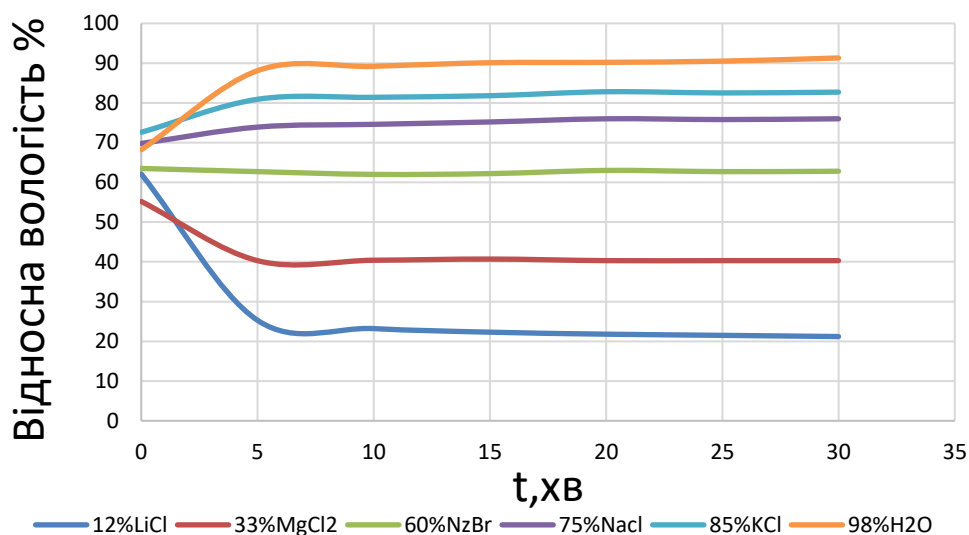


Рисунок 3.3 – Графік залежності відносної вологості від часу в комірках з різними насиченими сольовими розчинами

З наведеного графіка можна зробити висновок, що стан термодинамічної рівноваги для всіх солей настає в проміжку 10–15 хв. Тому на далі в наших дослідках було прийнято, що стан термодинамічної рівноваги досягається після 15 хв, і показники експериментальних зразків знімалися саме після 15 хв витримки в ємності сольового розчину.

Таблиця 3.3 – Калібрування розчинів насичених солей за допомогою промислового термогігрометра

Назва солі	LiCl	MgCl ₂	NaBr	NaCl	KCl	H ₂ O
Тереотичні значення відносної вологості	12%	33%	60%	75%	85%	98%
Експериментальні значення відносної вологості (після 15 хв витримки над розчином)	22,3%	40,7%	62,2%	75,2%	81,8%	90,1

Проаналізувавши отримані результати, наведені в табл.3.3, бачимо максимальну відмінність теоретичних показників від експериментальних в комірці

з розчином солі LiCl (яка складає 10,3%) та найменшу відмінність в комірці NaCl (яка складає 0,2%).

На мою думку основними джерелами невизначеності відтворювання одиниці вологості повітря за допомогою сольового гігростата:

- нестабільність відтворювання та підтримування температури;
- чистота солі, некоректний облік впливу домішок в розчині.

Описаний вище сольовий гігростат компактний та простий. При його застосуванні не потрібно придбання дорогого і громіздкого обладнання, а також значних витрат енергоресурсів, саме тому він був сконструйований нами.

Отже, вимірювання чутливості до вологості проводили на саморобній платформі із застосуванням насичених сольових розчинів за методикою, описаною вище. Для цього було використано набір калібрувальних розчинів LiCl, MgCl₂, NaBr, NaCl, KCl та H₂O, в діапазоні температур 18,7–19,3°C, що забезпечував нам фіксовану відносну вологість повітря. Вимірювання опору та ємності чутливих елементів проводили на двох частотах 0,1 та 1 кГц, використовуючи RCL-метр Р5030 (значення похибки при вимірах для основних діапазонів ємності та опору становило 0,25%).

4. ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК СЕНСОРІВ ВОЛОГИ НА ОСНОВІ ПЛІВОК НАНОЦЕЛЮЛОЗИ

4.1. Статичні і динамічні характеристики ємнісних сенсорів вологи на основі наноцелюлози

4.1.1. Величина відгуку та чутливості сенсора до вологи. Вологочутливі характеристики ємнісного сенсора в даній роботі вивчались на основі вимірювання залежності ємності від рівня відносної вологи (рис. 4.1) і визначення величини чутливості і відгуку сенсора (табл.4.1).

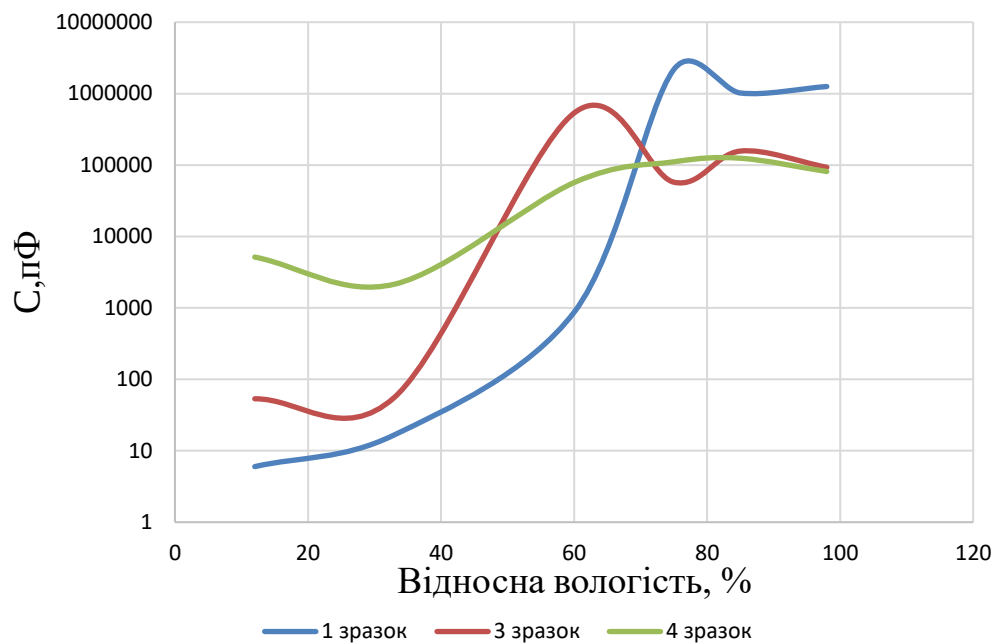
Принцип дії ємнісного сенсора вологи полягає в наступному: гідрофільні функціональні групи на поверхні наноцелюлози вступають у взаємодію з молекулами води, збільшуючи відносну діелектричну проникність наноцелюлози, а отже, ємність сенсора.

Таблиця 4.1 – Відгук резистивних та ємнісних сенсорів вологості на основі наноцелюлози (діапазон вологості: 12–98%, частота тестування: 0,1 та 1 кГц)

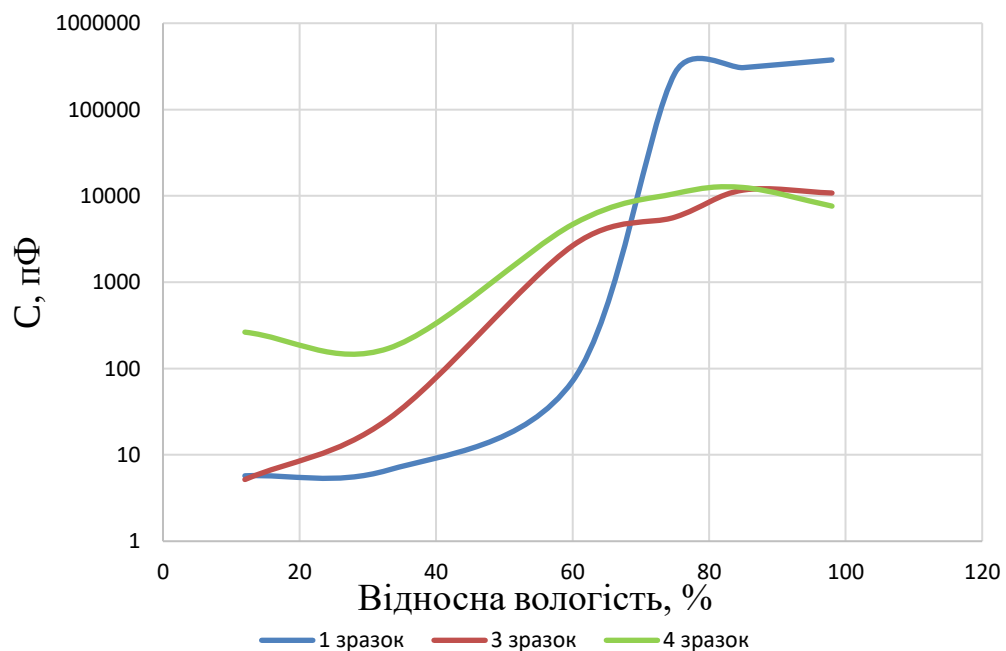
Номер зразку	Резистивний сенсор		Ємнісний сенсор	
	0,1 кГц (RL / RH)	1 кГц (RL / RH)	0,1 кГц (ΔC), мкФ	1 кГц (ΔC), мкФ
1	$1.9 \cdot 10^5$	$1.8 \cdot 10^4$	2.1	0.3
3	$1.5 \cdot 10^3$	$1.6 \cdot 10^3$	0.5	0,01
4	75,7	45,3	0.1	0,01

Дослідження вологочутливості ємнісного сенсора проводили на двох частотах 0,1 та 1 кГц. З рис.4.1 видно, що зі збільшенням частоти тестового сигналу ємність датчика різко падає, що, очевидно, зумовлено дисперсією діелектричної проникності зволоженої наноцелюлозної плівки. При високій частоті тестового сигналу поляризація молекул води не може наздогнати зміну електричного поля,

що призвело до неповної поляризації молекул води. Отже, зменшення діелектричної проникності матеріалу спричиняє зменшення ємності датчика вологості.



а)



б)

Рисунок 4.1 – Залежність ємності від відносної вологості для різних зразків на частоті тестового сигналу: а) 1 кГц, б) 0,1 кГц

При зростанні рівня вологості ємність сенсорів зростає (рис.4.1), при чому не залежно від частоти вимірювання. Також ці прямі можуть бути апроксимовані експоненціальною функцією. Відгук ємнісного сенсора вологості визначався як перепад ємності під час вимірювання в даному діапазоні вологості (табл.4.1).

