

УДК 667.64:678.026

А.В. Букетов, А.В. Сапронова, О.В. Лещенко, О.С. Голотенко, А.О. Василенко

*Херсонська державна морська академія***ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ РІЗНИМ ВМІСТОМ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ ІЧ-СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛІЗУ**

*Методом ІЧ-спектрального аналізу досліджено процес структуроутворення композитних матеріалів із різним вмістом вуглецевих нанотрубок. Вміст нанодисперсного наповнювача змінювали у межах  $q = 0,010 \dots 0,050$  мас.ч. Встановлено зміну параметрів інтенсивності пропускання, напівширини і площі смуг поглинання, що характеризує різну кількість хімічних зв'язків у полімері. Показано, що за малого вмісту нанотрубок відбувається поліпшене структуроутворення, пов'язане із зміною кінетики шивання полімеру. При цьому додатково утворюються -СН-, -NH- групи і первинні аміногрупи -NH<sub>2</sub>, що забезпечує формування матеріалів із максимальним ступенем шивання.*

*Ключові слова:* нанотрубки, епоксидний композит, ІЧ-спектральний аналіз, площа смуг поглинання.

А.В. Букетов, А.В. Сапронова, А.В. Лещенко, О.С. Голотенко, А. Василенко

*Херсонская государственная морская академия***ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛЛОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА**

*Методом ИК-спектрального анализа исследован процесс структурообразования композитных материалов с различным содержанием углеродных нанотрубок. Содержание нанодисперсного наполнителя меняли в пределах  $q = 0,010 \dots 0,050$  мас.ч. Установлено изменение параметров интенсивности пропускания, полуширины и площади полос поглощения, характеризующие разное количество химических связей в полимере. Показано, что при малых концентрациях нанотрубок происходит улучшенное структурообразование, что связано с изменением кинетики шивания полимера. При этом дополнительно образуются -СН-, -NH- группы и первичные аминогруппы -NH<sub>2</sub>, что обеспечивает формирование материалов с максимальной степенью шивания.*

*Ключевые слова:* нанотрубки, эпоксидный композит, ИК-спектральный анализ, площадь полос поглощения.

A.V. Buketov, A.V. Saproнова, O.V. Leshchenko, O. Golotenko, A. Vasilenko

*Kherson State Maritime Academy***RESEARCH OF THE STRUCTURALIZATION PROCESS COMPOSITE MATERIALS WITH VARIOUS CONTENT OF CARBON NANOTRUBS BY IR-SPECTRA ANALYSIS**

*As the main component for the binder in the formation of epoxy composites, an epoxy oligomer of the mark ED-20 has been selected, which is characterized by high adhesion and cohesive strength, slight shrinkage and technological efficiency when applied on the longitudinal surfaces of the complex profile. For crosslinking of epoxy compositions, polyethylenepolyamine PEPA has been used, which allows to assert materials at room temperatures. The process of structuring of composite materials with different content of carbon nanotubes is investigated by the method of IR-spectral analysis. The content of the nanodispersed filler was changed within the range of  $q = 0,010$  to  $0,050$  parts by weight. A change in the parameters of the transmittance intensity, half width and area of absorption bands, which characterizes different amounts of chemical bonds in the polymer, is established. It is shown that at low concentrations of nanotubes an improved structure formation is associated with a change in the kinetics of crosslinking the polymer. In addition, -СН-, -NH-groups and primary amino groups -NH<sub>2</sub> are formed additionally, which ensures the formation of materials with a maximum degree of stitching.*

*Key words:* nanotubes, epoxy composite, IR-spectral analysis, area of absorption bands.

