
2. АНАЛІЗ ЕФЕКТИВНИХ ПАТЕНТОЗАХИЩЕНИХ ЗАСОБІВ ОДЕРЖАННЯ НАНОМОДИФІКОВАНИХ РЕАКТОПЛАСТИЧНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ (ОГЛЯД)

У зв'язку з інтенсифікацією фундаментальних і прикладних досліджень, пов'язаних із застосуванням ВНТ у полімерному матеріалознавстві, представляє актуальність аналіз деяких ефективних технічних засобів, призначених для одержання реактопластичних НМПКМ, в тому числі з використанням УЗ, які забезпечують підвищення міцності і ресурсу конструкцій, виготовлених на їх основі [1–13].

При цьому аналізовані технічні засоби були умовно на розбиті на такі підрозділи: ефективні способи диспергування наночастинок у рідких полімерних середовищах, методи приготування наносуспензій для виготовлення полімерних нанокомпозитів, способи одержання наномодифікованих епоксидних композицій і препрегів на їх основі, УЗ-пристрій, а також способи і пристрої для приготування сумішей на основі рідких полімерних середовищ при введенні в них пластифікаторів і наноприсадок.

2.1. Ефективні способи диспергування наночастинок у рідких полімерних середовищах

Перший аналізований патент на винахід RU №2508963 «Способ диспергування нанорозмерного порошка диоксида кремния ультразвуком» [1] відноситься до методів диспергування нанорозмірного порошку, наприклад, у вигляді діоксиду кремнію марки «Таркос» різновиду Т05В 06 у рідкому середовищі (середній розмір частинок порошку Таркос становить 53 нм). Нанорозмірний порошок діоксиду кремнію марки «Таркос» одержують на базі Інституту технічної та прикладної механіки ім. С.А.Христіановича та Інституту ядерної фізики Сибірського відділення РАН (РФ). Цей порошок використовується, зокрема, в якості функціональної добавки до фарби.

Після змочування порошку рідиною процес деагломерації і диспергування здійснюється за допомогою енергії УЗ-коливаль (УЗК), переданих від диспергатора, що створює режим розвиненої акустичної кавітації в оброблюваному рідкому середовищі на резонансній частоті ≈ 23 кГц. Потужність УЗ установки становить 630 Вт, а час озвучування ≈ 3 хв.

Для інтенсифікації процесу диспергування наночастинок у рідкому середовищі був використаний УЗ-диспергатор, що працює в режимі ефекту акустичної кавітації, яка виникає при поширенні УЗ в середовищі. УЗ установка марки ИЛ 100/6 (виробництва ТОВ «Ультразвукова техніка – Інлаб» м. Санкт-Петербург, РФ, <http://utinlab.ru>) призначена для дослідження впливу УЗ на рідкі середовища в кавітаційному і докавітаційному режимі. Акустична кавітація являє собою потужний засіб перетворення енергії звукової хвилі низької щільності у високу щільність енергії, пов'язану з пульсаціями і лопанням

кавітаційних бульбашок.

Установка складається з УЗ-генератора марки ИЛ 10-0,63, магнітострикційного перетворювача, а також змінних резонансних хвилеводів різної форми. Так, зокрема, у випадку диспергування наночастинок діоксиду кремнію був використаний циліндричний хвилевід.

Процес диспергування наночастинок у рідких полімерних середовищах протікає так. У ємність заливається (полімерна) рідина. Після цього підбирається резонансна частота УЗК для даної рідини. Далі в рідину додається нанопорошок у вигляді діоксиду кремнію (SiO_2) марки Таркос різновиду Т05В 06 у необхідній кількості, виходячи з технологічних вимог, в тому числі можливості подальшої переробки одержуваної суміші (що лімітується її динамічною в'язкістю). Далі акустичний хвилевід повністю занурюється в рідину і проводиться процес диспергування наночастинок у рідині на резонансній частоті ≈ 23 кГц протягом ≈ 3 хв.

В результаті диспергування утворюється стійкий до розшарування стан суміші рідини з модифікатором – нанопорошком у вигляді SiO_2 . Наприклад, з водним середовищем утворюється непрозора рідина («склад»), в якій відсутні видимі тверді частинки. При цьому одержувану рідину не можна назвати «розчином», так як SiO_2 у воді не розчиняється. Проте поняття «суспензія» також не зовсім до неї підходить, так як рівномірно розподілені частинки SiO_2 у рідині мають нанорозмірну величину.

Таким чином, виходить високоякісний «склад» нанопорошку у вигляді SiO_2 , рівномірно розподіленого в рідині за допомогою режиму низькочастотної кавітації. Встановлено параметри процесу диспергування – час впливу і резонансна частота УЗК. Авторами винаходу [1] стверджується, що при цьому інші способи змішування не досягають потрібної якості продукту за вказаний в пропонованому способі час (3 хв).

Спектр застосування винаходу «Спосіб диспергирования наночастиц в эпоксидной смоле» за патентом RU № 2500706 [2], який також відноситься до області нанотехнології, є більш широким, так як він може бути використаний в різних галузях машинобудування, транспорту, будівництва, енергетики та ін. для підвищення міцності і ресурсу конструкцій з металевих, композиційних полімерних і металополімерних матеріалів, для клейових і клеємеханічних з'єднань різних елементів конструкцій, а також для композицій, зміцнюючих зони концентрації напружень (у вигляді отворів, вирізів, галтелей, перепадів товщини) в конструкціях, для «заліковування» дефектів, мікротріщин та інших пошкоджень, що виникають при виготовленні і в процесі експлуатації конструкцій, для усунення та герметизації зазорів в отворах і стиках болтових і заклепкових з'єднань тощо.

Відомо, що досягнення підвищення міцності і ресурсу клейових з'єднань та інших елементів конструкцій з концентраторами напружень можливе лише при високоякісному диспергуванні наночастинок у суміші з рідким олігомером, наприклад, епоксидним, яке обумовлюється рівномірним (гомогенним) розподілом наночастинок в епоксидному олігомері (ЕО), а також мінімальним пошкодженням наночастинок і структури молекул ЕО.

Труднощі забезпечення рівномірності розподілу наночастинок в ЕО пов'язані зі схильністю наночастинок до взаємного тяжіння, що призводить до їх злипання і агрегування. Тому способи та режими диспергування, а також методи контролю якості диспергування наночастинок в ЕО мають вирішальне значення для ефективного застосування наномодифікованих епоксидних клейових композицій.

Використання винаходу [2] засноване на аналізі відомих способів [3–7]. Так, згідно способу [3] диспергування наночастинок в олігомері з використанням механічних або УЗК, рідку суміш нагрівають перед диспергуванням або під час диспергування, а після диспергування охолоджують. Недоліками способу [3] є відсутність охолодження рідкої суміші наночастинок з олігомером під час диспергування, внаслідок чого неконтрольований нагрів суміші під час диспергування може призводити до зміни структури (аж до розриву) молекул олігомеру. Це в остаточному підсумку призводить до зменшення міцності наномодифікованого клейового з'єднання.

Відомий також спосіб диспергування наночастинок в ЕО [4, с. 161–167, с. 297–298], в якому наночастинок попередньо диспергують в розчиннику з застосуванням УЗК, одержану дисперсію змішують з ЕО, а потім з одержаної суміші випаровують розчинник. Стверджується, що спосіб [4] дозволяє отримати при диспергуванні рівномірний розподіл наночастинок в ЕО.

Проте і у способу [4] є недоліки: 1) важко забезпечити повне видалення розчинника з його суміші з ЕО та наночастинками, тому деяка кількість розчинника все ж залишається і згодом сприяє утворенню пористого клейового шва, що зменшує міцність і герметичність наномодифікованого клейового з'єднання; 2) операція попереднього диспергування наночастинок в розчиннику і операція видалення розчинника ускладнюють і здорожчують спосіб.

Відомий спосіб диспергування наночастинок в ЕО [5], в якому наночастинок попередньо змішують з розчинником у вигляді етанолу, піддають одержану суміш УЗК протягом 2 год., озвучену суміш змішують з ЕО та твердником, а потім з одержаної суміші видаляють етанол шляхом вакуумування.

В іншому відомому способі [6] наночастинок попередньо змішують з розчинником (ацетоном), піддають суміш протягом (20 – 40) хв впливу УЗК, змішують суміш із твердником і ПАР, піддають одержану суміш впливу УЗК протягом (20 – 40) хв, видаляють ацетон вакуумуванням і змішують з ЕО для завершення процесу твердіння.

Незважаючи на те, що способи [5] і [6] дозволяють отримувати при диспергуванні рівномірний розподіл наночастинок в ЕО, у них також є недоліки, які полягають в тому, що операція попереднього диспергування наночастинок в етанолі і операція видалення розчинника (етанолу, ацетону) вакуумуванням ускладнюють і здорожчують ці способи. Крім цього, спосіб [6] характеризується тривалим кумулятивним часом УЗ-обробки.

У ще одному способі [7] диспергування наночастинок в рідкому ЕО наночастинок у вигляді ВНТ змішують з ЕО і піддають суміш УЗК протягом

5 год. Стверджується, що цей спосіб також дозволяє отримати при диспергуванні рівномірний розподіл наночастинок в ЕО.