Чутливість ємнісного сенсора вологості визначалася як показник експоненти апроксимуючої кривої (табл. 4.2).

Таблиця 4.2 – Чутливість резистивних та ємнісних сенсорів вологості на основі наноцелюлози (діапазон вологості: 12–98%, частота тестування: 0,1 та 1 кГц)

Назва зразку	Резистивний сенсор		Ємнісний сенсор	
	0,1 кГц	1 кГц	0,1 кГц	1 кГц
1	0,197	0,147	0,170	0,156
2	0,047	0,097	0,107	0,05
3	0,099	0,047	0,046	0,09

Всі зразки, які були використані в роботі, показали гарні вологочутливі властивості. Залежно від частоти тестового сигналу та кількості наноцелюлози на поверхні сенсора відгук датчика варіювався від 12,3 до $2,17 \cdot 10^3$ нФ, (табл. 4.1) та чутливість від 0,05 до $0,170 (\%RH)^{-1}$ (табл. 4.2).

З наведених вище даних можна зробити висновок, що вплив маси наноцелюлози на роботу датчика є значний. І при збільшенні кількості наноцелюлози з 1,8 до 3,3 або 3,6 мг призводить до значного зменшення ємності пристрою. Зокрема, збільшення маси наноцелюлозної плівки з 1,8 до 3,3 мг викликає зменшення відгуку датчика з $2,17 \cdot 10^3$ до 123 нФ (більш, ніж у 17 разів) та чутливості датчика з $0,170$ до $0,05 (\%RH)^{-1}$ (у 3,4 рази). Тому подальше збільшення ваги наноцелюлозної плівки з 1,8 до 3,3 мг не призводить до покращення пристрою. Можна зробити висновок, що кількість наноцелюлози на поверхні сенсора за результатами дослідів має бути 1,8 мг. Отже, зразок №1 є оптимальним і подальше збільшення кількості наноцелюлози на чутливій поверхні сенсора недоцільно.

4.1.2. Гістерезис вологочутливості сенсора (реверсивність). Крива гістерезису знімається при поступовому збільшенні та поступовому зменшенні вологи. Вимірювання проводились протягом 3 год, з кроком вимірювання 15 хв (час настання термодинамічної стабільності вологи для кожного зразку), за двох частот вимірювального сигналу (рис.4.2). Реверсивність вологочутливого ємнісного сенсора в даній роботі визначалась на основі співставлення максимальної різниці значень ємності в процесі адсорбції та десорбції до максимального перепаду ємності, який мав місце в усьому діапазоні вимірювання. Гістерезис – один із важливих параметрів, що використовується для характеристики якості сенсора вологи, і визначається за формулою:

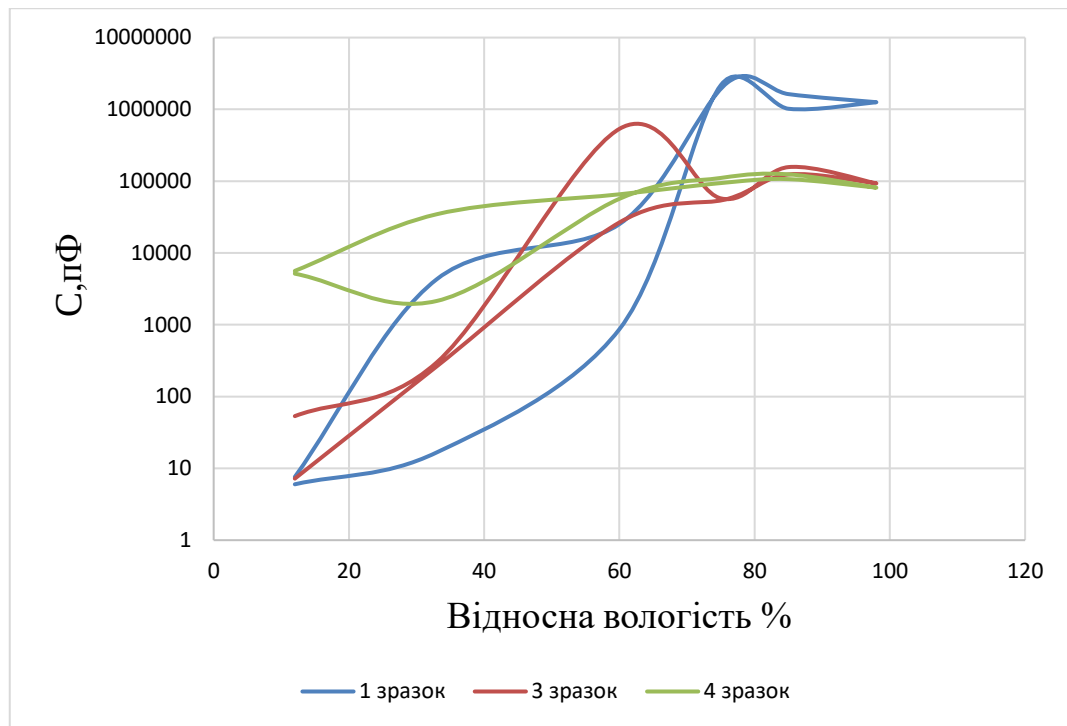
$$rH = \pm \left(\frac{(\Delta C)_{\max}}{C_{\max} - C_{\min}} \right) 100\% \quad (4.1)$$

де $\Delta C_{\max}$ – максимальна різниця ємності під час абсорбції і десорбції при певному рівні вологості; $C_{\max}$ – це максимальна ємність в діапазоні вимірювання, і $C_{\min}$ – це мінімальний показник ємності у всьому діапазоні вимірювань.

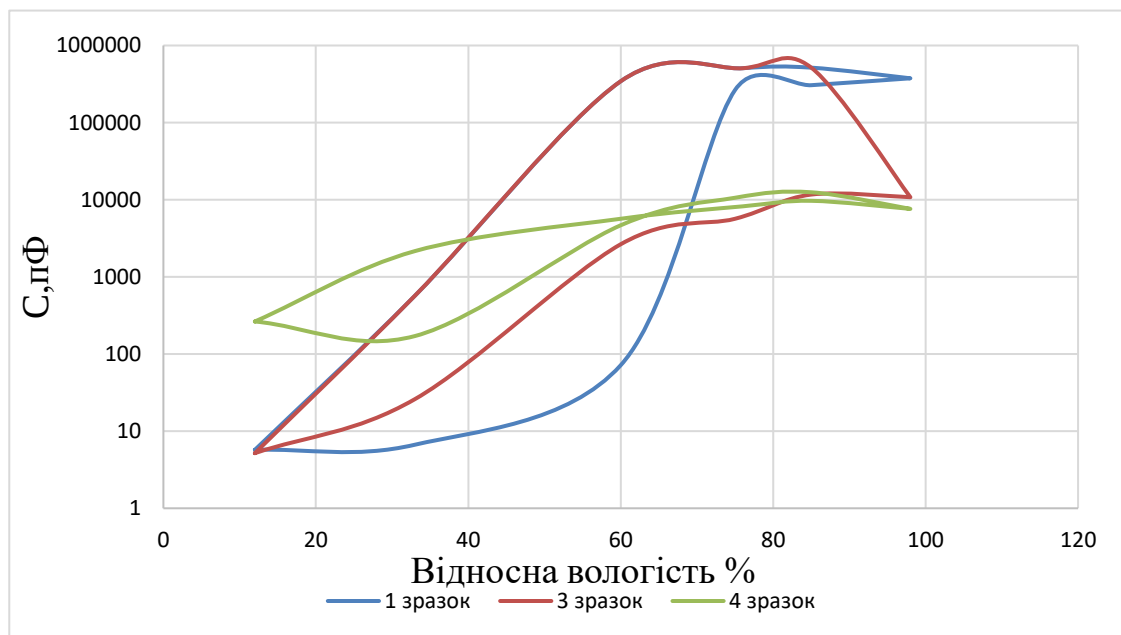
Розраховані значення величини гістерезису для всіх датчиків наведені в табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Розрахунок величини гістерезису (у %) для ємнісних і резистивних сенсорів вологості на основі наноцелюлози (діапазон вологості: 12–98%, частота тестування: 0,1 та 1 кГц)

Назва зразку	Резистивний сенсор		Ємнісний сенсор	
	0,1 кГц	1 кГц	0,1 кГц	1 кГц
1	6,7	5,4	18	12,6
2	3,01	7,1	3,4	12,6
3	12,7	3,5	2,7	1,5



а)



б)

Рисунок 4.2 – Графіки гістерезису за різної величини тестового сигналу:

а) 0,1 кГц; б) 1 кГц

З наведених вище графіків можна спостерігати, що всі зразки є здатними до реверсивності, також спостерігається відмінність з попередніми результатами (рис. 4.1), що при збільшенні частоти вимірювального сигналу значення ємності значно

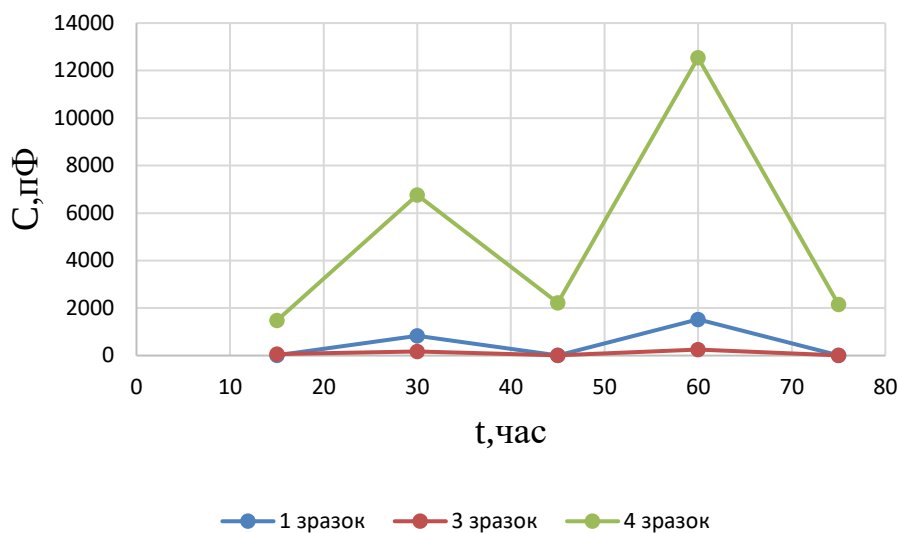
зросли. Збільшення вологості викликає процес адсорбції, тоді як зворотний процес відповідає десорбції води, як показано на рис. 4.2. З даних видно, що процес десорбції займає більше часу, ніж процес абсорбції.