**Постановка проблеми.** На сьогодні опубліковано значну кількість наукових праць, присвячених розробленню і дослідженню полімерів, які характеризуються підвищеними експлуатаційними характеристиками [1-5]. При цьому показано, що введення у зв'язувач добавок різної фізико-хімічної природи і дисперсності, дозволяє отримувати матеріали із широким спектром поліпшених властивостей. Водночас значущим є дослідження структури наповнених полімерних систем, що дозволяє проаналізувати особливості перебігу фізико-хімічних процесів шивання композитних матеріалів. Це дозволяє визначити оптимальний вміст добавок при формуванні нових полімерних матеріалів і захисних покриттів на їх основі [1-6].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Одним із ефективних сучасних методів дослідження структури полімерів є ІЧ-спектральний аналіз. В інфрачервоній спектроскопії найбільш широкого поширення набуло дослідження ІЧ-спектрів поглинання, які виникають у результаті поглинання ІЧ-випромінювання при проходженні через речовину. Це поглинання носить селективний характер і відбувається на тих частотах, які збігаються з деякими власними

частотами коливань атомів у молекулах речовини або із частотами обертання молекул [8-11]. Отже, дослідження процесу формування нанокомпозитів із використанням сучасних методів дослідження (ІЧ-спектральний аналіз), дозволить розширити спектр використання нових матеріалів у різних умовах експлуатації.

**Мета роботи** – встановити закономірності перебігу фізико-хімічних процесів при структуроутворенні епоксидних нанокомпозитів.

**Методика дослідження.** Основним компонентом для зв'язувача при формуванні КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), який характеризується комплексом покращених властивостей порівняно з іншими відомими реактопластами, а саме: високою міцністю адгезійних з'єднань до металеві основи, можливістю затвердження при низьких температурах, малою усадкою та ін.

Для зшивання епоксидних композицій використовували твердник поліетиленполіамін (ПЕПА) (ТУ 6-05-241-202-78), який дозволяє зшивати матеріали при кімнатних температурах.

Як наповнювач для експериментальних досліджень використано вуглецеві нанотрубки (ВНТ) з дисперсністю 5 нм. Вміст наповнювача змінювали в межах  $q = 0,010 \dots 0,100$  мас.ч.

Аналіз ІЧ-спектрів проводили за законом Ламберта-Бера, враховуючи при цьому значення інтенсивності пропускання ( $T, \%$ ) і напівширини ( $b$ ), площі ( $S$ ) смуг поглинання на спектрах матеріалів. Розшифровували ІЧ-спектри за методиками [5-8]. ІЧ-спектри реєстрували на спектрофотометрі марки «IRAffinity-1» (Японія) у ділянці хвильових чисел  $\nu = 400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$  однопроменевим методом у відбитому світлі. Розгортку спектру за хвильовими числами  $\lambda^{-1} = \nu$  здійснювали на діаграмі в межах 225 мм у діапазоні вибраних чисел. Хвильові числа, інтенсивність пропускання, напівширину і площу смуги поглинання визначали за допомогою комп'ютерної програми IRsolution. Похибка при визначенні хвильового числа –  $\nu = \pm 0,01 \text{ см}^{-1}$ , а при визначенні точності розташування піку –  $\nu = \pm 0,125 \text{ см}^{-1}$ . Фотометрична точність становила  $\pm 0,2 \%$  при програмному управлінні щільною і тривалістю інтегрування –  $t = 10$  с. Крок інтегрування –  $\Delta\lambda = 4 \text{ см}^{-1}$ . Проводили ІЧ-спектральний аналіз нанокомпозитів із різним вмістом часток. Матеріал попередньо подрібнювали, висушували при температурі  $T = 373 \pm 2 \text{ К}$  впродовж часу  $t = 20$  хв, перемішували у агатовій ступці з порошком КВг, а далі на гідравлічному пресі із навантаженням  $\sigma = 20 \text{ МПа}$  формували зразки за співвідношення: досліджуваній матеріал – 1 мг, КВг – 300 мг.