Зазначається, що у способі [7] є такі недоліки:

1) Велика тривалість процесу диспергування і відсутність контролю температури диспергованої суміші. Відповідно до проведених експериментів і нановимірів [4, с.140], при великій тривалості диспергування може значно (більш ніж у 1000 разів) зменшуватися довжина ВНТ, що може призводити до одночасного зменшення як когезійної, так і адгезійної міцності клейового з'єднання, виготовленого із застосуванням одержаної при диспергуванні наноепоксидної дисперсії. Це може відбуватися тому, що наявність укорочених нанотрубок на молекулярному рівні знижує деформацію клейової композиції, а також міцність зчеплення на кордоні поверхонь, що склеюються, з клейовою композицією, яка містить наноепоксидну дисперсію з укороченими нанотрубками.

2) Відсутній контроль адгезійної складової міцності клейового з'єднання шляхом випробувань на міцність при зсуві зразка, виготовленого із застосуванням одержаної при диспергуванні наноепоксидної дисперсії.

На відміну від вищевказаних способів [3–7], у способі [2] впливають на суміш наночастинок з рідким ЕО декількома короткими імпульсами УЗК загальною тривалістю, що не перевищує 100 с, або впливають на суміш одним імпульсом такої ж тривалості (100 с) з вимірюванням температури і охолодженням суміші в процесі впливу, а після закінчення диспергування здійснюють контроль його якості.

Авторами винаходу [2] стверджується, що технічний результат у вигляді контролю параметрів впливу та зміцнення, що досягається, забезпечується тим, що контролюють температуру суміші, при якій вплив УЗК призводить до зменшення міцності при зсуві клейового з'єднання на основі клею, виготовленого із застосуванням одержаної при диспергуванні наноепоксидної дисперсії.

При цьому констатується, що одним з методів контролю якості, що найбільш повно відображають якість диспергування, є випробування на міцність при зсуві зразка клейового з'єднання на основі клею, виготовленого із застосуванням одержаної при диспергуванні наноепоксидної дисперсії. У цих випробуваннях автоматично, на відміну від способів [6, 7], контролюється дві складові міцності клейового шару – когезійна складова (що відображає міцність наномодифікованого клейового шару) і адгезійна складова (що відображає міцність зчеплення наномодифікованого клейового шару з поверхнями склеюваних елементів конструкції). У зв'язку з цим автори винаходу [2] припускають, що контроль якості диспергування наночастинок у суміші їх з ЕО тільки за когезійною міцністю матеріалу, виготовленого із застосуванням одержаної при диспергуванні наноепоксидної дисперсії, є недостатнім.

Крім того, для контролю якості диспергування наночастинок у суміші з ЕО випробовують на міцність при зсуві контрольний зразок клейового з'єднання на основі клею, виготовленого із застосуванням одержаної при диспергуванні наноепоксидної дисперсії. Після цього порівнюють отримане

значення міцності з отриманою на стадії відпрацювання запропонованого способу диспергування максимальною міцністю при зсуві зразка клейового з'єднання, виготовленого на основі клею із застосуванням одержаної на вказаній стадії наноепоксидної дисперсії.

При практичній реалізації способу [2] здійснювали диспергування наночастинок у вигляді вуглецевого наноматеріалу «Тауніт» в ЕО марки ЕД-20 із застосуванням декількох коротких імпульсів УЗК загальною тривалістю, що не перевищує 100 с. Далі після впливу кожного імпульсу УЗК охолоджували суміш до кімнатної температури, виготовляли зразки клейових з'єднань на основі клею, виготовленого із застосуванням одержаної при диспергуванні наноепоксидної дисперсії, і випробовували їх на міцність при зсуві. Форма і розміри зразків і методика випробувань зразків відповідали ГОСТ 14759.

Так, із застосуванням наноепоксидної дисперсії, одержаної при впливі в процесі диспергування на суміш наночастинок з ЕО трьох імпульсів УЗК загальною тривалістю до 100 с, і з подальшим охолодженням суміші після кожного імпульсу до кімнатної температури, і при впливі при диспергуванні на суміш наночастинок з ЕО одного імпульсу УЗК тривалістю до 100 с без охолодження до кімнатної температури, були виготовлені і випробувані зразки клейових з'єднань зі сплаву Д16АТ і зі склопластику з титановим сплавом ВТ-6.

Результати випробувань показали, що межа міцності при зсуві зразків клейового з'єднання на основі клею, виготовленого із застосуванням одержаної при диспергуванні наноепоксидної дисперсії, у другому випадку зменшується ~ на 8% при збільшенні (внаслідок розігріву) температури суміші наночастинок з ЕО в кінці диспергування ~ в 1,5 рази порівняно з кінцевою температурою суміші наприкінці впливу короткочасних імпульсів для першого випадку диспергування.

Авторами винаходу [2] робиться припущення, що однією з причин такого зменшення міцності є можливий початок деструкції ЕО, викликаний підвищеною температурою при одночасному впливі УЗК на олігомер. Грунтуючись на даних проведених досліджень, припустили, що для того, щоб температура при виготовленні наноепоксидної дисперсії не призводила до зменшення межі міцності при зсуві зразків клейового з'єднання на основі клею, виготовленого із застосуванням одержаної при диспергуванні наноепоксидної дисперсії, необхідно охолоджувати озвучувану суміш до кімнатної температури після впливу кожного з кількох коротких імпульсів УЗК із загальною тривалістю, що не перевищує 100 с.

Або, при впливі одного імпульсу УЗК тривалістю не більше 100 с, потрібно здійснювати охолодження озвученої суміші з вимірюванням температури в процесі впливу імпульсу УЗК таким чином, щоб її температура була не вище 95 °С в залежності від виду олігомера та об'єму приготовленої суміші. Випробування зразків клейових з'єднань зі сплаву Д16АТ і зі склопластику з титановим сплавом ВТ-6 показали істотне (до 26%) підвищення мінімального значення межі міцності при зсуві $\sigma_{a.c.}$ наномодифікованого клейового з'єднання в порівнянні з межею міцності при зсуві вихідного (тобто не наномодифікованого) клейового з'єднання (див. рис. 2.1).

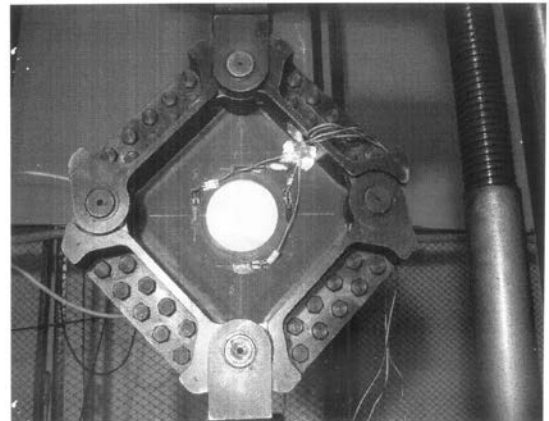
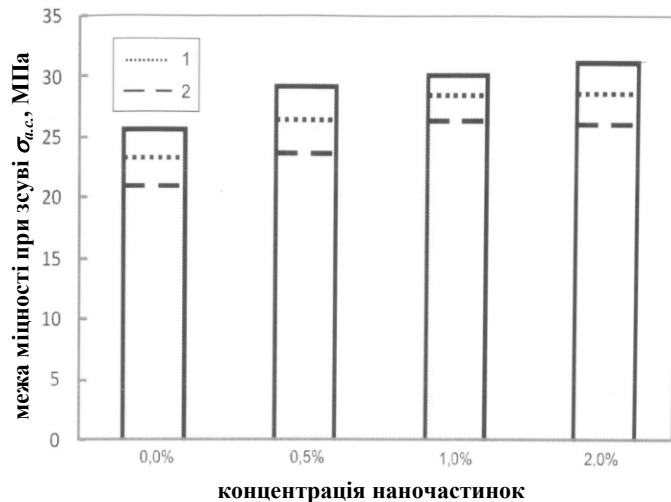


Рис.2.1. Вплив концентрації наночастинок у клеї на межу міцності при зсуві $\sigma_{a.c.}$ клейового з'єднання [2]:
 1 – середнє значення межі міцності;
 2 – мінімальне значення межі міцності

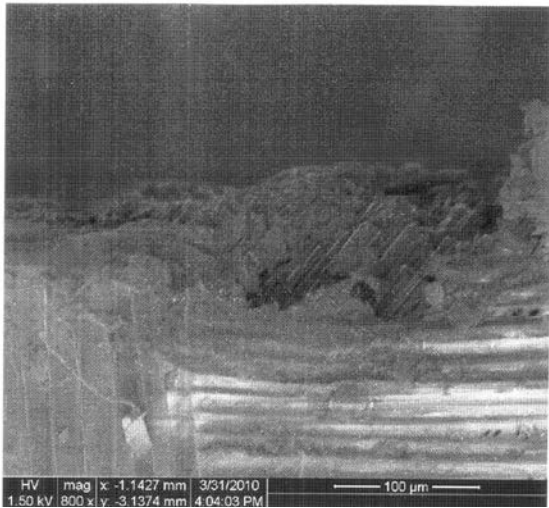
Рис.2.2. Зразок з вуглепластика, що моделює фрагмент стінки нервюри крила при випробуваннях на втрату стійкості при зсуві [2]

Було встановлено, що при концентрації наночастинок у клеї, що змінюється в діапазоні від 0% до 2%, коефіцієнт варіації межі міцності при зсуві $\sigma_{a.c.}$ змінюється в межах від 7,5 до 5,0. Підвищення міцності клейового з'єднання за рахунок наноепоксидної дисперсії відбувається без зменшення граничних деформацій клейового шару, тобто окрихчування клейового шару в проведених експериментах не спостерігалось.