З поведінки зразку №3 на рис. 4.2 видно, що процес адсорбції відбувається спонтанно, тоді як процес десорбції трохи затримується, демонструючи більш високе значення ємності при тому самому рівні вологості. Це зазвичай спостерігається при вимірюванні вологості, оскільки адсорбція є екзотермічним процесом, а десорбція – ендотермічним процесом.

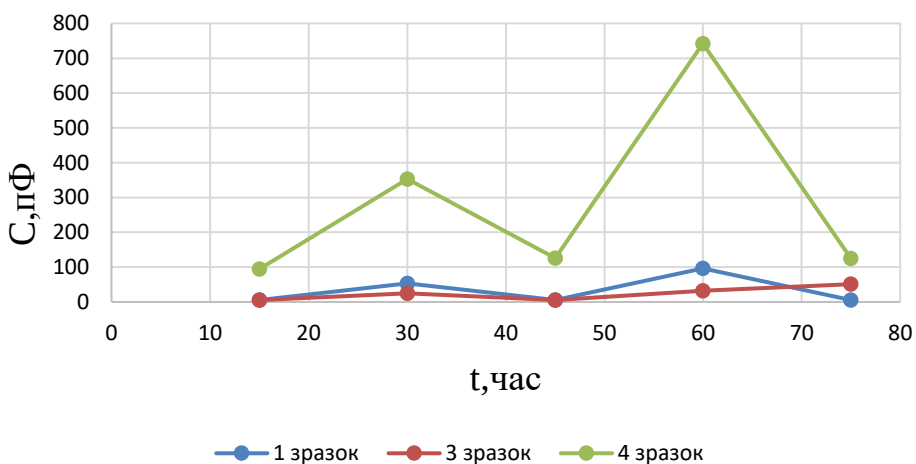
При частоті 0,1 кГц найкращу здатність до реверсивності проявив зразок №4 (маса 3,6 мг наноцелюлози), ніж інші два зразки, тобто це вказує на тенденцію, що при збільшенні маси значення гістерезису покращується. Це вказує на те, що між адсорбцією та десорбцією можна досягти більш швидкої рівноваги.

4.1.3. Циклювання вологочутливого сенсора (повторюваність). Повторюваність вологочутливого ємнісного сенсора в даній роботі вивчалася на основі неодноразових тестувань у двох фіксованих рівнях вологості. Виміри відгуку датчика проводилися в двох умовах вологості, які відповідали 12% –60% –12% –60%–12% RH, і результати були показані в рис. 4.5. Звідки видно, що ємність при різних рівнях вологості майже оборотна або повторювана, не залежно від вибраної частоти вимірювання та маси целюлози на поверхні сенсора. Це означає, що всі експериментальні зразки гарно проявили себе під час циклювання.

Рис. 4.5 показує те, що хоча ємність змістилася на вищу ємність для зразку №4, це спричинене тим, що коли датчики були поміщені в середовище з підвищеною вологістю, датчик не може відновити початкові значення після циклу вологості. Наприклад, для 12% –60% –12% RH, ємність датчика зміниться від 94,5 пФ (12% вологості) до 353 пФ (60% відносної вологості) за рахунок поглинання води наноцелюлозою в першому циклі. Але коли датчик знову потрапляє в 12% вологості, ємність може повернутися лише до 126,1 пФ, що набагато вище вихідного 94,5 пФ.



а)



б)

Рисунок 4.5 – Графіки циклювання ємнісних сенсорів за різної величини тестового сигналу: а) 0,1 кГц; б) 1 кГц

А під час другого циклу ємність датчика зміниться від 126,1 пФ (12% вологості) до 742 пФ (60% вологості), потім повернеться до 125 пФ (12% вологості). Зсуви ємності, ймовірно, зумовлені гідрофільною природою наноцелюлози, які можуть сильно адсорбувати молекули води. Після того, як відбулася адсорбція, адсорбовані молекули води важко десорбувати, тому і відбувається зсуви показників ємності.

Також можна зауважити, що різке покращення повторюваності сталося при збільшенні маси плівки наноцелюлози з 1.8 до 3.6 мг. Тому зразок № 4 є

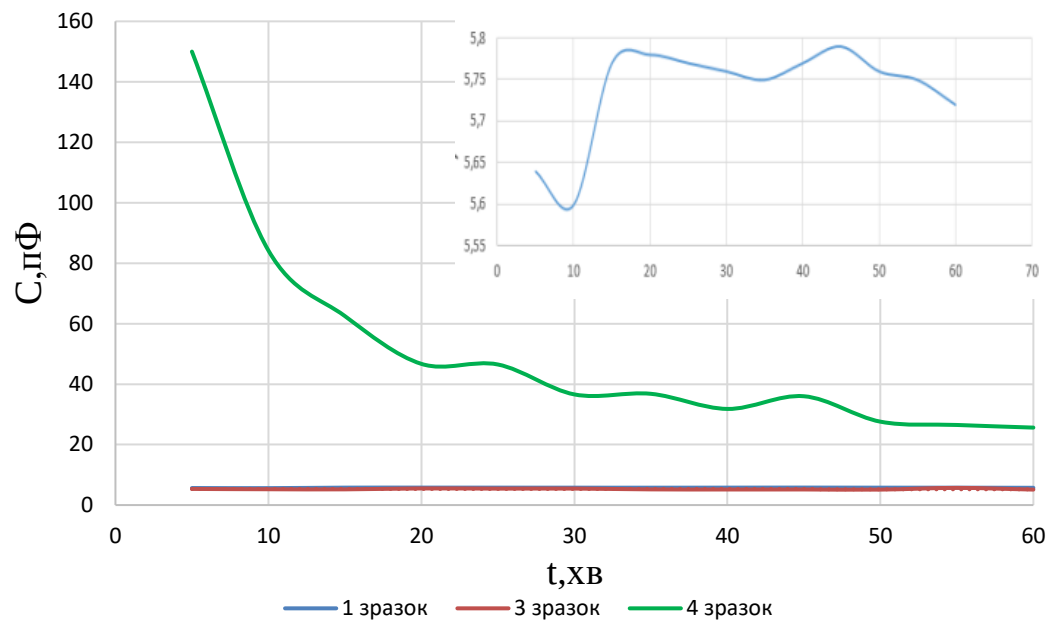
оптимальним для цієї характеристики.

4.1.4 Часова стабільність сенсора (коротко- та довготривала стабільність). Короткочасова стабільність вологочутливих ємнісних сенсорів в даній роботі вивчалася на основі залежності ємності від часу (вимірювання проводилися в безперевному режимі протягом 1 год, з кроком 5 хв при 2 різних рівнях вологи 12% і 60%, і двох різних частотах 0,1 та 1 кГц), а довготривала часова стабільність вологочутливих ємнісних сенсорів вивчалася на основі залежності ємності від часу протягом довшого проміжку часу (вимірювання проводилися 4 рази протягом двох місяців: в перший день, а також на 14, 21 та 64 день, при 2 різних рівнях вологи 12% і 60%, і двох різних частотах 0,1 та 1 кГц).

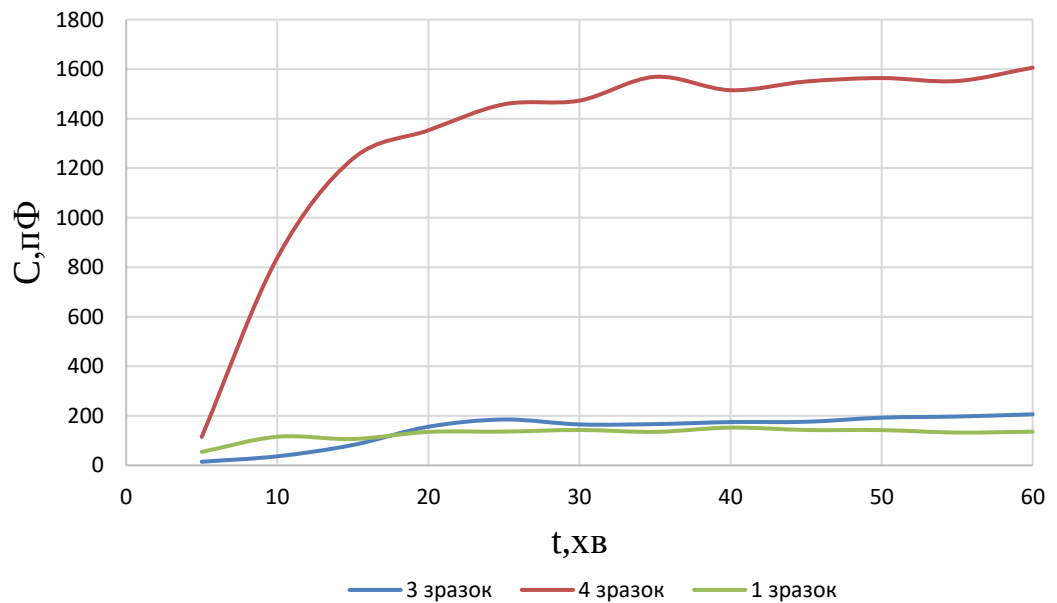
В даній роботі будуть представлені не всі отримані результати та залежності з причини не інформативності вимірів при частоті вимірювального сигналу 0,1кГ, та проблеми обмеження вимірювального приладу RCL-метр Р5030, а саме: показники зразку №1 вийшли за максимальні значення вимірювальних величин, тому не вдалося їх зняти.

З наведених вище графіків рис. 4.5,а, видно, що при малому значенні відносної вологи 12% ємність з часом спадає, це свідчить про те, що присутнє явище деградації (найбільше значення деградації спостерігається на проміжку 5 – 15 хв, і після настання термодинамічної рівноваги всі зразки стають відносно стабільними).

З рис. 4.5, б спостерігається протилежне явище: при вищому рівні відносної вологи – 60%, ємність з часом зростає, але також після 15 хв, всі зразки стають відносно стабільними. Це свідчить, що не залежно від відносної вологи повітря отримані сенсори є досить стабільними після настання термодинамічної стабільності.