**Експериментальні результати.** ІЧ-спектральний аналіз композитних матеріалів (КМ) наповнених частками вуглецевих нанотрубок (ВНТ) дозволив встановити зміну наступних параметрів: інтенсивності пропускання ( $T, \%$ ), напівширини ( $b, \text{см}^{-1}$ ) і площі ( $S, \%$ ) смуг поглинання, що характеризує різну кількість хімічних зв'язків у полімері. Очевидно, це пов'язано із особливостями хімічної взаємодії активних центрів наночасток із макромолекулами і сегментами епоксидного олігомеру. Тому, проводили дослідження параметрів  $T(\%), b(\text{см}^{-1}), S(\%)$  при різному вмісті ВНТ у композитному матеріалі ( $q = 0,010 \dots 0,100$  мас.ч.)<sup>3</sup>

Аналіз ІЧ-спектрів (рис. 1, табл. 1) дозволив виявити зміщення смуги поглинання при  $\nu = 732,35 \text{ см}^{-1}$  у бік менших хвильових чисел (відносно епоксидної матриці) на  $\Delta\nu = 3,86 \text{ см}^{-1}$  за вмісту  $q = 0,010$  мас.ч. і  $q = 0,025$  мас.ч. ВНТ. При цьому максимальне значення інтенсивності пропускання ( $T = 34,3\%$ ), напівширини ( $b = 14,7 \text{ см}^{-1}$ ) і площі ( $S = 17,5\%$ ) смуг поглинання при  $\nu = 732,35 \text{ см}^{-1}$  характерне для епоксидного композиту із вмістом  $q = 0,010$  мас.ч. ВНТ. Додатково встановлено зміщення смуг поглинання при  $\nu = 767,67 \text{ см}^{-1}$  у бік більших хвильових чисел на  $\Delta\nu = 3,86 \text{ см}^{-1}$  КМ за всіх концентрацій ВНТ. Очевидно це свідчить про взаємодію зв'язувача із зв'язками С-Н нанодобавки та надмолекулярну організацію структури полімеру. Збільшення відносної площі піку (рис. 1, спектр 2) до  $S = 60,4\%$  при  $\nu = 837,11 \text{ см}^{-1}$  свідчить про активацію аміногруп зв'язувача до міжфазової фізико-хімічної взаємодії, при цьому зростає ступінь зшивання композитного матеріалу.

Додатково встановлено, що в спектрах КМ із вмістом ВНТ у кількості  $q = 0,010 \dots 0,050$  мас.ч. підвищується інтенсивність смуг поглинання і відповідно параметрів  $b, S$  при хвильових числах  $\nu = 1261,45 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu = 1516,05 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu = 1612,49 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu = 1747,51 \dots 2063,83 \text{ см}^{-1}$  (табл. 1).