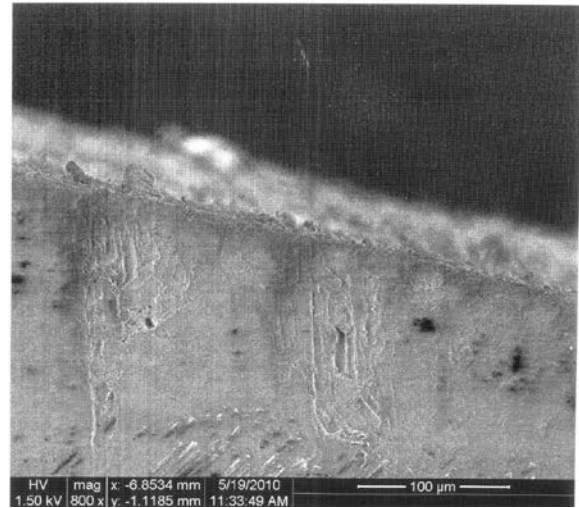
Для контролю стабільності підвищення міцності клейових з'єднань за рахунок застосування одержуваної при диспергуванні наноепоксидної дисперсії були випробувані контрольні зразки вищевказаних клейових з'єднань, виготовлені на основі клею із застосуванням наноепоксидної дисперсії, одержаної з перервою в 1,5 року. Результати випробувань показали, що значення тривалої міцності при зсуві $\sigma_{a.c.}$ контрольних зразків були на (2–5)% вище отриманих вихідних значень міцності при зсуві.

З використанням клею, виготовленого із застосуванням одержаної при диспергуванні наноепоксидної дисперсії, було виконано зміцнення поверхні і кромки отвору діаметром 80 мм в зразку з вуглепластика, що моделює фрагмент стінки (панелі) нервюри крила літака, після чого були проведені випробування цього зразка на втрату стійкості при зсуві (рис. 2.2).

Дефекти на поверхні і краях отвору у випробуваному зразку після механічної обробки, вид кромки отвору, зміцненої наноклейовою композицією, і характер руйнування панелей показані на рис. 2.3 – рис. 2.4.

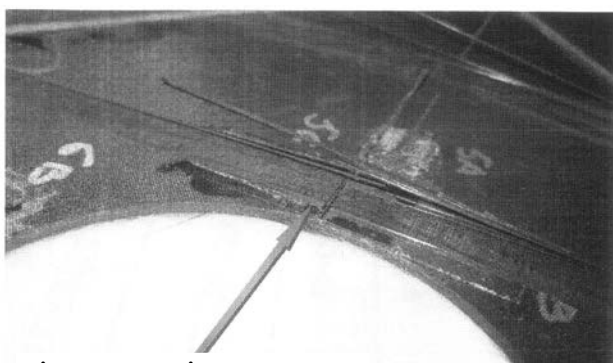


а



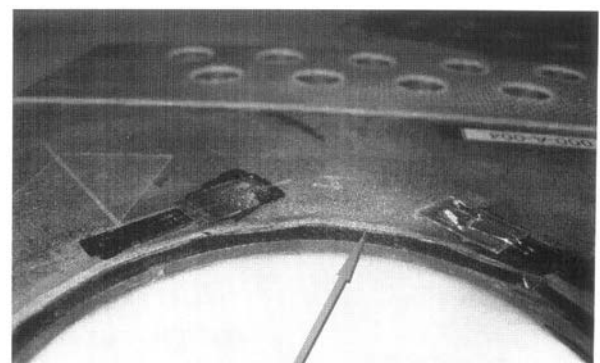
б

Рис.2.3. Дефекти на поверхні і краяхах отвору зразка після механічної обробки (а) і вид кромки отвору, зміцненого наноклейовою композицією з використанням імпульсного УЗ (б) [2]



відшарування і розшарування

а



б

Рис. 2.4. Вихідний зразок (а) і зразок із зміцненим наноклейовою композицією отвором (б) після випробувань на зсув [2]

Було встановлено, що навантаження зразка при випробуваннях викликає втрату стійкості і розшарування вуглепластика в стислій зоні (рис. 2.4, а). Це супроводжується руйнуванням зразка на краяхах отвору в зоні максимальної концентрації розтягуючих напружень.

Причому зміцнення поверхні отвору і заповнення наноклейовою композицією, яка містить наноепоксидну дисперсію, мікротріщин і мікродефектів на краяхах отвору випробуваного зразка (рис. 2.4, б) зрушує розташування зони початку розшарування і руйнування від крайок отвору, а також підвищує значення навантаження початку втрати стійкості зразка

приблизно на 32%.

Таким чином, використання способу диспергування наночастинок в ЕО [2] сприяє підвищенню міцності клейових з'єднань, одержаних із застосуванням наномодифікованих композицій на основі ЕО. Також при цьому підвищується міцність елементів конструкції за рахунок зміцнення наномодифікованими клейовими композиціями зон концентрації напружень і забезпечується стабільність підвищених міцнісних властивостей (зокрема, тривалої міцності).

2.2. Особливості приготування наносуспензії для виготовлення полімерного нанокompозиту

Розглянуті вище ефективні способи диспергування наночастинок у рідких полімерних середовищах є складовим елементом відповідних способів приготування наносуспензій, що аналізуються далі.

Винахід «Спосіб приготування наносуспензії для виготовлення полімерного нанокompозита» згідно патенту RU №2500695 [8] відноситься до області виготовлення полімерних нанокompозитів на реактопластичному зв'язуючому для космічних, авіаційних, будівельних, машинобудівних та інших конструкцій (на основі склопластиків, вуглепластиків, органічних пластиків й ін.).

Відомий ряд способів приготування наносуспензії при виготовленні нанокompозиту. Наприклад, для рівномірного розподілу заздалегідь певної кількості ВНТ за об'ємом зв'язуючого застосовують спеціальні мішалки з лопатями і камерами пресування із застосуванням також іонізації наночастинок (патент RU №2301771 [9]).

Найбільш близьким до способу [8] технічним рішенням є спосіб виготовлення композиту «полімер/ВНТ» згідно патенту RU №2400462 [10], в якому для рівномірного розподілу наночастинок застосовують УЗ-вплив на суміш. Відзначається, що УЗ-вплив забезпечує руйнування агломератів з ВНТ і рівномірний розподіл агломератів все меншою мірою (розмірами) за об'ємом наносуспензії.

У той же час визначення часу диспергування ВНТ у способі [10] не передбачено. Однак недостатній час УЗ-обробки не забезпечує рівномірності розподілу наночастинок, а при надмірно тривалому процесі диспергування може початися процес руйнування найбільш довгих ВНТ, що призведе до зменшення міцності виготовленого на їх основі НМПКМ.

Технічним завданням винаходу [8] є визначення мінімально необхідного часу диспергування ВНТ у зв'язуючому для досягнення практично повного диспергування ВНТ. Поставлена задача вирішується за рахунок того, що процес УЗ-диспергування ВНТ у зв'язуючому здійснюють з одночасною фотореєстрацією змін інтенсивності забарвлення наносуспензії, причому при досягненні наносуспензією значень інтенсивності забарвлення відповідають значенням нормованого ступеня диспергування (НСД) у діапазоні від 0,9 до 0,99, УЗ-вплив припиняють, при цьому НСД для заданої концентрації

визначають попередньо, а УЗ-вплив наносуспензії, що утворюється, проводять з інтенсивністю в кавітаційній зоні в межах від $1,5 \text{ Вт/см}^2$ до $2,5 \text{ Вт/см}^2$.

Авторами способу [8] було встановлено, що ступінь диспергування наночастинок ВНТ при заданій концентрації ВНТ відповідає інтенсивності забарвлення наносуспензії, що змінюється в міру проведення процесу УЗ-диспергування. При цьому найкращі властивості міцності композит отримує в тому випадку, коли зруйновані всі агломерати, а ВНТ рівномірно розподілені за об'ємом зв'язуючого.

В цьому випадку інтенсивність забарвлення наносуспензії приймає максимальне стале значення для конкретного співвідношення ВНТ і зв'язуючого, і при подальшому впливі УЗ не змінюється. Визначили, що при цьому наносуспензія має $\text{НСД} = 1$.

Уведення параметра НСД (пропорційного інтенсивності забарвлення наносуспензії) дозволяє оцінювати і порівнювати ступінь диспергування наносуспензії із найрізноманітнішими концентраціями ВНТ, оскільки конкретні значення інтенсивностей забарвлення будуть різнитися, і часом досить істотно. Відразу після введення ВНТ у зв'язуюче ступінь диспергування дорівнює нулю, оскільки вводяться ВНТ у вигляді агломерату, а при змішуванні зі зв'язуючим в умовах УЗ-впливу НСД змінюється від 0 до певного значення.