а)



б)

Рисунок 4.5 – Графіки короткотривалої стабільності ємнісних сенсорів при різних рівнях відносної вологості: а) 12%; б) 60%

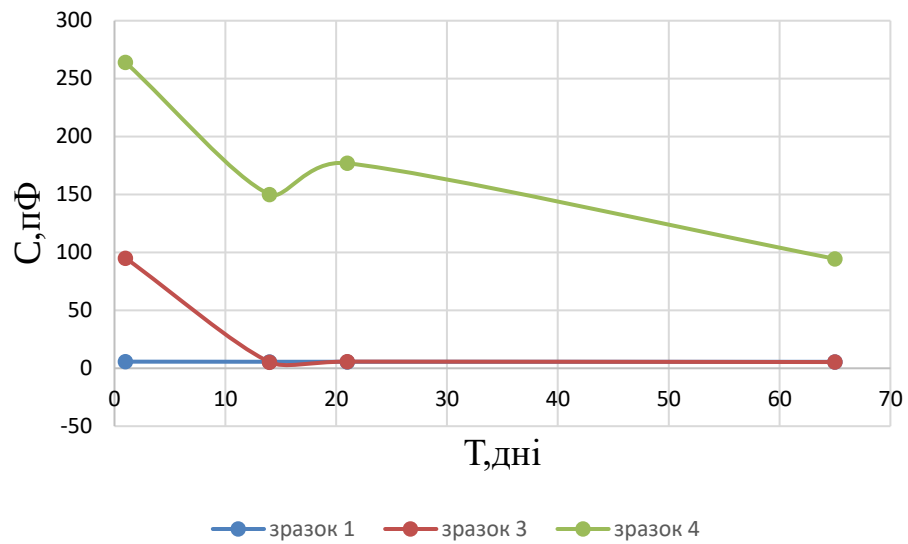
Всі зразки показали гарну часову стабільність. Наприклад, зразок № 4 (3,6 мг маса наноцелюлози) показав найменші показники флуктуації не залежно від показника відносної вологості. Тобто можна сказати, що показник маси 3.6 мг є оптимальним для цієї характеристики.

Таблиця 4.4–Значення флуктуації резистивних і ємнісних вологочутливих сенсорів (частота вимірювання–1кГц, діапазон вимірювання 12% і 60%)

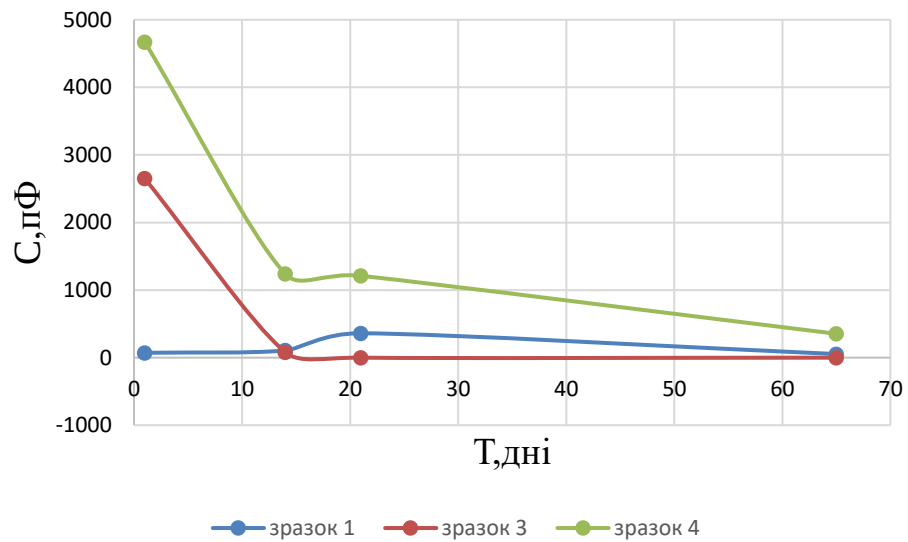
	Відносна вологість 12%				Відносна вологість 60%			
Номер зразку	$\Delta R_{kc}(1)$	$\Delta R_{kc}(0.1)$	$\Delta C_{kc}(0.1)$	$\Delta C_{kc}(1)$	$\Delta R_{kc}(0.1)$	$\Delta R_{kc}(1)$	$\Delta C_{kc}(0.1)$	$\Delta C_{kc}(1)$
	МОм	МОм	пФ	пФ	МОм	МОм	пФ	пФ
1	150	–	0,25	0,035	0,0705	0,0452	449	22,95
3	230	–	0,75	0,28	0,12165	0,11965	1025	61,95
4	0,7168	0,85235	323,65	18,44	0,013189	0,002555	2520	184

Показники флуктуації свідчать, що при меншому показнику відносної вологості 12% спостерігається більш стабільний режим роботи (менший показник випадкових відхилень), ніж при 60% рівні відносної вологи. Така тенденція спостерігається на всіх дослідних зразках. І зі збільшення маси наноцелюлозної плівки з 1,8 мг до 3,3 і 3,6 мг показники флуктуації збільшуються, що свідчить про не доцільність збільшення маси дослідних зразків.

Далі в роботі аналізувалась стабільність роботи приладів протягом двох місяців. З наведених графіків на рис. 4.6 видно, що не залежно від відносного рівня вологості і при 12%, так і при 60% спостерігається схожа тенденція, а саме: з часом ємність всіх дослідних зразків значно зменшується, що свідчить про наявність деградації (найбільше значення спостерігається на проміжку з 1–14 день). Після настання 21 дня вимірів деградація зразків значно спадає і їх характеристики стають більш стабільними.



а)



б)

Рисунок 4.6 – Графіки довготривалої часової стабільності ємнісних сенсорів вологи при різних рівнях відносної вологості: а) 12%; б) 60%

Але зразок №1 в цьому дослідженні показав найменший показник деградації, тому маса плівки наноцелюлози в 1.8 мг є оптимальної для цього дослідження.

4.2. Статичні і динамічні характеристики резистивних сенсорів вологи на основі наноцелюлози

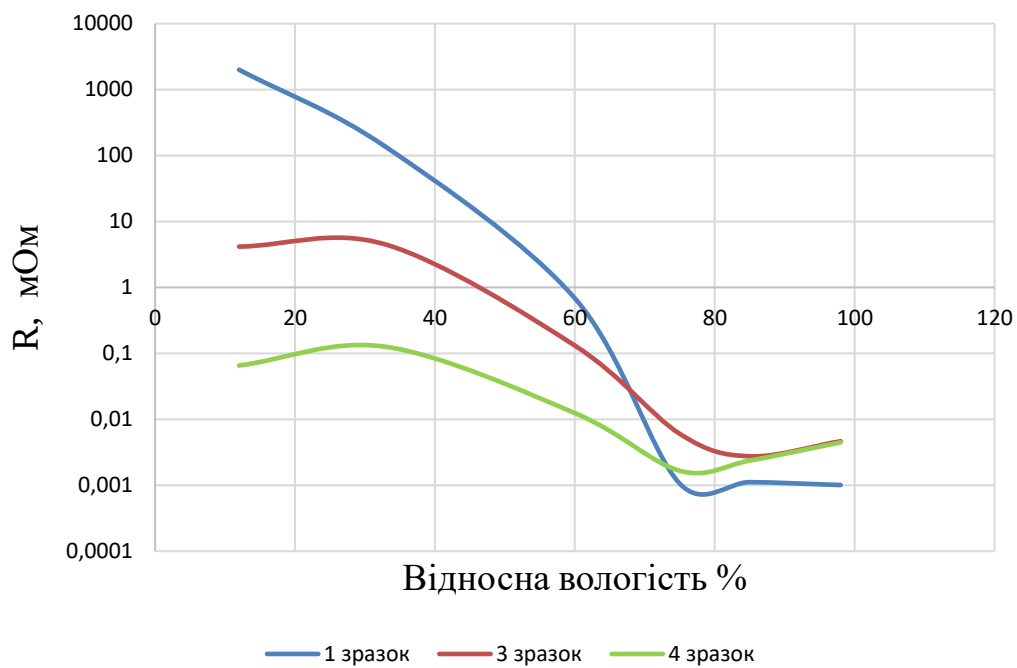
4.2.1. Величина відгуку та чутливості сенсора до вологи. Вологочутливі характеристики резистивного сенсора в даній роботі вивчались на основі вимірювання залежності ємності від рівня відносної вологи (рис. 4.7) і визначення величини чутливості і відгуку сенсора.

Принцип дії резистивного датчика вологості на основі наноцелюлози пояснюється на основі протоіонічної провідності. Під час адсорбції вологості протони виробляються з молекул води, що підвищує провідність плівки наноцелюлози.

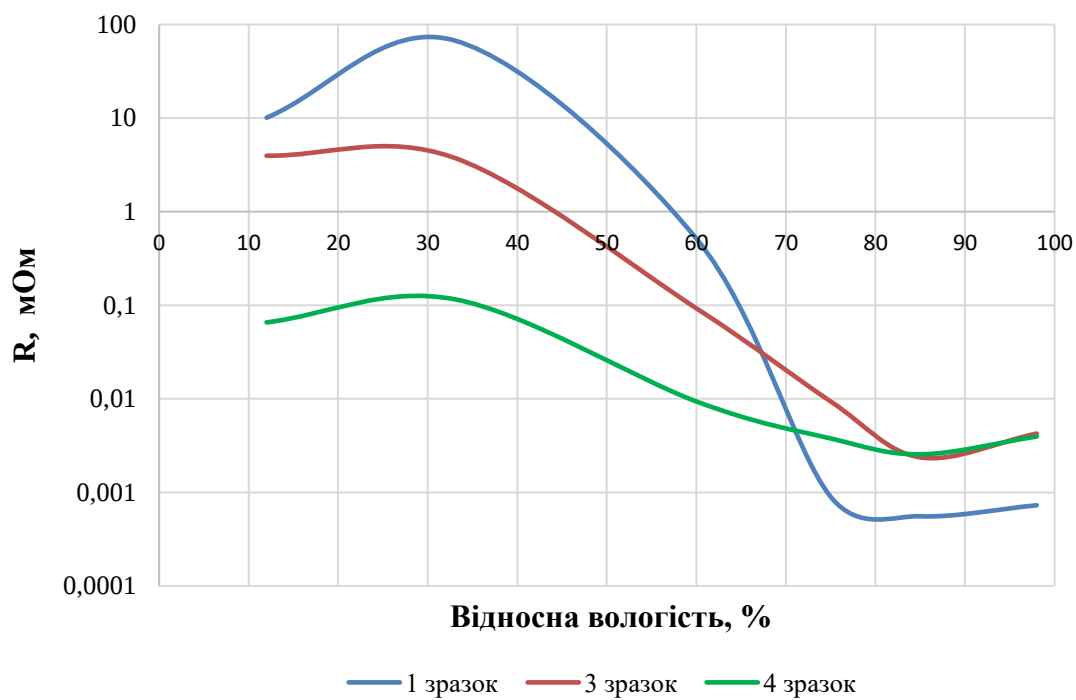
З рис. 4.7 видно, що із збільшенням відносної вологості опір наноцелюлозної плівки різко зменшується. Крім того, залежність опору від відносної вологості описується експоненціальною функцією. При переході на більш високу частоту вимірювального сигналу (1кГц) опір різко падає. Тому можна зробити висновок, що для кращої експлуатації використовувати величину тестового сигналу 0,1 кГц.