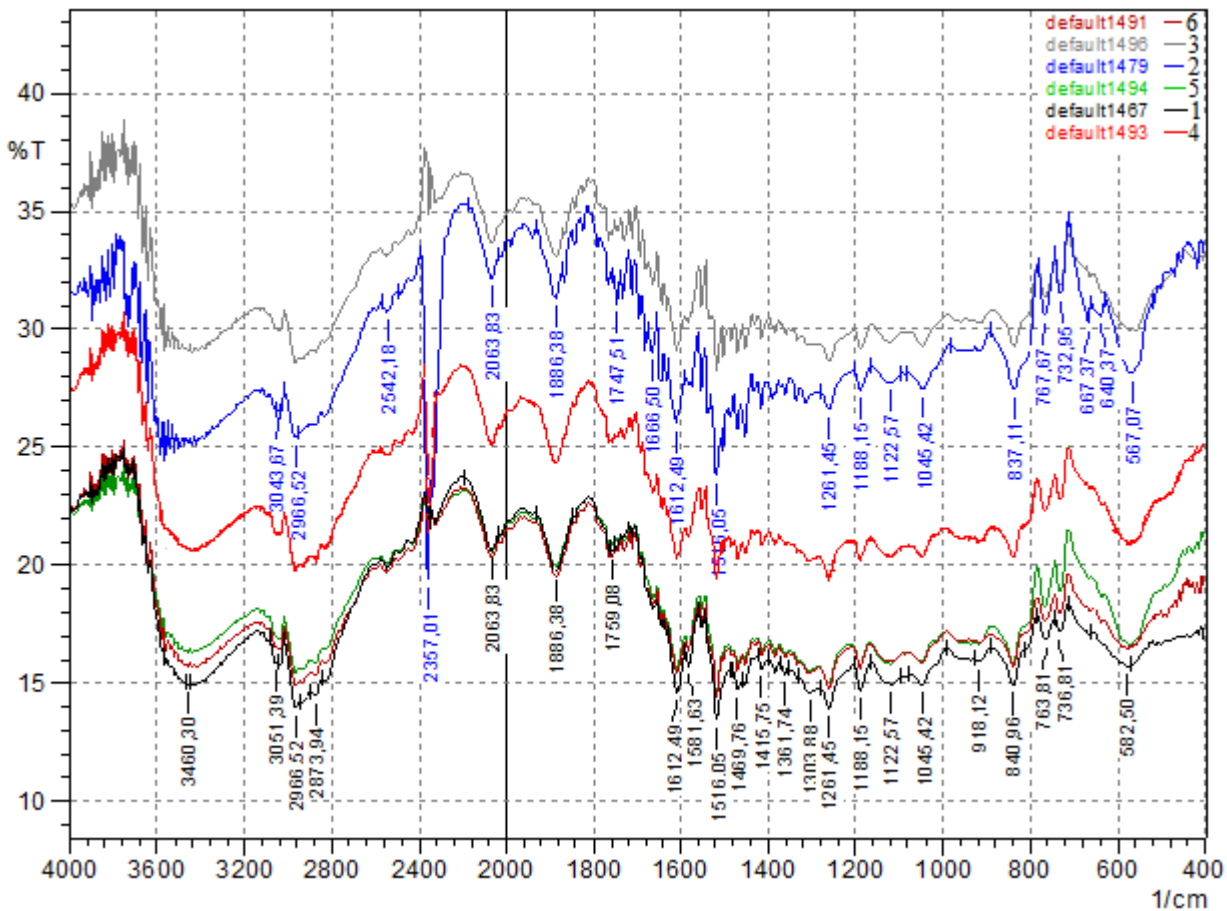


Рис. 1. ІЧ спектральний аналіз КМ із різним вмістом ВНТ, мас.ч.: 1 – епоксидна матриця; 2 – 0,010; 3 – 0,025; 4 – 0,050; 5 – 0,075; 6 – 0,100

Зміна параметрів  $T$ ,  $b$ ,  $S$  свідчить про те, що відбувається перерозподіл значної кількості зв'язків у граничному шарі, а також зшивання зв'язків C-O, C=O, C-OH наповнювача із епоксидними і гідроксильними групами епоксидного зв'язувача.

Зменшення параметрів  $T$ ,  $b$ ,  $S$  у діапазоні хвильових чисел  $\nu = 732,35 \dots 2063,83 \text{ см}^{-1}$  свідчить про незначний вплив нанотрубок за вмісту  $q = 0,075 \dots 1,000$  мас.ч. на надмолекулярну організацію структури полімеру. Очевидно, що вуглецеві нанотрубки схильні до агрегації, яка в більшій мірі проявляється за високих концентрацій. При цьому дія вказаних наповнювачів на внутрішньо- та міжмолекулярну будову виявляється незначною, що узгоджується із результатами досліджень [5-8, 9-14]. Лише за незначного вмісту нанотрубок ( $q = 0,010 \dots 0,050$  мас.ч.) відбувається поліпшене структуроутворення, пов'язане із зміною кінетики зшивання полімеру. При цьому додатково утворюються -CH-, -NH- групи і первинні аміногрупи -NH<sub>2</sub>, про що свідчить поява смуг поглинання при  $\nu = 640,37 \text{ см}^{-1}$  і  $\nu = 667,37 \text{ см}^{-1}$ . Додатково встановлено, що в процесі структуроутворення КМ приймають участь групи -C≡N-, поза як спостерігали утворення смуги поглинання  $\nu = 2357,01 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, спектр 2 і спектр 4) сильної інтенсивності. Наявність групових частот викликано тим, що в такому коливанні найбільшу участь приймає активована група молекул, при цьому змінюються довжини усіх зв'язків і величини кутів між ними.