У міру деагломерування і рівномірного розподілу частинок у зв'язуючому відбувається зміна інтенсивності забарвлення наносуспензії спочатку від прозорого стану, і далі, через поступове помутніння, до досягнення інтенсивністю забарвлення сталого значення.

Останнє досягається при певному часі обробки, при перевищенні якого вже або не відбувається руйнування агломератів, що залишаються, або всі наночастинки ВНТ розподілені рівномірно (агломерати в наносуспензії в цьому випадку відсутні). Продовження процесу УЗ-впливу понад цього значення є марними з точки зору досягнення кращого диспергування і шкідливими з точки зору збереження ВНТ, які при тривалому УЗ-впливі можуть порушувати свою цілісність.

Спосіб [8] реалізують таким чином. Після попередньо отриманої (оптимальної) концентрації ВНТ в зв'язуючому, в якості якого був обраний поліефірний олігомер, необхідну кількість ВНТ вводять у рідкотекуче реактопластичне зв'язуюче нанокompозиту.

Після попереднього ручного (або механічного) перемішування ВНТ зі зв'язуючим у суміш вводять УЗ-випромінювач, подають напругу на УЗ-генератор. УЗ-обробка утворюваної наносуспензії відбувається з інтенсивністю в кавітаційній зоні в межах не менше $(1,5 - 2,5) \text{ Вт/см}^2$.

При цьому ведуть фотозйомку (або відеозйомку) спрямованою камерою через прозору стінку посудини, в якій проводять процес змішування ВНТ. Обробку зображень по інтенсивності забарвлення і обчислення значень НСД ведуть за допомогою комп'ютерної програми, наприклад, «Image Analysis – Media Cybernetics – Image Pro Plus 6.0».

Кадри фотореєстрації вибирають з періодичністю (1– 4) с для того, щоб отримані значення НСД дозволяли побудувати криву їх зміни досить адекватно,

враховуючи, що час диспергування наносуспензії, як показує практика, становить приблизно від 10 с до кількох хвилин залежно від в'язкості рідкої полімерної фази.

Було встановлено, що подальша обробка призводить до вкрай незначного збільшення НСД, що практично не впливає на міцність виготовленого нанокompозиту (див. рис. 2.5, де показано графік зміни НСД реального процесу диспергування ВНТ від часу обробки).

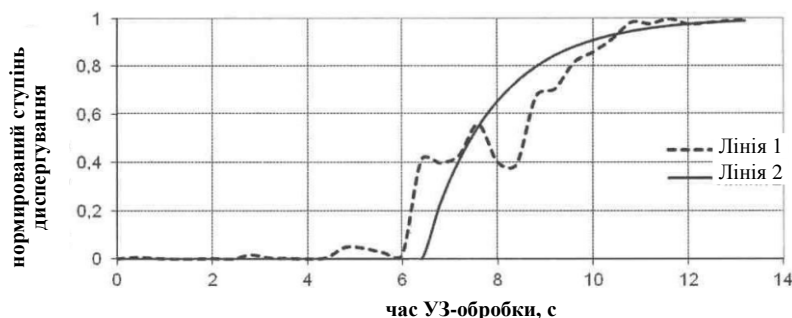


Рис.2.5. Графічна залежність показника НСД ВНТ від часу УЗ-обробки:
1 – експериментальні дані, отримані на основі фотореєстрації;
2 – згладжена апроксимація експериментальної кривої

У міру диспергування ВНТ інтенсивність забарвлення (колір – сіро-чорний) наносуспензії зростає, прагнучи до певного сталого значення, відповідного повному диспергуванню ВНТ у зв'язуючому. Цей стан характеризується повною відсутністю агломератів і на графіку залежності НСД наночастинок від часу обробки цей стан відповідає значенню НСД = 1.

Усі проміжні значення НСД лежать в межах від 0 до 1. Графіки будують для параметра НСД, оскільки конкретні (чисельні) значення інтенсивності забарвлення для кожної наносуспензії будуть індивідуальні, і аналізувати графік таких індивідуальних інтенсивностей буде значно складніше.

Для ілюстрації на рис. 2.6, а показані ВНТ в початковому стані (агломеровані) (НСД = 0), а на рис. 2.6, б – ВНТ, рівномірно розподілені в рідкому зв'язуючому (тут НСД \approx 1).

Виходячи з вищевикладеного, для наведеного на рис. 2.5 прикладу необхідний час УЗ-обробки, при якому значення НСД наночастинок \approx 1, відповідає (12 – 14) с, а час початку масового деагломерування ВНТ становить 6,4 с. Тобто можна досить точно задати час УЗ-обробки, відповідний досягненню інтенсивності забарвлення заздалегідь заданого значення.

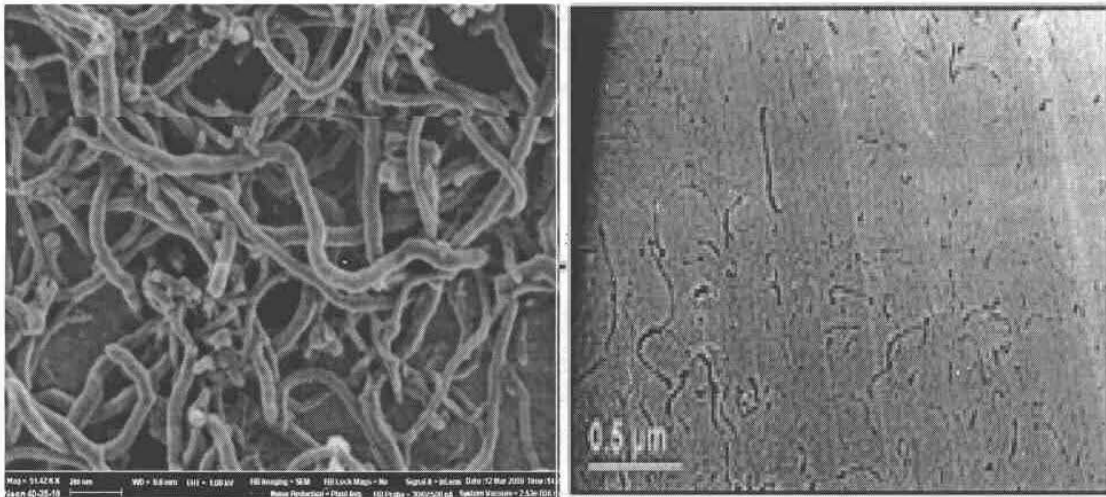


Рис. 2.6. ВНТ: *а* – в початковому стані (агломеровані, НСД = 0);
б – рівномірно розподілені в рідкому зв'язуючому (НСД ≈ 1)

Для виробничих цілей визначені межі таких значень лежать в інтервалі 0,9–0,99. Враховуючи велику різноманітність властивостей ВНТ і зв'язуючих, час диспергування може розрізнятися для різних з'єднань багаторазово. Тому визначення часу диспергування з використанням способу [8] дозволить істотно скоротити час розробки технологічних процесів виготовлення нанокompозитів.

Для підтвердження залежності характеристик міцності від концентрації ВНТ і НСД були проведені експерименти. Використовували БВНТ, що володіють наступними індивідуальними характеристиками: зовнішній діаметр (15,0 – 40,0) нм, довжина ≥ 2 мкм, кількість шарів 5–8, питома площа поверхні (200 – 250) м²/г. Перед введенням у зв'язуюче ВНТ піддавали термічній обробці в сушильній шафі при температурі $T \sim 200$ °С протягом 5 хв.

Зважування кожної введеної дози ВНТ здійснювали на електронних вагах фірми "KERN-770-60" (ФРН) (клас точності за ГОСТ 24104-88-1). Перші зразки були одержані без уведення ВНТ. Потім були виготовлені зразки з уведенням першої дози ВНТ у розмірі 0,001% і т.д.

Після додавання чергової дози ВНТ у наносупензію в кількості $\sim 0,001\%$ (тобто на 1000 г зв'язуючого вводили 0,01 г ВНТ) і перемішування в ємності з впливом УЗ шляхом занурення УЗ-диспергатора марки ЛУЗД-1,5/21-3,0.

Час УЗ-обробки визначали по досягненню НСД величини 0,95 (для різних концентрацій час обробки змінювався від 10 с до 18 с).

В якості матриці був вибраний ненасичений ізофталевий неопентіль гліколієвий полієфірний олігомер марки В71731АL виробництва фірми «Cray Valley». В якості каталізатора твердіння цього олігомера використовувався пероксид метилетілкетону (виробник «Бутанокс»). Каталізатор додавався в кількості 1% від маси олігомеру і перемішувався з ним вручну протягом (30 – 40) с.

Приготовлену композицію вакуумували при тиску 700 мм.рт.ст. (0,93 МПа) приблизно 4 хв. до повного видалення газових включень.

Далі композицію заливали у форми і проводили додатково вібраційну обробку у формі приблизно (10 – 15) хв. Розмір зразків складав (200 × 25 × 5) мм, що відповідає загальноприйнятим правилам виготовлення зразків для випробувань.

Твердіння поліефірного олігомера проводили при кімнатній температурі. Заготовки пройшли термообробку (постзатвердіння) при 80 °С протягом 3 год. Випробування зразків на вигин проводили на випробувальній машині FP 100/1.