Відгук резистивного сенсора вологи визначався як відношення опорів при мінімальній (R_L) і максимальній (R_H) відносній вологості (табл. 4.1). Чутливість резистивного сенсора вологи визначалась, як числовий показник ступеня на залежності $R-R_H$ (табл. 4.2).

Всі зразки наноцелюлози, використані в роботі, показали гарні вологочутливі властивості. Залежно від кількості наноцелюлози на чутливій поверхні відгук датчика варіювалась від 75 до $1,9 \cdot 10^6$, а чутливість до вологості – від 0,047 до 0,197 (%RH)⁻¹. Як видно з табл.4.1, збільшення кількості наноцелюлози з 0,6 до 1,8 мг призводить до збільшення чутливості пристрою, але ця тенденція не працює при подальшому збільшенні з 1.8 до 3.3мг чутливість значно падає, тобто це є не доцільним. Параметри пристрою також трохи змінилися. Зокрема, зменшення наноцелюлози з 1,8 до 3,3 мг призвело до зменшення відгуку датчика з $1,9 \cdot 10^6$ до $1,5 \cdot 10^2$ та значного зниження вологочутливості з 0,197 до 0,047 (% RH)⁻¹.



а)



б)

Рисунок 4.7 – Залежність опору від відносної вологи за різної величини тестового сигналу: а) 0.1 кГц; б) 1 кГц

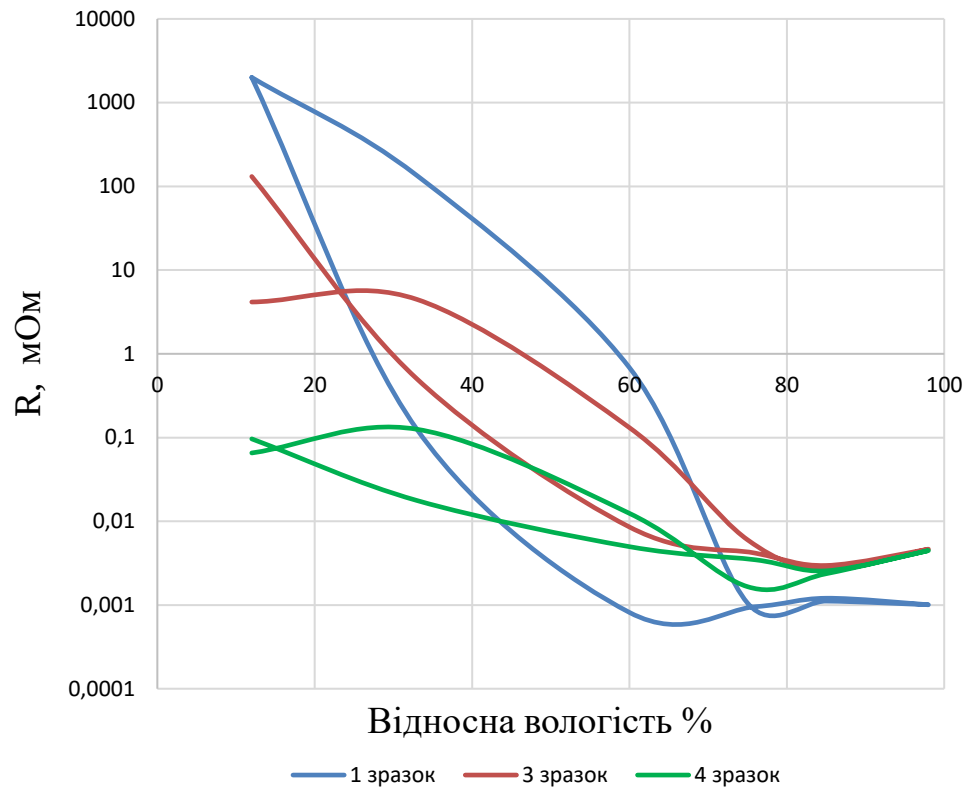
Тому можна зробити висновок, що збільшення ваги наноцелюзової плівки з 1,8 мг призвело до погіршення параметрів пристрою: відгук датчика зменшився,

так само як і чутливість датчика. Отже, зразок №1 є оптимальним зразком для подальших досліджень, і перехід порогу маси в 1,8 мг наноцелюлози є недоцільним.

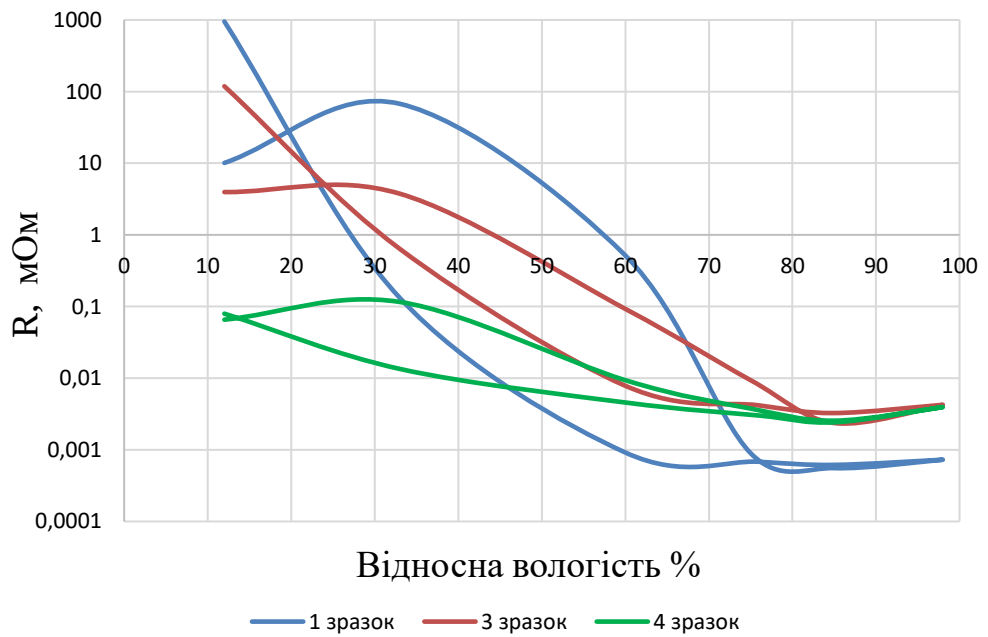
4.2.2. Гістерезис вологочутливості сенсора (реверсивність). Крива гістерезису знімається при поступовому збільшенні та поступовому зменшенні вологи. Вимірювання проводились протягом 3 год, з кроком вимірювання 15 хв (час настання термодинамічної стабільності вологи для кожного зразку), за двох частот вимірювального сигналу (рис.4.9). Реверсивність вологочутливого ємнісного сенсора в даній роботі визначалась на основі співставлення максимальної різниці значень ємності в процесі адсорбції та десорбції до максимального перепаду ємності, який мав місце в усьому діапазоні вимірювання (формула 4.1).

Рис. 4.9 відображає, що всі наші дослідні зразки показали гарні здатності до реверсивності. Можна бачити, що сенсори з різними масами плівок наноцелюлози, показали різні величини петель гістерезису, зразок №1 демонструє надзвичайно широку петлю гістерезису вологості, а два інших зразки навпаки дуже вузькі. Крім того їх гістерезис має місце переважно в діапазоні середньої та високої вологості (>70%). Але в діапазоні низької вологості (< 33%) гістерезис вологості датчиків збільшується. Максимальний показники гістерезису сенсорів на основі наноцелюлози спостерігався при 75% відносної вологості –12,7% (табл. 4.2).

Також при збільшенні маси плівки наноцелюлози з 1,8 до 3,3 і 3,6 мг призвело до покращення показників гістерезису. І з наведених трьох дослідних зразків найкращі результати продемонстрував зразок №4, тому вага плівки 3,6мг є оптимальною для цієї характеристики.