Поява на ІЧ-спектрах КМ смуги поглинання при хвильовому числі  $\nu = 2970,38 \text{ см}^{-1}$ , та зміщення її у бік більших хвильових чисел на  $\Delta\nu = 3,86 \text{ см}^{-1}$  свідчить, що в реакціях полімеризації не повністю беруть участь групи -CH- і метиленового радикалу -CH<sub>2</sub>- за вмісту  $q = 0,075 \dots 0,100$  мас.ч.

Особливу увагу необхідно звернути на смуги поглинання у області хвильових чисел  $\nu = 2873,84 \dots 3498,87 \text{ см}^{-1}$ . Їхнє зміщення, а також збільшення характеристик параметрів  $T$ ,  $b$ ,  $S$  у свідчить про активацію перебігу фізико-хімічних процесів зшивання КМ. Відомо [7, 8], що процес формування епоксидних КМ супроводжується руйнуванням і водночас активацією епоксидних, зростанням кількості гідроксильних, а також утворенням у вихідному олігомері незначної кількості карбонільних груп. При подальшому зшиванні це приводить до збільшення густини просторової сітки полімеру.

Таблиця 1

## Характеристичні смуги поглинання і параметри їх інтенсивності згідно ІЧ-спектрального аналізу

Характеристики смуги		Вміст ВНТ, $q$ , мас.ч.																	
		Матриця			0,010			0,025			0,050			0,075			0,100		
Група	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$T$ , %	$b$ , $\text{см}^{-1}$	$S$ , %	$T$ , %	$b$ , $\text{см}^{-1}$	$S$ , %	$T$ , %	$b$ , $\text{см}^{-1}$	$S$ , %	$T$ , %	$b$ , $\text{см}^{-1}$	$S$ , %	$T$ , %	$b$ , $\text{см}^{-1}$	$S$ , %	$T$ , %	$b$ , $\text{см}^{-1}$	$S$ , %
-CH <sub>2</sub> -група, пара бензол	567,07	26,3	47,82	43,8	30,1	60,2	61,2	29,1	59,7	58,4	28,1	59,2	57,3	28,2	60,0	58,1	28,2	59,3	57,7
-NH-, -CH- маятникові коливання, первинні аміни: -NH <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	732,95	-	-	-	34,3	14,7	17,5	34,3	14,7	17,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-NH-, -CH- маятникові коливання, первинні аміни: -NH <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	736,81	31,4	11,8	15,0	-	-	-	-	-	-	31,4	11,8	15,0	31,4	11,8	15,0	30,3	10,7	13,9
-NH-, -CH- маятникові коливання, первинні аміни: - NH <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	763,81	29,6	21,9	17,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-NH-, -CH- маятникові коливання, первинні аміни: -NH <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	767,67	-	-	-	33,7	26,4	21,7	33,7	26,4	21,7	30,5	23,7	19,3	30,5	23,7	19,3	30,5	23,7	19,3
-NH-, -CH- маятникові коливання, -C-C- валентні коливання, первинні аміни: CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> , CH- NH <sub>2</sub> , епоксидикл,	837,11	-	-	-	31,4	64,6	60,4	27,9	62,7	58,3	27,4	62,1	57,9	27,4	62,1	57,9	27,4	62,1	57,9