За отриманими експериментальними значеннями будували графік залежності міцності на вигин зразків від концентрації ВНТ при різних значеннях НСД (рис. 2.7).

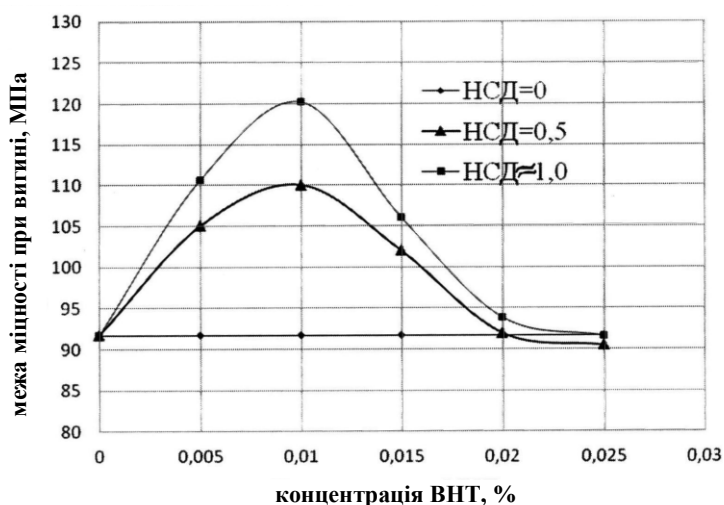


Рис.2.7. Залежність міцності виготовлених зразків з поліефірного олігомера від концентрації ВНТ і нормованого ступеня диспергування

Необхідно відзначити, що спосіб [8] дозволяє дещо нівелювати параметри УЗ-впливу, які можуть змінювати форму графіка і зміщувати його за часом.

2.3. Спосіб одержання наномодифікованої епоксидної композиції і препрегу на його основі

Більш складним є процес одержання НМПКМ, армованих нано- та макроволокнами, першим етапом якого є одержання рідкої наномодифікованої полімерної композиції, яка згодом з'єднується з армуючим (макро)волокнистим наповнювачем, а одержаний препрег піддають формуванню (зберіганню, твердінню, пресуванню, охолодженню, розрізуванню і т.д.) та експлуатаційним випробуванням.

Винахід RU №2415884 «Спосіб получения наномодифицированного связующего, связующее и препрег на его основе» [11] відноситься до області одержання композиційних матеріалів на основі зв'язуючих і волокнистих

наповнювачів (ВН), зокрема, до технології і складу наномодифікованого полімерного зв'язуючого і препрега на його основі, що можуть бути використані в авіаційній промисловості, в автомобіле-, судно-, і машинобудуванні та інших галузях промисловості.

У відомому патенті RU №2278028 [12], на якому базувався спосіб [11], описується послідовність виготовлення наномодифікованого зв'язуючого. При цьому фулерен C_{60} (0,01 мас.ч.), відкриті вуглецеві нанотрубки NTA (0,1 мас.ч.), фулероїдний багаточаровий наномодифікатор NTC – астрален (0,5 мас.ч.) і амінопохідну фулерену C_{60} (0,02 мас.ч.) диспергували в органічному розчиннику, а одержану суспензію піддавали УЗ-обробці (частота – 35 кГц, тривалість – 30 хв.) у ванні зовнішнього випромінювання.

Далі одержану суспензію вуглецевих наночастинок вводили в 100 мас.ч. епоксидного олігомера ЕХД, до суміші додавали 44 мас.ч. твердника – 4,4'-діамінодифенілсульфона, усе перемішували і таким шляхом одержували кінцеве полімерне зв'язуюче.

У патенті [12] також розкривається і препрег, що містить (мас.%): полімерне зв'язуюче – (24 – 50); наномодифікований дисперсний ВН – (50–76).

Недоліки відомого винаходу [12] обумовлюються використанням методом уведення різних наномодифікаторів у вигляді суспензії в органічному розчиннику у в'язкий ЕО, в якому відбувається їх агрегування і виділення (седиментація) у вигляді осаду. Останній важко перемішується після зберігання і при подальшому редиспергуванні не вдається одержати зв'язуюче з модифікатором нанорозмірного рівня. Таким чином, до недоліків винаходу [12] слід віднести неможливість повторного редиспергування і агрегування наномодифікатора в умовах зберігання.

Завданням винаходу [11] є одержання наномодифікованого редиспергуємого зв'язуючого на основі конденсаційних олігомерів без агрегування наномодифікаторів в умовах зберігання.

Поставлена задача винаходу [11] вирішується одержанням концентрату шляхом диспергування частинок наномодифікатора в матриці в процесі УЗ-впливу і введення згаданого концентрату в епоксидне зв'язуюче, відповідно до якого в якості матриці і зв'язуючого використовують, щонайменше, один конденсаційний олігомер з в'язкістю більш 0,6 Па·с, а УЗ-вплив при одержанні концентрату здійснюють за потужністю випромінювання від 1 кВт до 5 кВт і амплітудою від 20 мкм до 80 мкм.

В якості частинок наномодифікатора використовують частинки, щонайменше, одного наномодифікатора, вибраного з групи, що включає нікель, мідь, алюміній і ВНТ. При цьому бажано, щоб частинки наномодифікатора мали середній розмір, що не перевищує 50 нм. Наномодифіковане зв'язуюче містить компоненти при наступному співвідношенні (% мас.): наномодифікатор – (0,005–0,1), конденсаційний олігомер з в'язкістю більше 0,6 Па·с – решту.

У препрезі, що містить наповнювач і зв'язуюче, наповнювач виготовлений з неорганічних армуючих матеріалів у формі волокон, нетканих матеріалів або тканин і просочений вищезгаданим наномодифікованим зв'язуючим.

Обґрунтування сутності винаходу [11] полягає в наступному. При одержанні композитів з високим рівнем властивостей на основі олігомера конденсаційного типу, що термозатверджується, і ВН небажано використовувати ПАР, які знижують адгезійну міцність на кордоні розподілу «ВН – полімерна матриця» в композиті. Тому при введенні модифікаторів і наномодифікаторів у зв'язуюче виникає проблема їх колоїдної стабілізації, яка згодом може призводити до погіршення комплексу властивостей.

Проведення процесу диспергування модифікаторів, а особливо наномодифікаторів, які мають дуже велику поверхню через їх малий розмір, у розчиннику (як у відомому способі [12]) призводить до агрегації частинок, оскільки розчинник не бере участі в утворенні поверхневих шарів. У той же час присутність полімеру в низьков'язкому розчині є малоефективним при утворенні поверхневого колоїдно-захисного шару на поверхні частинок наномодифікатора.

Для інтенсифікації процесу диспергування застосовують УЗ-вплив, який сприяє ефективному руйнуванню агрегатів частинок, проте для стабілізації поверхні, що утворюється, в умовах УЗ-впливу необхідна присутність олігомеру, що має функціональні групи, і який володіє в'язкістю більше 0,6 Па·с, для перешкодження подальшій агрегації.

Олігомери конденсаційного типу з в'язкістю більше за 0,6 Па·с, до яких відносяться ЕО, фенольні олігомери, поліефіри, полііміди, поліамідоіміди, поліаміди, мають у своїй структурі функціональні групи, які можуть утворювати міжмолекулярні водневі зв'язки з поверхневими групами нанонаповнювача.

Проведення процесу УЗ-диспергування наночастинок модифікатора в присутності олігомерів, що мають функціональні групи, приводить до утворення полімерних шарів на поверхні наночастинок, які сприятимуть їх стабілізації і одержанню концентрату наночастинок у полімерній матриці, стабільної при зберіганні.

Регулювання параметрів УЗ-впливу, таких як амплітуда від 20 мкм до 80 мкм і потужність випромінювання від 1 кВт до 5 кВт, дозволяє підібрати ефективні режими для кожного типу олігомера поліконденсаційного типу і різних наномодифікаторів.

В якості наномодифікаторів можуть бути використані наночастинок металів і сплавів, їх оксиди, ВНТ і нановолокна різної структури. Найкращий ефект дає використання в якості наномодифікаторів частинок нікелю, міді, алюмінію і нанотрубок, проте даний список наномодифікаторів не є вичерпним.

Наномодифікатори є каталізаторами процесів затвердіння по функціональних групах олігомерів як амінного, так і ангідридного затвердіння, а також утворення зшивання в фенольних і поліамідних олігомерах. Тому їх введення в полімерну матрицю приводить до підвищення міцних показників і сприяє повнішому протіканню процесів затвердіння.

Відповідно до вищеописаної технології можуть бути одержані різні наномодифіковані зв'язуючі, що застосовуються в різних сферах техніки. Зв'язуюче одержують шляхом уведення концентрату в конденсаційний

олігомер або суміш конденсаційних олігомерів у кількостях, що забезпечують заданий склад зв'язуючого.

Для зв'язуючих, що застосовуються у виготовленні препрегів для НМПКМ, кількісне співвідношення наномодифікатора (у вигляді ВНТ) становить (0,005 – 0,1) мас.%. Було встановлено, що дане співвідношення забезпечує поліпшені експлуатаційні характеристики композиційних матеріалів.