а)



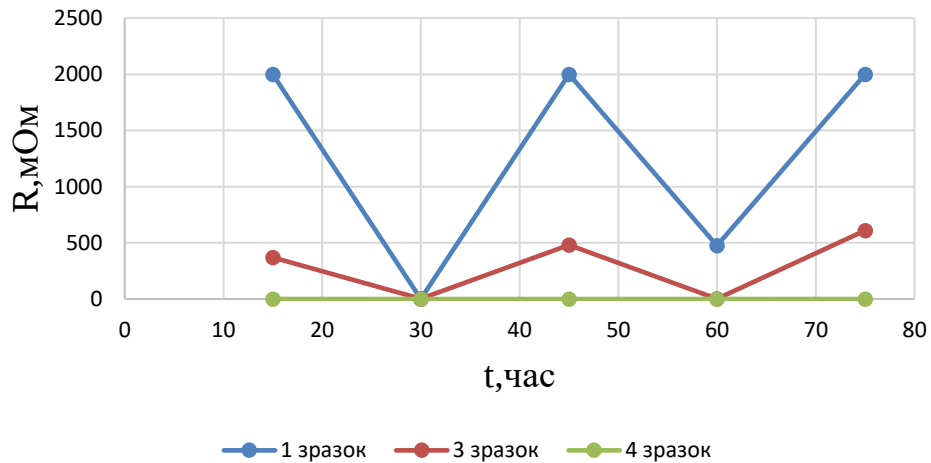
б)

Рисунок 4.9 – Графіки гістерезису за різної величини тестового сигналу:

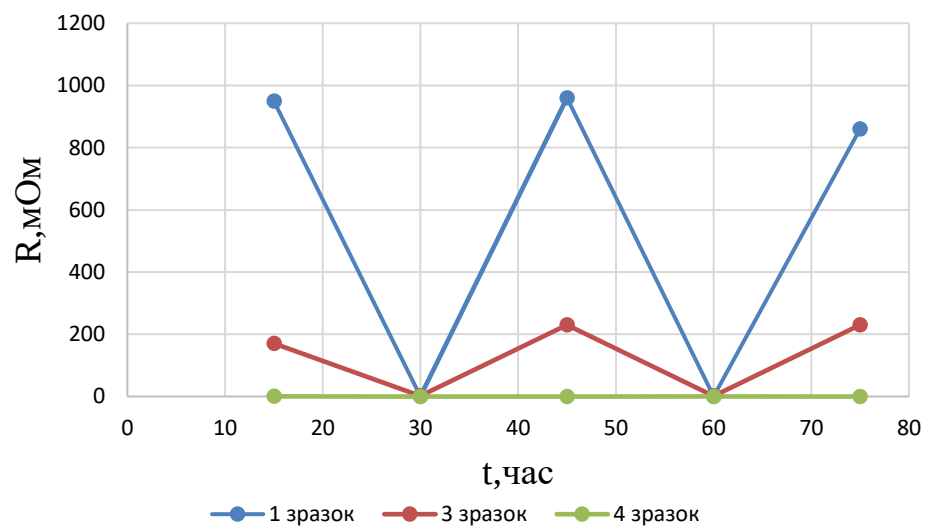
а) 0,1 кГц; б) 1 кГц

4.2.3. Циклювання вологочутливості сенсора (повторюваність).

Повторюваність вологочутливого резистивного сенсора в даній роботі вивчалася на основі неодноразових тестувань у двох фіксованих рівнях вологості. Виміри відгуку датчика проводилися за двох рівнів вологості, які відповідали 12% –60% – 12% RH, і результати були показані на рис. 4.11.



а)



б)

Рисунок 4.11 – Графіки циклювання резистивних сенсорів за різної величини тестового сигналу: а) 0,1 кГц; б) 1 кГц

Рис. 4.11, а показує те, що хоча четверта точка циклу для дослідного зразку №1 піднялася на декілька порядків, всі інші зразки показали відміну повторюваність. Зокрема для зразку №1, після циклу 12% –60% –12% RH, опір

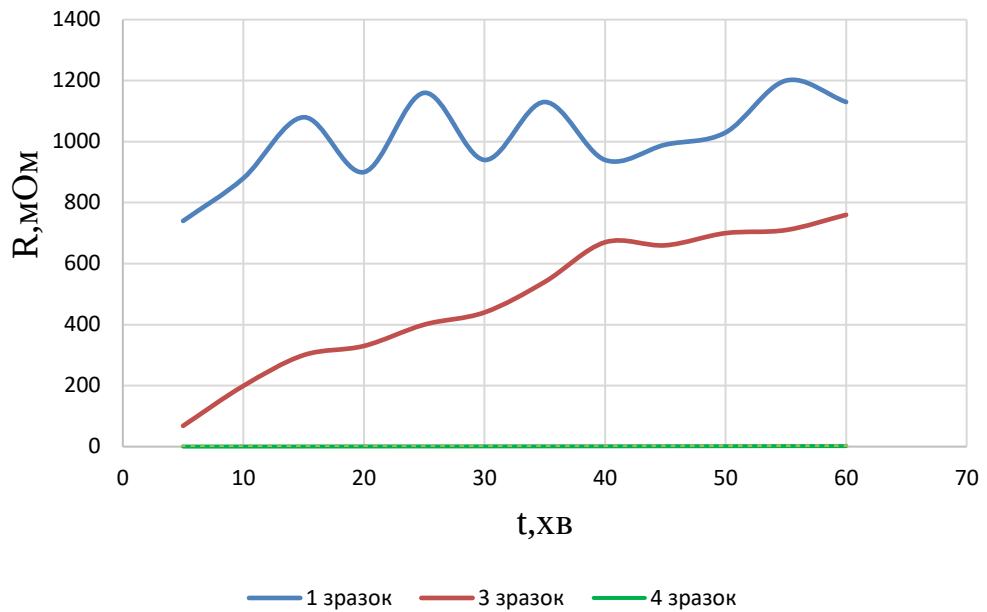
датчика зміниться від 950 мОм (12% вологості) до 0,49 мОм (60% відносної вологості) за рахунок поглинання частинок води наноцелюлозою в першому циклі. Але коли датчик знову потрапляє в 12% вологості, опір може повернутися до 960 мОм, що демонструє гарний показник повторюваності після першого циклу. Значних зсувів опору, як при ємності не спостерігається.

Також прослідковується тенденція значного зменшення показника опору при збільшенні рівня відносної вологи. При чому не залежно від маси плівки наноцелюлози всі дослідні зразки показали відносно гарну повторюваність, але маса вплинула на показники опору (зразок №1 показав найвищий, а найменший – зразок №4 з найбільшою масою). Тому можна сказати, що зі збільшенням маси прослідковується погіршення властивостей, а це означає, що оптимальною вагою плівки наноцелюлози є 1.8 мг.

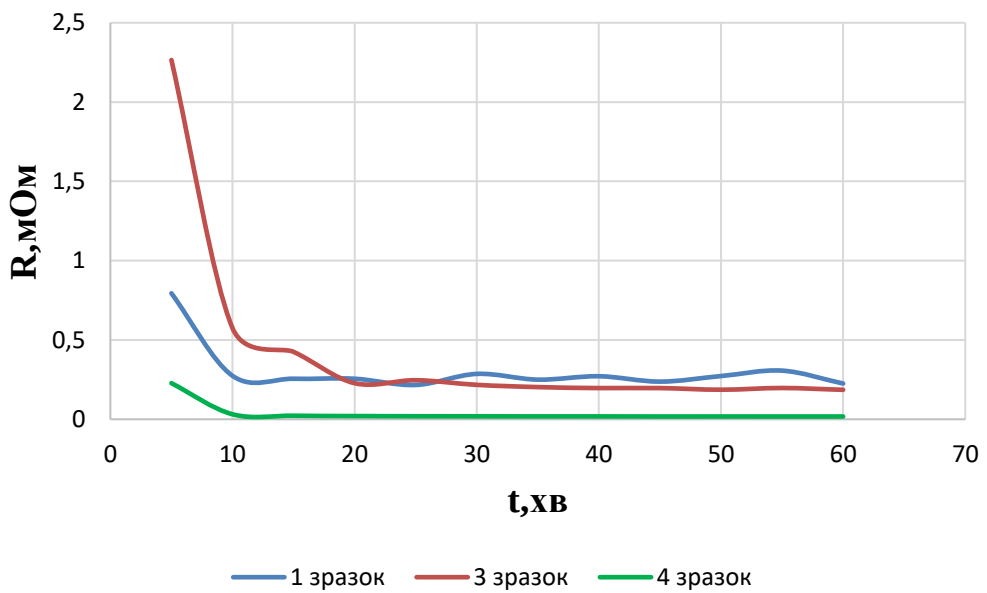
Результатом дослідження є також те, що не залежно від вибраної частоти вимірювання опір в сенсорах при різних рівнях вологості майже оборотний або повторюваний.

4.2.4 Часова стабільність сенсора (коротко та довготривала стабільність). Короткочасова стабільність вологочутливих резистивних сенсорів в даній роботі вивчалася на основі залежності опору від часу (вимірювання проводилися в безперервному режимі протягом 1 год, з кроком 5 хв при 2 різних рівнях вологи 12% і 60%, і двох різних частотах 0,1 та 1 кГц), а довготривала часова стабільність вологочутливого резистивного сенсора в даній роботі вивчалася на основі залежності опору від часу протягом більш тривалого періоду часу (вимірювання проводилися 4 рази протягом двох місяців (в перший день, 14, 21 та 64 день, при 2 різних рівнях вологи 12% і 60%, і двох різних частотах 0,1 та 1 кГц).

В даній роботі будуть представлені не всі отримані результати та графіки з причини неінформативності вимірів при показнику вимірювального сигналу 0,1 кГ, та проблеми обмеження вимірювального приладу RCL-метр Р5030, а саме: показники зразку №1 вийшли за максимальні значення вимірювальних величин, тому не вдалося їх зняти.



а)



б)

Рисунок 4.12 – Графіки короткотривалої часової стабільності резистивних сенсорів при різних рівнях відносної вологості: а) 12%; б) 60%

З наведених вище графіків рис. 4.12, а видно, що при малих значеннях відносної вологості 12%, для всіх зразків опір з часом зростає, що свідчить про наявність деградації (явище спостерігається на всьому проміжку вимірювання). Це свідчить про погану короточасну стабільність даних зразків, не зважаючи на різну

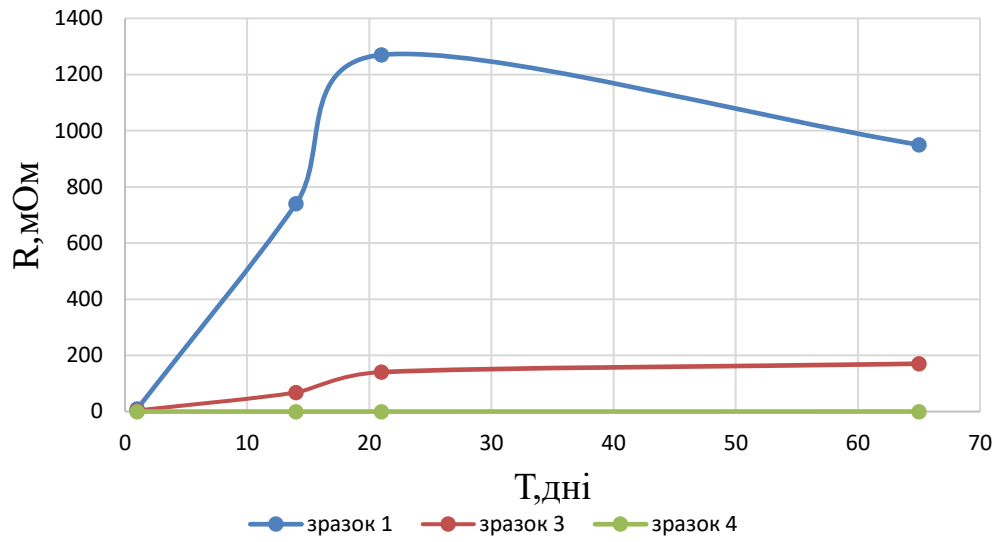
масу досліджуваних зразків.