-NH-, -CH- маятникові коливання, -C-C- валентні коливання, первинні аміни: CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> , CH- NH <sub>2</sub> , епоксидикл,	840,96	27,4	62,1	57,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-OH- деформаційні коливання, -C-N-, -C-O- валентні коливання, епоксидикл, первинні аміни: -NH <sub>2</sub>	1261,45	26,0	20,7	43,2	26,2	20,9	43,8	26,2	20,9	43,8	26,0	20,7	43,2	26,0	20,7	43,2	26,0	20,7	43,2
-NH- деформаційні коливання, вторинні аміни: - HN-R, CH-NH-CH, CH <sub>2</sub> -HN-CH <sub>2</sub>	1516,05	21,3	16,9	12,6	25,6	18,6	16,3	24,9	18,0	15,8	23,8	17,5	13,8	23,8	17,5	13,8	23,8	17,5	13,8
Валентні коливання атомів вуглецю C=C, -NH <sub>2</sub> первинні аміни: -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> аміди: -CO-NH <sub>2</sub>	1612,49	23,5	13,2	20,1	23,5	13,2	20,1	23,5	13,2	20,1	25,9	14,8	21,9	23,5	13,2	20,1	23,5	13,2	20,1
Карбонільна група C=O	1747,51	-	-	-	32,0	8,8	10,2	30,7	7,9	9,5	31,0	8,0	9,6	31,0	8,0	9,6	31,0	8,0	9,6
Карбонільна група C=O	1759,08	31,0	8,0	9,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Валентні	1886,38	31,3	53,1	30,0	32,3	54,4	32,4	32,3	54,4	32,4	31,3	53,1	30,0	31,3	53,1	30,0	31,3	53,1	30,0

коливання епоксидної групи																			
-C≡N- валентні коливання, алкінна група: -C≡C-H	2063,83	32,0	78,9	67,7	32,7	79,1	68,3	32,7	79,0	68,0	32,0	78,9	67,7	32,0	78,9	67,7	32,0	78,9	67,7
-C≡N- валентні коливання	2357,01	-	-	-	23,4	53,6	30,1	-	-	-	19,5	49,7	26,9	-	-	-	-	-	-
-CH- валентні коливання, метиловий радикал CH <sub>3</sub> -C, метилен -CH <sub>2</sub> -	2966,52	25,2	59,7	35,9	25,2	59,7	35,9	25,2	59,7	35,9	25,2	59,7	35,9	-	-	-	-	-	-
-CH- валентні коливання, метиловий радикал CH <sub>3</sub> -C, метилен -CH <sub>2</sub> -	2970,38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25,2	59,7	35,9	25,2	59,7	35,9
-OH, -NH- валентні коливання	3460,30	24,8	371,1	73,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	24,8	371,1	73,8	24,8	371,1	73,8
-OH, -NH- валентні коливання	3498,87	-	-	-	26,3	391,8	88,8	24,8	371,1	73,8	84,3	381,4	81,2	-	-	-	-	-	-

Очевидно, цим пояснюється максимальне зростання параметрів  $T$ ,  $b$ ,  $S$  у області хвильових чисел  $\nu = 2873,84 \dots 3498,87 \text{ см}^{-1}$  для КМ із частками ВНТ за вмісту  $q = 0,010 \text{ мас.ч.}$  і  $q = 0,050 \text{ мас.ч.}$  (табл. 1.).

**Висновок.** Аналіз ІЧ-спектрів композитних матеріалів, наповнених вуглецевими нанотрубками, дозволив встановити, що при введенні добавки в межах  $q = 0,010 \dots 0,050 \text{ мас.ч.}$  змінюється надмолекулярна організація структури полімеру, що зумовлює активацію і наступну взаємодію макромолекул з активними центрами на поверхні часток з утворенням нових хімічних зв'язків. Це забезпечує формування матеріалу із максимальним ступенем зшивання, а, отже, і стабільними значеннями фізико-механічних властивостей у процесі експлуатації нових матеріалів.