Винахід [11] здійснюється наступним чином. Для одержання концентрату наномодифікованого зв'язуючого використовують ЕО марки ЕД-20 у кількості 20 г, в який вводили 0,12 г нанопорошку нікелю при повільному замішуванні за допомогою скляної палички в хімічному стакані.

Після одержання непилячого концентрату нанопорошку нікелю в модифікованому ЕО в стакан поміщали УЗ-погружний диспергатор типу УЗДН з регульованою амплітудою і потужністю, і проводили диспергування з потужністю випромінювання від 1,5 кВт, амплітудою 40 мкм і частотою 22 кГц з утворенням однорідного чорного розчину ЕО, який при зберіганні не розшаровується і не утворює осаду.

Для одержання наномодифікованого зв'язуючого готували розчин ЕД-20 (ГОСТ 10587-88) (85 г), твердника – амінофенольної смоли СФ-341 (ГОСТ18594-80) (75 г) і активного розріджувача (20 г) в 100 г суміші розчинників. В одержаний розчин вводили попередньо приготовлений концентрат нанопорошку нікелю в ЕО в кількості 20 г і одержували зв'язуюче, готове для подальшого використання при просоченні препрегів, що містить 0,06% мас. порошку нікелю.

Препрег готували на просочувальній машині на основі стрічки УОЛ-300-2-3к (за ТУ 1916-167-05763346-96) і 50%-го розчину наномодифікованого зв'язуючого, приготування якого описано вище. Одержаний препрег нарізали на пластини і пресували за ГОСТ 26.006-88. Відпресовані пластини розрізали на зразки і випробовували згідно ГОСТ 25.604-82, ГОСТ 25.601-80, ГОСТ 25.602-80.

У табл. 2.1 наведено дані відповідно до описаного режиму обробки, а також у порівнянні з іншими режимами одержання концентрату.

На основі наведених у табл. 2.1 концентратів були одержані зв'язуючі і препреги на їх основі, а також обрані ефективні режими одержання композитів.

Порівняння властивостей препрегів з наномодифікатором і без наномодифікатора наведені в табл. 2.2.

Як впливає з табл. 2.1, вказані режими [11] одержання концентратів забезпечують хорошу редиспергуємість заявлених складів і забезпечують стабільність розмірів наночастинок у процесі зберігання.

Водночас препреги з наномодифікатором показують поліпшення всього комплексу властивостей від 15% до 30% залежно від типу конденсаційного олігомера, зв'язуючого, препрега і композиту на її основі. Крім того, в якості наповнювача для виготовлення препрегів були випробувані тканини марок УТ-900-2,5 і УТ-900-3,0, які показали аналогічні закономірності.

Таблиця 2.1. Властивості концентрату [11]

№	склад концентрату, мас.%								параметри УЗ-обробки		склад зв'язуючого, мас. %		властивості зв'язуючого		
	наномодифікатор, мас.%				конденсаційний олігомер, інше				потужність випромінювання, кВт	амплітуда, мкм	наномодифікатор, мас.%	конденсаційний олігомер ¹	редиспергуємість	розмір частинок у концентраті, нм	
	Ni	Cu	Al	ВНТ	ЕД-20 ²	Е-40 ²	ЗН6 ³	АД91-03 ⁴						після диспергування	після зберігання протягом 1 міс.
1	0,6				+				2,0	40	0,06	інше	+	49	55
2			0,3			+			5,0	50	0,03		+	50	56
3		0,1				+			3,0	20	0,01		+	45	50
4			1,0				+		3,0	60	0,1		+	48	54
5	0,05					+	+		1,0	80	0,005		+	50	54

¹ Використовується той же олігомер, що і в концентраті.

² Марки ЕО.

³ Марка епоксисилового олігомера.

⁴ Марка поліімідного олігомера.

Констатується, що винахід [11] дозволяє одержувати композити з високим рівнем експлуатаційних властивостей на основі препрегів з термотвердіючого олігомера конденсаційного типу і ВН при введенні наномодифікаторів у вигляді концентрату, одержаного при УЗ-впливі в процесі диспергування.

Таблиця 2.2. Властивості препрегів з наномодифікатором і без наномодифікатора [11]

№ з/п	зв'язуюче ⁵ , мас.%				властивості препрегів					
	Ni	Cu	Al	ВНТ	пористість, %	вміст зв'язуючого в препрезі, %	водопоглинання, %	міцність на розрив, ГПа	модуль при вигині, ГПа	міцність при стисненні ГПа
1	0,06	-	-	-	0,6	39,2	0,38	1,42	139,1	1,09
1*	без наномодифікатора				1,4	38,8	0,62	1,32	120,6	1,03
2	-	-	-	0,03	0,5	39,2	0,28	1,40	151,6	1,12
2*	без наномодифікатора				0,8	39,7	0,51	1,37	123,2	1,02
3	-	0,01	-	-	0,6	40,1	0,34	1,52	153,2	1,15
3*	без наномодифікатора				1,2	39,4	0,59	1,4	128,6	1,04
4	-	-	0,10	-	0,6	39,3	0,29	1,6	152,9	1,13
4*	без наномодифікатора				1,0	40,5	0,42	1,5	124,6	1,06
5	0,005	-	-	-	0,8	35,4	0,38	1,78	158,4	1,17
5*	без наномодифікатора				2,2	36,6	0,67	1,6	138,2	1,09

⁵ Зв'язуючі 1–5 відповідають модифікованим зв'язуючим №№1–5 з табл. 2.1.

Зв'язуючі 1*–5* відповідають цим зв'язуючим без модифікаторів.

2.4. Прогнозування оптимального вмісту вуглецевих нанотрубок у полімерному зв'язуючому для досягнення максимальної міцності нанокомпозита

Завданням винаходу [13] було досягнення максимально можливої міцності зв'язуючого за рахунок уведення в нього оптимальної кількості ВНТ, при якій механічні властивості (в першу чергу міцність) одержаного полімеризованого нанокомпозиту виявляються найвищими.

Винахід [13] припускає введення ВНТ до складу реактопластичного (поліефірного) зв'язуючого при УЗ-впливі з утворенням суспензії та її подальшою полімеризацією. При цьому урахуванням закономірності відповідності мінімального значення в'язкості наносуспензії максимальній міцності нанокомпозиту з ВНТ, для визначення мінімального значення в'язкості утворюваної наносуспензії, її вимірювання здійснюють кожен раз при послідовному введенні в зв'язуюче заздалегідь визначених, а саме в межах від 0,001% до 0,01% від маси зв'язуючого, крокових доз ВНТ до моменту, коли виміряне значення в'язкості стане рівним або перевищить значення попереднього виміру.

Автори винаходу [13] відзначають, що в результаті численних досліджень ними було помічено, що послідовне введення ВНТ у поліефірну матрицю до певної концентрації приводить до зниження в'язкості утворюваної наносуспензії. Зменшення в'язкості, що спостерігається, пояснюється відповідним впливом наночастинок на сегментальну рухливість макромолекул полімеру.

Автори використовують гіпотезу, згідно з якою перевищення цієї (оптимальної) концентрації характеризує початок зменшення міцності полімеризованих зразків через появу в їх структурі агломератів. Таке зниження міцності характеризує надлишкову концентрацію ВНТ і, як наслідок, зміну сил відштовхування ВНТ на сили притягіння при примусовому УЗ-ущільненні ВНТ.

Далі. Агломерування надлишкової кількості ВНТ в діапазоні понад оптимальної концентрації призводить до припинення падіння в'язкості і до різкого зниження міцності полімеризованих зразків, що дає право розглядати агломерати ВНТ як своєрідні концентратори напружень. Тому утворення агломератів практично означає появу безлічі концентраторів напружень, які, в свою чергу, призводять до погіршення характеристик міцності, що багато разів було доведено експериментально [13].

Внаслідок нанорозмірності диспергуємих наночастинок при перевищенні певної їх концентрації під дією сил міжмолекулярної взаємодії Ван-дер-Ваальса виникає «момент агломерування» ВНТ. Даний стан залежить від кількості ВНТ, їх індивідуальних особливостей (діаметр, довжина, кількість шарів, питома площа поверхні й ін.) і параметрів УЗ-випромінювання (частота, амплітуда, інтенсивність, потужність, тиск УЗ-випромінювання та ін.).

Зазначений спосіб [13] реалізують таким же чином, як і у способі [8], що детально описаний у підрозділі 2.2, тільки без проведення фото(відео)зйомки.

Твердіння поліефірного олігомера проводили при кімнатній температурі. Заготовки проходили термообробку (постзатвердіння) при 80 °С протягом 3-х год. Випробування зразків на вигин проводили на випробувальній машині FP 100/1. За отриманими експериментальними значеннями будували графік залежності в'язкості наносуспензії від концентрації ВНТ і графік залежності міцності на вигин відповідних зразків (див. рис. 2.8).