При переході на більший показник (60% відносної вологості) спостерігається протилежне явище. При вищому рівні відносної вологості опір з часом спадає, що також свідчить про присутність явища деградації тільки спадної, яка проте згасає після позначки 15 хв, і всі зразки стають відносно стабільними.

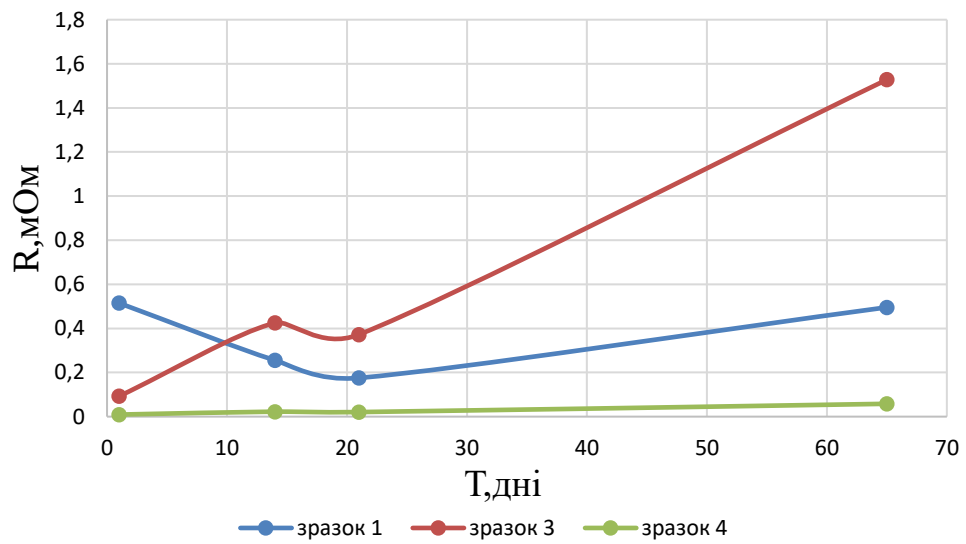
Всі зразки показали чудові часові характеристики. Але не спостерігається чіткої залежності вимірів від маси дослідних зразків. У випадку малого показника відносної вологості 12% зразок № 1 (1,8 мг маса наноцелюлози) показав найвищі показники опору, а інші 2 зразки з більшими масами показали тенденції спадання. Під час проведення вимірів при показникові відносної вологості 60%, ця тенденція порушилася і зразок № 3 (3,3 мг) показав найвищі значення опору, але зразок №4 (з більшою масою 3,6мг) показав показник менший, ніж зразок №1 (з найменшою масою). Показники флуктуації були розраховані і наведені раніше в табл. 4.4. Їх аналіз також не показав чіткої залежності від маси зразків.

З наведених графіків на рис. 4.13, а не залежно від дослідного зразка при рівні вологості 12% спостерігається схожа тенденція, а саме з часом опір всіх дослідних зразків значно зростає, це свідчить про наявність зростаючої деградації (найбільше значення спостерігається на проміжку з 1–21 день). Після настання 21 дня вимірів для дослідних зразків №3 і №4 деградація зразків значно спадає і їх характеристики стають більш стабільними, а для зразку №1 деградація набуває характер спадання.

З рис. 4.13, б можна зробити висновок, що зразок №4 (3,6 маса наноцелюлози), при показнику відносної вологості 60% є більш стійким до деградації, ніж інші, і немає чітко вираженої деградації. А зразки №1 має 2 чітко виражені деградації (спадаючу на проміжку 1–21днів і зростаючу на проміжку 21–64). Отже, всі досліджувані сенсори покази часові залежності, але не продемонстрували чітких залежностей від маси зразків. Всі зразки мають кращу короткочасову стабільність при вищому показнику відносної вологості 60%, а довготривалу часову стабільність навпаки при низькому показникові відносної вологості 12%.



а)



б)

Рисунок 4.13 – Графіки довготривалої часової стабільності резистивних сенсорів вологи при різних рівнях відносної вологості: а) 12%; б) 60%

5. РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ

5.1. Опис ідеї проекту

Таблиця 5.1 – Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Використання плівок наноцелюлози для створення екологічного сенсора вологи	1. Зелена енергетика	Створення безпечних сенсорів для навколишнього середовища, з відновлюваної сировини.
	2. Наука	Створення дешевих аналогів існуючих сенсорів відносної вологи

5.2. Технологічний аудит ідеї проекту

Таблиця 5.3 – Технологічна здійсненність ідеї проекту

п/п	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
.	Отримання плівок наноцелюлози з очерету , для створення сенсора вологи	Хімічні	Потребує вдосконалення	Доступно
		Фізико-хімічні	Реалізується	Доступно
		Біологічні	Відсутнє в Україні	Доступне закордоном
Обрана фізико-хімічна технологія реалізації ідеї проекту: отримання целюлози із стебел Очерету органосольвентним способом				

5.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Таблиця 5.4 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
	Кількість головних гравців, од	4
	Загальний обсяг продаж, грн/ум.од	3500 ум.од.
	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Розгортання великого виробництва, Низький темп реалізації Економічні обмеження
	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Вимоги ГОСТ, ТУ
	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	100%

Ринок є привабливим для входження.

Таблиця 5.5 – Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)
1	Спрощення утилізації застарілої та вживаної електроніки	Компанії дилери з продаж сенсорів вологи
2	Одержання екологічного біорозкладного матеріалу	Матеріал для електродів, суперконденсаторів, фармацевтична, паперова галузі

Таблиця 5.6 – Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1.	Наявність кваліфікованих кадрів	Контроль якості виробництва вимагає спеціалізованих навичок	Пошук кваліфікованого персоналу у науково-дослідних інститутах та організаціях
2.	Потреба в ресурсах	Виробництво потребує додаткових умов для створення готового продукту та перевірки його відповідності до заявлених вимог	Укладання договорів з поставниками ресурсів та оренда приміщень для виготовлення та тестування продукту

Таблиця 5.7 – Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Конкуренція	Робота над товаром для покращення його характеристик та подальше здешевлення вартості	Покращення характеристик товару
2.	Попит	Створення власної мережі продажу товарів та співпраця з дилерами	Збільшення попиту на товар. Організація зворотнього зв'язку з покупцями

Таблиця 5.8 – Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Тип конкуренції: - монополістична	Обумовлено появою на ринку унікального продукту	Підвищення якості товару шляхом розробки нових технологій. Маркетингове просування товару
2. За рівнем конкурентної боротьби - міжнародний	Місцезнаходження фірм не обмежується територіально;	Розробка веб-сайту компанії з наявністю іноземних мов
3. За галузевою ознакою - внутрішньогалузева	Економічна боротьба між виробниками однієї галузі економіки, що реалізують схожі за характеристиками товари. Наявні відмінності у виробничих затратах, якості, ціні, тощо.	Моніторинг ринку конкурентів
4. Конкуренція за видами товарів: - товарно-видова	Конкуренція між товарами одного виду	Покращення якості виготовляемого товару
5. За характером конкурентних переваг - нецінова	Продукт може замінити вже наявні з паралельним заміненням технологій для його перероблення	Впровадження як композиційного матеріалу
6. За інтенсивністю - немарочна	Роль торгової марки незначна	Реклама товару

Складові	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари-замінники
	Відсутні	Відсутні	Товар продається постачальниками та розробниками	Вимоги до якості та довговічності товару	Замінники відсутні
Висно	Інтенсивність досить висока, конкуренти вже давно на ринку	Відсутні	Постачальники встановлюють додаткові умови роботи на ринку	Товар має задовольняти зазначені потреби	Обмеження відсутні

Таблиця 5.10 – Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін проекту

[illegible]

Таблиця 5.11 – SWOT-аналіз стартап-проекту

Сильні сторони: • новачійні технології в Україні • ирокi межi використання продукту • евеликий штат співробітників для організації • видковiдновлювальні та нетоксичні матеріали.	Слабкі сторони: • едостатня кількість обладнання та персоналу • кладнощі впровадження продукту на ринку • ідсутність інвесторів
Можливості: розвиток нового витку призведе до більшої кількості досліджень в цьому напрямку	Загрози: • езацікавленість у фінансуванні з боку держави та інвесторів • овільна швидкість реалізації • ростання цін на реагенти. Зменшення висадження культури сировини.

Таблиця 5.12 – Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1.	Пошук компаній збуту, пошук інвесторів, пошук наукових ресурсів, налагодження виробництва, вихід на ринок	65 %	1,5 роки
2.	Пошук інвесторів, пошук компаній збуту, налагодження виробництва, та пошук наукових ресурсів, вихід на ринок	50%	2 роки

Обрано альтернативу № 1.

5.4. Розроблення ринкової стратегії проекту

Таблиця 5.13 – Вибір цільових груп потенційних споживачів

п/п	№	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту)	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
.	1	Приватні підприємства	Готові	Високий	Висока	Середня
.	2	Приватні особи	Часткова готовність	Середній	Середня	Середня
.	3	Державні підприємства	Часткова готовність	Середній	Висока	Висока
Які цільові групи обрано: обрано цільову групу №1 та №2.						

Таблиця 5.14 – Визначення базової стратегії розвитку

п/п	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентоспроможні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку
.	Диференційований маркетинг	Інноваційність технології та широке поширення завдяки дилерській мережі дозволять забезпечити швидке поширення на ринку	Інноваційність технології	Стратегія диференціації

Таблиця 5.15 – Визначення стратегії позиціонування

п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспроможні позиції власного стартап-проекту	Вибір асоціацій, які мають сформулювати комплексну позицію власного проекту (три ключових)
.	Підвищення, в порівнянні з конкурентами, екологічність, та дешевизна	Диференціації	Якісний екологічний продукт	Оптимальне співвідношення ціна/якість, відсутність необхідності самостійного встановлення продукту, пряма співпраця з виробниками

Висновок:

Можливість ринкової комерціалізації проекту є досить високою через інноваційність технології та екологічності продукту ,також сприяє відсутність прямих конкурентів. Оскільки ринок екологічних пристроїв наразі є зростаючим, то вихід товару з оптимальним співвідношенням ціна/якість дозволить захопити частину ринку, що збирається перейти до цього виду забезпечення енергією. Завадою може стати вибір користувачами більш дешевих та менш продуктивних аналогів та здорожчання матеріалів для виробництва. В загальному, імплементація проекту є доцільною.