## Література

1. Buketov. A. V. Mechanical Characteristics of Epoxy Nanocomposite Coatings with Ultradisperse Diamond Particles / A. V. Buketov, N. A. Dolgov, A. A. Sapronov, V. D. Nigalatii, N. V. Babich // *Strength of Materials*. – Vol. 49, No 3. – 2017. – P.473-480.
2. Buketov A. Enhancing performance characteristics of equipment of sea and river transport by using epoxy composites / A. Buketov, P. Maruschak, O. Sapronov, D. Zinchenko, V. Yatsyuk, S. Panin // *Transport – 2016*. – Vol. – 31(3). – P. 333-342.
3. Smirnov Yu.N. Formation of strength properties of model glue joints based on epoxy-amine binders operating by the polymerization mechanism Yu.N.Smirnov, B.A.Komarov, T.E.Shatskaya, V.I.Natrusov *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2003. – Т.76. – №12. – 2013 – P.2009.
4. Hoheisel T.N. Nanostructured carbonaceous materials from molecular precursors / T.N. Hoheisel, S. Schrettl, R. Szilluweit et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. –49, № 37. – P. 6496-6515.
5. Sapronov O. O. Features of structural processes in epoxy composites filled with silver carbonate on increase in temperature / O. O. Sapronov, A. V. Buketov, D. O. Zinchenko, V. M. Yatsyuk // *Composites: Mechanics, Computations, Applications. An International Journal* – 2017. – Vol. – 8(1) . – P. 47-65.
6. Buketov A. Investigation of thermophysical properties of epoxy Nanocomposites // A.Buketov, P.Maruschak, O.Sapronov, M.Brailo, O.Leshchenko, L.Bencheikh, A.Menou. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2016. – Vol. – 628. – P. 167-179.
7. Казицына Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии: учеб. пособие [для вузов] / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – М.: Высш. школа, 1971. – 264 с.
8. Рабек Я.Р. Экспериментальные методы в химии полимеров: пер. с англ. под ред. В.В. Коршака. – М.: Мир, 1983. – Ч.1. – 384с.
9. Сапронов О.О. Дослідження адгезійних і фізико-механічних властивостей епоксикомпозитів, наповнених нанотрубками / О.О. Сапронов, О.С. Рожков, О.В. Лещенко, О.С. Голотенко // *Науковий вісник ХДМА*, 2014. – №2(11). – С. 197-202.
10. Kearns I.K. Polypropylene fibers reinforced with carbon nanotubes / I.K. Kearns, R.L. Shambaugh // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. – V. 86. – p. 2079-2084.
11. Andrews R. Nanotube composite carbon fibers / R. Andrews, D. Iacques, A.M. Rao, T.Rantell, F. Derbyshire. Y. Chen, I. Chen, R.C. Haddon // *Appl. Phys. Lett.* 1999. – V. 75. – p. 1329-1331.
12. Низина Т.А. Оптимизация свойств эпоксидных композитов, модифицированных наночастицами / Т.А.Низина, П.А.Кисляков // *Строительные материалы*. – 2009. –№ 9. – С.78-80.
13. Низина Т.А. Экспериментальные исследования упруго-прочностных характеристик эпоксидных композитов, модифицированных наночастицами / Т.А.Низина, П.А.Кисляков, Н.М.Кузнецов // *Строительство, архитектура, дизайн*. – 2009. – Вып. 1 (5). – С. 23-32.
14. Brooker R.D. The morphology and fracture properties of thermoplastic-toughened epoxy polymers / R.D.Brooker, A.J.Kinloch, A.C. Taylor // *Journal of Adhesion*. 2010.V.86. P. 726-741.

Стаття надійшла до редакції 17.11.2017