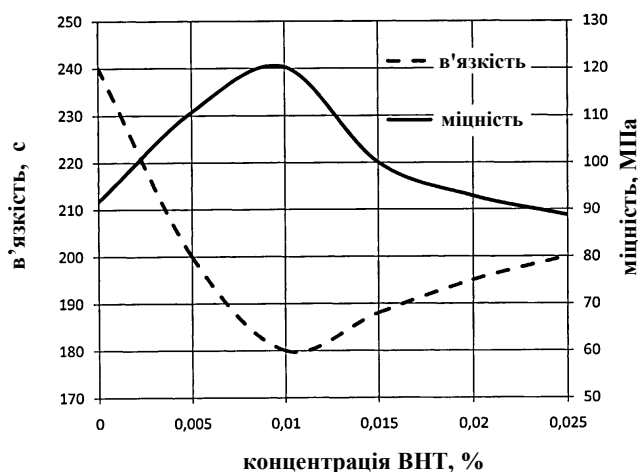


Рис.2.8. Залежність характеристик міцності поліефірного зв'язуючого і його в'язкості від концентрації ВНТ згідно [13]

Мінімальне значення в'язкості наносуспензії відповідає максимальній міцності зразка, тобто досягненню ефективної (оптимальної) концентрації ВНТ. Причому порівняно із зразками без уведення ВНТ міцність на вигин зросла на 33%. Експерименти були припинені при концентрації ВНТ у 0,025%, оскільки при цій концентрації міцність зразків стала меншою, ніж без введення ВНТ. Це пояснюється виникненням агломератів, що слугують концентраторами напружень.

Таким чином, судячи з результатів експериментів, оптимальною коцентрацією ВНТ виявилось значення 0,01%. На практиці ж досить при приготуванні наносуспензії домогтися досягнення мінімуму в'язкості і прийняти до провадження відповідну концентрацію. А досягнення мінімуму буде забезпечено, коли вимірювання в'язкості дасть або те ж значення, що і попереднє вимірювання, або більше значення.

Графічні залежності в'язкості і міцності носять індивідуальний характер залежно від кожної партії ВНТ і властивостей зв'язуючого. Отже, заздалегідь визначити необхідну концентрацію ВНТ, відповідну максимальній міцності виготовленого нанокомпозиту, не уявляється можливим. Однак принципова закономірність однакова у всіх випадках, а саме: *мінімальному* значенню в'язкості наносуспензії відповідає *максимальна* міцність полімеризованого зв'язуючого, і, відповідно, нанокомпозиту на його основі.

У зв'язку з цим оптимальну концентрацію наночастинок, до якої її можна

збільшувати з метою рівномірного безагломератного розподілу наночастинок і, отже, одержання максимальних характеристик міцності, можна визначити по досягненню мінімального значення в'язкості наносуспензії при послідовному введенні у її склад крокових доз ВНТ і наступному вимірюванні в'язкості одержуваної суспензії.

Це відповідає стану, коли чергове вимірювання в'язкості дає значення рівне, або більше, ніж попереднє значення. Подальше збільшення кількості ВНТ призводить до зменшення міцності одержуваного нанокompозиту.

Величина крокової дози ВНТ вибирається, виходячи з міркувань точності визначення оптимальної концентрації ВНТ, і, як правило, знаходиться в межах (0,001 – 0,010)% від маси зв'язуючого. Крім цього, початкова доза може бути взята спочатку кратною більше, ніж це значення, якщо область екстремуму далека від нуля. Це робиться, виходячи з досвіду і для того, щоб почати вимірювання в'язкості в області, близької до екстремуму мінімуму в'язкості.

Слід зазначити, що реалізація способу [13] здійснювалася при дослідженні властивостей поліефірного зв'язуючого, що має суттєві технологічні переваги перед іншими реактопластами (епоксидними, фенольними і ін.). Головна перевага застосування поліефірного зв'язуючого полягає в можливості програмування часу початку гелеутворення як першого етапу полімеризації. Крім цього, в'язкість поліефірів значно нижче, що дозволяє диспергувати ВНТ безпосередньо в олігомер, минаючи золь-гель етап, який пластифікує зв'язуюче і, отже, надовго спотворює одержувані характеристики міцності.

Позитивний вплив здійснює і перевага в режимі полімеризації, яка полягає в тому, що полімеризація йде між мономером стиролом і олігомером, які разом складають 99% зв'язуючого. Ініціювання процесу полімеризації здійснює всього 1% каталізатора типу МЕКП (метилетилкетон пероксиду), який не є учасником реакції і, отже, не впливає на гомогенність нанодисперсії.

На прикладі поліефірного зв'язуючого можливо визначити основні закономірності поведінки будь-якого іншого реактопластичного полімерного зв'язуючого після введення ВНТ.

Застосування описаного способу для інших типів реактопластичних зв'язуючих можливе за умови, якщо будуть забезпечені відповідні технологічні умови, які перешкоджають передчасній полімеризації, для можливості вимірювання в'язкості наносуспензії до початку її полімеризації.

У зв'язку з цим можна рекомендувати поліефірне зв'язуюче в якості еталонного рідкого середовища для визначення оптимальної концентрації ВНТ конкретного виробника без визначення їх усереднених індивідуальних характеристик. Використання одержаного наномодифікованого зв'язуючого для виготовлення композиційних виробів здійснюють без зміни наступних етапів технологічного процесу їх виготовлення, таких як рівномірне перемішування з каталізатором, просочування різного армуючого матеріалу з подальшою полімеризацією при кімнатній температурі і з подальшим постзатвердінням.

2.5. Ультразвуковий пристрій для приготування сумішей на основі рідких полімерних середовищ при введенні в них пластифікаторів і наноприсадок

Корисна модель «Ультразвуковое устройство для обработки жидких сред» за патентом RU №106137 згідно [14] відноситься до пристроїв для приготування суспензій, емульсій, розчинів, руйнування зважених фаз, інтенсифікації реакцій шляхом впливу на рідину енергією акустичного випромінювання. Причому головну роль при цьому відіграє низькочастотна кавітація, що виникає в рідині. Корисна модель [14] може використовуватися при приготуванні сумішей на основі ЕО при введенні в них пластифікаторів і наноприсадок.

Технічний результат, який забезпечується корисною моделлю [14], полягає в підвищенні ефективності обробки рідини. Сутність корисної моделі [14] пояснюється на рис. 2.9, де показано загальний вигляд УЗ-установки для УЗ-обробки рідких середовищ у розрізі.

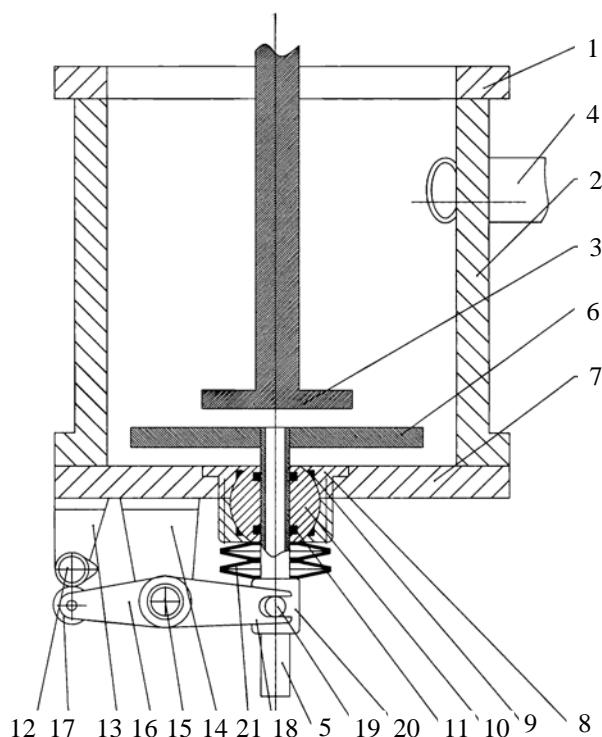


Рис. 2.9. Схема УЗ-пристрою для приготування сумішей на основі рідких полімерних середовищ при введенні в них пластифікаторів і наноприсадок [19]

УЗ-пристрій для обробки рідких середовищ містить реактор 1 з циліндричним корпусом 2, у порожнині якого встановлений випромінювач 3 УЗ-блоку (не показаний). Циліндричний корпус 2 забезпечений вхідним

патрубком 4 для підведення оброблюваної полімерної рідини, який тангенціально з'єднаний з циліндричною стінкою реактора 2. Вихідний патрубок 5 для відводу оброблюваної рідини розташований навпроти торця випромінювача 3, причому діаметр випромінювача 3 більше діаметра вихідного патрубка 5, який закінчується фланцем 6, і який встановлений в закріпленій на торцевій стінці 7 обоймі 8 за допомогою ущільнень 9 кульової вставки 10.

У каналі кульової вставки 10 вихідний патрубок 5 по зовнішньому діаметру герметизується ущільненнями 11. Кулачок 12, з'єднаний з приводом обертання (на рис. 2.9 не показаний), що встановлений в опорі 13 на торцевій стінці реактора 7. На цій же стінці закріплена опора коромисла 14, на якій на осі 15 встановлено коромисло 16, на одному кінці якого встановлений ролик 17, що взаємодіє з кулачком 12.

На протилежному кінці коромисла 16 виконані вилки 18, в які заведені цапфи 19, виконані на цапфеній обоймі 20. Між торцевою стінкою реактора 7 і цапфеною обоймою 20 на вихідному патрубку 5 розміщений набір тарілчастих пружин 21.