ВИСНОВКИ

В даній роботі було здійснено літературний огляд по різновидам nanoцелюлози та її фізичним властивостям, а також по різновидам сенсорів вологи та методикам їх досліджень.

В експериментальній частині роботи було синтезовано 2 типи сенсорів вологи на основі плівки nanoцелюлози як вологочутливого шару – резистивні і ємнісні. Розроблено методику проведення вимірювань статичних та динамічних характеристик сенсорів вологи і проведено їх вимірювання для обох видів сенсорів. Встановлено вплив кількості nanoцелюлози і частоти тестового сигналу на характеристики резистивних та ємнісних сенсорів вологи. Було встановлено, що максимальна вологочутливість для обох видів сенсорів спостерігалась для маси nanoцелюлози 1,8 мг і частоти тестового сигналу 0,1 кГц, а саме: 0,170 та 197 (RH)⁻¹ для ємнісних та резистивних сенсорів вологи відповідно. Величина гістерезису при цьому досягала значень 6 – 18 %. Дослідження стабільності роботи приладів протягом 1 год неперервного вимірювання за фіксованого рівня вологи показали, що мінімальні одержані в роботі значення абсолютної флуктуації сигналу становили: 23 пФ для ємності та 0,1 мОм для опору (за відносної вологості 60%). Мінімальна деградація сигналів приладів після двох місяців роботи лежала в межах 3 – 30%, що, очевидно, потребує подальшого вдосконалення.

Одержані у роботі експериментальні результати можуть бути використані у подальшому для розробки технології синтезу біорозкладних сенсорів вологи на основі nanoцелюлози.

Тиск насичених пар над плоскою поверхнею води

t°С	P _{нр} , мбар	A _{нр} Г/М ³	t°С	P _{нр} , мбар	A _{нр} Г/М ³
0	6,108	4,582	31	44,927	33,704
1	6,566	4,926	32	47,551	35,672
2	7,055	5,293	33	50,307	37,740
3	7,575	5,683	34	53,200	39,910
4	8,159	6,120	35	56,236	42,188
5	8,719	6,541	36	59,422	44,576
6	9,347	7,012	37	62,762	47,083
7	10,013	7,511	38	66,264	49,710
8	10,722	8,043	39	69,934	52,464
9	11,474	8,608	40	73,777	55,347
10	12,272	9,206	41	77,802	58,366
t°С	P _{нр} , мбар	A _{нр} Г/М ³	t°С	P _{нр} , мбар	A _{нр} Г/М ³
11	13,119	9,842	42	82,015	61,527
12	14,017	10,515	43	86,423	64,839
13	14,969	11,229	44	91,034	68,293
14	15,977	11,986	45	95,855	71,909
15	17,044	12,786	46	100,89	75,686
16	18,173	13,633	47	106,16	79,640
17	19,367	14,529	48	111,66	83,766
18	20,630	15,476	49	117,40	87,772
19	21,964	16,477	50	123,40	92,573
20	23,373	17,534	51	129,65	97,262
21	24,861	18,650	52	136,17	102,153
22	26,430	19,827	53	142,98	107,268
23	28,086	21,070	54	150,07	112,581
24	29,831	22,379	55	157,46	118,125
25	31,671	23,759	56	165,16	123,900
26	33,608	25,212	57	173,18	129,917
27	35,649	26,743	58	181,53	136,009
28	37,796	28,354	59	190,22	142,700
29	40,055	30,048	60	199,26	149,482
30	42,430	31,830			

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Abitbol T. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. Current Opinion in Biotechnology / Abitbol T., Rivkin A. Cao Y., Nevo Y., Abraham E., Ben-Shalom T., Shoseyov, O. (2016).– 76–88.
2. Klemm G. Reviews nanocelluloses: a new family of nature-based materials. Klemm G. D., Kramer F., Moritz S., Lindstro M. T., Ankerfors M., Gray D., Dorris A. 2011.– pp. 5439–5459.
3. Thiemann S. Cellulose- based ionogels for paper electronics, / Thiemann S., Sachnov S. J., Pettersson F.,//Advanced Functional Materials, vol. 24, no. 5, 2014.– pp. 625–634.
4. Режим доступу до ресурсу. URL: <http://www.nanotaiga.ru/tekhnologiya.html>
Применение наноцеллюлозы. Нанотайга :
5. Barbash V. A. Preparation and Properties of Nanocellulose from Organosolv Straw Pulp./ Barbash V. A., Yaschenko O. V., Shniruk O. M.// Nanoscale Research Letters. 2017.– № 12. P. 241.
6. Ioelovich M. Peculiarities of cellulose nanoparticles. / Ioelovich M. – TAPPI. 2014.– С. 45–52
7. Будаева В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии. / Будаева В. В., Митрофанов Р. Ю., Золотухин В. Н., Сакович Г. В.// Вестник Казанского технологического университета. 2011.– С. 205-211.
8. Режим доступу до сайту : URL:
http://www.pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9611_047.pdf
Целлюлоза и ее производные
9. Петров В. Получение наноцеллюлозы и физико-механические характеристики пленок на её основе / Петров В. А., Гибадуллин М. Р., Аверьянова Н. В., Мезиков В. К. // Вестник Казанского технологического университета. 2011.– №14 .С. 87
10. Васильева Н. Г. Нанотехнологии в текстильной промышленности / Васильева Н. Г. // Вестник Казанского технологического университета, no. 8, 2011.–

11. A. Penttilä. Filler- nanocellulose substrate for printed electronics./ A. Penttilä, J. Sievänen, K. Torvinen, K. Ojanperä, J. Ketoja // *Cellulose*, Volume 20, 2013.– Issue 3, pp. 1413–1424.
12. S. Agatea. Cellulose and nanocellulose-based flexible-hybrid printed electronics and conductive composites./ S. Agatea, M. Joycea, L. Luciaab, L. Pal.// *Carbohydrate Polymers*, Volume 198, 2018.– pp. 249–260.
13. Wang, Z. Surface Modified Nanocellulose Fibers Yield Conducting Polymer-Based Flexible Supercapacitors with Enhanced Capacitances./ Wang, Z., Carlsson, D. O., Tammela, P., Hua, K., Zhang, P., Nyholm, L., & Strømme, M. (2015)/.– *ACS Nano*, pp–9(7), 7563–7571.
14. Ko, Y. Flexible supercapacitor electrodes based on real metal-like cellulose papers./ Ko, Y., Kwon, M., Bae, W. K., Lee, B., Lee, S. W., & Cho, J. (2017).– // *Nature Communications*, 8(1) .pp. 249–260.
15. Istva'n Siro. Microfibrillted cellulose and new nanocomposite materials: review./ Istva'n Siro. 2010.– N17. P. 459-494.
16. Барбаш В.А. Хімія рослинних полімерів: навч. посіб. для студентів ВНЗ, які навчаються за напрямом підготовки. / Барбаш В.А., Дейкун І.М. // "Хімічна технологія". Київ: Каравела, 2018.– 440 с.
17. Chen, J. Cellulose acetate fibers prepared from different raw materials with rapid synthesis method. / Chen, J., Xu, J., Wang, K., Cao, X., & Sun, R. (2016).– 137, C. 685–692.
18. Oliveira. Production of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse fibers and pith. / Oliveira, F. B. de, Bras, J., Pimenta, M. T. B., Curvelo, A. A. da S., & Belgacem, M. N. (2016).– // *Industrial Crops and Products*, №93, C. 48–57.
19. Kuznetsov, Boris. Study and Application of Organosolv Lignins (Review) / Kuznetsov, Boris N.; Malyar, Yuriy N.; Kuznetsova, Svetlana A.; Grishechko, Lyudmila I. Isolation. // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*: 2016.– Vol. 9, Issue 4, pp. 454– 482.
20. T. Wolfe, M. Extrudable polymer composition and method of making

molded articles utilizing the same. /. Wolfe, M. Mitchell, J. Brandenburg // U.S. Patent Application 2016.- № 15/152, p–087.

21. А. Вураско. Технология получения целлюлозы из недревесного растительного сырья. / А. Вураско, А. Минакова, Б. Дрикер, В. Сиваков, А. Косачева. // Химия растительного сырья, № 2, 2010.– с. 165–168.

22. Барбаш В. А. Одержання волокнистих напівфабрикатів із стебел міскантуса. / Барбаш В. А., Микитюк Т. С., Меньків Р. В., Трембус І. В. // Східно-Європейський журнал передових технологій. 2013.– №6. с.52–56

23. Hunter, R.W. Non-wood Fiber and belong. Prospects for non-wood paper production in Asia Pacific. / Hunter, R.W. APPITA. 2010.– P. 56.

24. Brosse N. A fast-growing crop for biofuels and chemicals production Biofuels, Bioprod. Bioref. / Brosse N., Dufour A. Miscanthus: 2012.– P.10.

25. Гелетуша Г.Г. Перспективи вирощування та використання енергетичних культур в Україні. / Гелетуша Г.Г. // Аналітична записка БАУ. № 10. 2014.– 33 с.

26. Van der Weijde. The potential of C4 grasses for cellulosic biofuel production. / Van der Weijde, Alvim Kamei CL, Torres AF, Vermerris W, Dolstra O, Visser RG, Trindade LM. // Frontiers in Plant Science, 2013. P.107.

27. Cudjoe, E. Miscanthus Giganteus: A commercially viable sustainable source of cellulose nanocrystals. / Cudjoe, E., Hunsen, M., Xue, Z., Way, A. E., Barrios, E., Olson, R. A., ... Rowan, S. J. // Carbohydrate Polymers, 2017.– 155, PP.230–241.

28. М. Шаучук, В. Проблемы и achievements of plant material. / М. Шаучук, В. Безбородов, Я. Шисаку, М. Зилбергейт, С. Якубовский // Вестник полоцкого государственного университета. Серия b, промышленность. Прикладные науки. - 2017. – № 11. - с. 195–102.

29. Иванов С. Н. Технология бумаги: 3-е издание. / Иванов С. // Москва, 2006.– С.696.