Пристрій [14] працює таким чином. У реактор 1 через вхідний патрубок 4 подається ЕО й інші компоненти: пластифікатор, наповнювач, мікроприсадки, наприклад, ВНТ й ін. Одночасно включаються привід кулачка 12 і УЗ-блок, що подає енергію на випромінювач 3. Завдяки тангенціальному підводу, рідке полімерне середовище, що подається на обробку, закручується в циліндричному корпусі 2 і надходить в зазор між фланцем 6 вихідного патрубка 5 і торцем випромінювача УЗ блоку 3, після чого виводиться з реактора 1 через вихідний патрубок 5, що встановлений в торцевій стінці реактора 7.

При обертанні кулачка 12 в опорі 13 рух передається через ролик 17 коромислу 16, яке повертається на осі 15, закріпленій на опорі 14. При цьому виконані на протилежному кінці коромисла 16 вилки 18 взаємодіють з цапфами 19, які разом з цапфеною обоймою 19 і вихідним патрубком 5 переміщуються всередині реактора 1 в ущільненнях вихідного патрубка 11 кульової вставки 10.

При подальшому повороті кулачка 12 коромисло 18 скоює зворотний хід під дією набору тарілчастих пружин 21. Рідке середовище, що подається у реактор 1, надходить через тангенціально розташований по відношенню до циліндричного корпусу 2 вхідний патрубок 4. Тому рух рідкого середовища в реакторі 1 відбувається по спіралі, кут нахилу якої залежить від динамічної в'язкості рідкого полімерного середовища та швидкості потоку.

Розворот фланця 6 на вихідному патрубку 5 по відношенню до випромінювача УЗ-блоку 3 дозволяє знаходити їх ефективне взаємне розташування, при якому досягається максимальна продуктивність при збереженні високої якості обробки рідкого полімерного середовища. Зміна кута нахилу може досягатися поворотом кульової вставки 10 в ущільненнях 9 обойми 8, закріпленої на торцевій стінці реактора 7 шляхом переміщення опори кулачка 12 і опори коромисла 14.

Констатується, що пристрій [14] забезпечує ефективну УЗ-обробку різних рідких середовищ при введенні в них пластифікаторів і наноприсадок.

Висновки до розділу 2

Проведений аналіз деяких ефективних технічних засобів, призначених для одержання реактопластичних НМПКМ, переважно з використанням УЗ, з точки зору досягнення кінцевого результату у вигляді підвищення міцності і ресурсу конструкцій, виготовлених на їх основі, дозволяє зробити такі висновки.

Незважаючи на широкий спектр використовуваних технічних засобів, призначених для одержання реактопластичних НМПКМ, які забезпечують підвищення міцності і ресурсу конструкцій, виготовлених на їх основі, саме засоби, що використовують низькочастотний УЗ в режимі кавітації, заслуговують на особливу увагу. Адже труднощі забезпечення рівномірності розподілу наночастинок в олігомері пов'язані зі схильністю вводимих у нього наночастинок, внаслідок їх високої поверхневої енергії, до взаємного тяжіння, що призводить до їх злипання і агрегування. При цьому саме УЗ-обробка, як найбільш ефективний метод, використовується на стадіях деагломерування, диспергування наночастинок у рідких полімерних середовищах, а також подальшого суміщення компонентів НМПКМ при виготовленні кінцевого матеріалу.

Було експериментально встановлено, що оптимальну концентрацію наночастинок, до якої її можна збільшувати з метою рівномірного безагломератного розподілу наночастинок і, отже, отримання максимальних характеристик міцності, можна визначити по досягненню в'язкості наносуспензії її мінімального значення при послідовному введенні крокових доз ВНТ (наприклад, в інтервалі (0,001–0,010)% від маси зв'язуючого) і наступному вимірюванні в'язкості одержуваної суспензії. Це відповідає тому стану, при якому чергове вимірювання в'язкості дає значення не менше, ніж попереднє. Причому подальше збільшення кількості ВНТ лише призводить до зменшення міцності одержуваного нанокompозиту.

При цьому для кожної полімерної композиції і композитного матеріалу на її основі необхідно спершу визначити ефективний (оптимальний) вміст модифікатора, наприклад, у вигляді ВНТ, який лімітується, зокрема, динамічною в'язкістю одержуваної наповненої нанокompозиції, можливістю подальшої її технологічної переробки, і експлуатаційними властивостями кінцевого продукту, а також процентне співвідношення полімерної матриці і армирующего ВН у готовому виробі, і експериментальним шляхом встановити сукупність взаємопов'язаних ефективних параметрів УЗ-обробки в режимі низькочастотної кавітації, основними з яких є: частота, амплітуда, інтенсивність, час, температура.

Проведений аналіз деяких ефективних технічних засобів, призначених для одержання реактопластичних НМПКМ з використанням УЗ дає напрямки для подальших досліджень у цій сфері.

Список використаної літератури до розділу 2

1. Пат. 2508963 РФ, МПК В22F9/08, С23С4/10 (2006.01), В82У30/00 (2011.01). Способ диспергирования наноразмерного порошка диоксида кремния ультразвуком / Н.С.Хитерхеева, А.В.Номоев, С.П.Бардаханов, С.С.Уладаева; №2012120656/02; заявл. 18.05.2012; опубл. 10.03.2014, Бюл. №7.
2. Пат. 2500706 РФ, МПК С09J4/00, В82В3/00 (2006.01). Способ диспергирования наночастиц в эпоксидной смоле / В.Д.Вермель, А.М.Доценко, С.А.Титов; № 2012114992/05; заявл. 17.04.2012; опубл. 10.12.2013, Бюл. №34.
3. Заявка №2005105685 на выдачу пат. РФ, МПК С09J4/00. Способ диспергирования наночастиц в смоле / Стумфозер Уилльям С., Паркер Антони А. (US); заявл. 30.07.2003; опубл. 10.12.2005, Бюл. №34.
4. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены / Раков Э.Г. – М.: Университетская книга, Логос, 2006. – 376 с.
5. Smrutisikha Bal et al. Dispersion an reinforcing mechanism of carbon nanotubes in epoxy nanocomposite. Bull. Mater. Sci. Indian Academy of Science, vol. 33, № 1, 2010. - P. 27–31. (<http://www.ias.ac.in/matiersci/bmteb2010/27.pdf>).
6. Caio Erico Pizzutt et al. Study of epoxy /CNT nanocomposite prepared via dispersion in the hardener. Mater. Res., vol.14, №2, Cao Carlo 2011, Epub. June 03, 2011. (http://www.sciclo.br/sciclo.php.pid=sl 516-14392011000200019&script=sci_arttext)
7. Fawad Inam et al. Multiscale hybrid micro-nanocomposite based on carbon nanotubes and fibres. Journal Nanomaterials, vol. 2010(2010), article ID 453420 doi. 10.1155/2010/453420. ([www. http://hindawi.com/Journals/jnm 2010/453420](http://www.hindawi.com/Journals/jnm 2010/453420)).
8. Пат. 2500695 РФ, МПК С08J3/205, С08J3/28, G01N15/06, В82В3/00, В82У30/00 (2006.01). Способ приготовления наносuspension для изготовления полимерного нанокompозита / В.А.Тарасов, Н.А.Степанищев, А.Н.Степанищев и др.; №2012124228/04; заявл. 13.06.2012; опубл. 10.12.2013, Бюл. №34.
9. Пат. 2301771 РФ, МПК В82В3/00. Способ и устройство перемешивания наночастиц / А.В.Вахрушев, А.Ю.Федотов, А.А.Вахрушев, М.В.Суетин; №2005138015/28; заявл. 06.12.2005; опубл. 27.06.2007, Бюл. №18.
10. Пат. 2400462 РФ, МПК С07С1/00, В82В1/00 (2006.01). Способ изготовления композита полимер/углеродные нанотрубки на подложке/ О.А.Агеев, Ю.В.Сюрник; №2009113378/04; заявл. 09.04.2009; опубл. 27.09.2010, Бюл. №27.
11. Пат. 2415884 РФ, МПК С08J3/20, С08J5/04, В32В27/18 (2006.01). Способ получения наномодифицированного связующего, связующее и препрег на его основе / М.Ю.Яблокова, В.В.Сербин, В.В.Авдеев и др.; № 2008147219/05; заявл. 01.12.2008; опубл. 10.04.2011, Бюл. №10.
12. Пат. 2278028 РФ, МПК В32В27/38, С08J5/24, С08L63/00, С09J163/00, С08K3/04, С07С211/01 (2006.01). Препрег и изделие, выполненное из него / Е.Н.Каблов, Г.М.Гуняев, С.И.Ильченко и др.; №2005110370/04; заявл. 11.04.2005; опубл. 20.06.2006, Бюл. №17.

13. Пат. 2497843 РФ, МПК C08J3/00, B82B3/00. Способ изготовления высокопрочного полимерного нанокompозита / В.А.Тарасов, Н.А.Степанищев, А.Н.Степанищев, Н.Г.Назаров; 2011153880/05; заявл. 29.12.2011; опубл. 10.07.2013, Бюл. №19.

14. Пат. 106137 РФ, МПК B01F11/02. Ультразвуковое устройство для обработки жидких сред / А.Н.Блохин, А.Г.Ткачев; №2011102154/05; заявл. 20.01.2011; опубл. 10.07.2011, Бюл. №19.