

Висновки

Для зневоднення морквяно-квасоляного харчового порошку запропоновано ступеневий режим з початковою температурою сушильного агенту 100 °С, яку під час другого періоду сушіння зменшують до 70 °С.

Список використаної літератури

1. Лыков, А. В. Теория сушки [Текст] / А. В. Лыков. – М. : Энергия, 1968. – 470 с.
2. Снежкін, Ю. Ф. Тепломасообмінні процеси під час одержання каротиновмісних порошоків [Текст] / Ю. Ф. Снежкін, Ж. О. Петрова. – К. : Академперіодика, 2007. – 162 с.

The process of drying of new functional foods which consist of carrot and kidney bean is analyzed. It is given recommendation in relation to the modes of drying.

Keywords: drying, carrot, kidney bean.

Надійшла до редакції 27.02.2012

УДК 535.024 : 620.168 : 678.02 : 678.5.059

КОЛОСОВ О. Є., д.т.н., пр.н.с.; СІВЕЦЬКИЙ В. І., к.т.н., проф.;
САХАРОВ О. С., д.т.н., проф.; СІДОРОВ Д. Е., к.т.н., доц.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ АСПЕКТИ МОДИФІКАЦІЇ ЕПОКСИДНИХ ПОЛІМЕРІВ ДИСПЕРСНИМИ Й НЕПЕРЕРВНИМИ ВОЛОКНИСТИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ

Проаналізовано фізико-хімічні аспекти модифікації багатокомпонентних епоксидних полімерів, армованих дисперсними й неперервними волокнистими наповнювачами, зокрема, особливості кластероутворення в полімерному композиті, поверхневу взаємодію волокнистих наповнювачів з епоксидними композиціями, механізм молекулярної взаємодії та адгезію армованих епоксидних полімерів, а також доцільність застосування ультразвуку для підвищення ефективності модифікації.

Ключові слова: кластероутворення, наповнювач, епоксидний полімер, ультразвук.

Постановка проблеми

Під час розгляду фізико-хімічних аспектів модифікації багатокомпонентних епоксидних полімерів (ЕП), армованих дисперсними й неперервними волокнистими наповнювачами (ВН), особливо актуальними є питання, пов'язані з особливостями кластероутворення в полімерному композиті, поверхневою взаємодією ВН з епоксидними олігомерами (ЕО), композиціями (ЕК) чи зв'язуючими (ЕЗ), механізмом молекулярної взаємодії між ЕП і ВН, а також адгезією між ними.

Найбільш повно ці питання досліджено в працях [1-4]. Фізико-хімічні аспекти модифікації композицій ЕП розглянуто в працях [7-8]. Встановлено, що ефективним є використання ультразвуку (УЗ) для підвищення ефективності фізико-хімічної модифікації багатокомпонентних ЕП, покращення умов просочування та збільшення міцності адгезійного зв'язку на поверхні контакту наповнювач – полімерна (епоксидна) матриця.

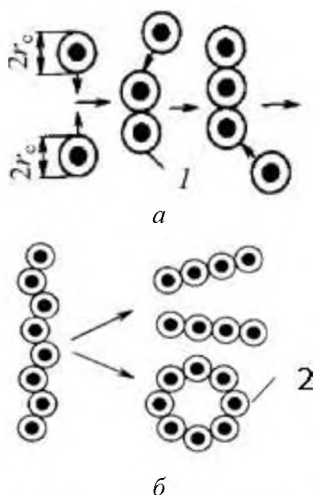
Метою статті є аналіз особливостей кластероутворення в полімерному композиті та фізико-хімічних аспектів модифікації багатокомпонентних епоксидних полімерів, армованих дисперсними й неперервними волокнистими наповнювачами, зокрема, поверхневої взаємодії наповнювачів з епоксидними олігомерами, механізму молекулярної взаємодії та адгезії між епоксидним полімером і наповнювачем, а також доцільності застосування ультразвукового оброблення для підвищення ефективності фізико-хімічної модифікації епоксидних композицій.

© Колосов О. Є., Сівецький В. І., Сахаров О. С., Сідоров Д. Е., 2012

Особливості кластероутворення в полімерному композиті

Під кластером зазвичай розуміють групу частинок наповнювача, відокремлених тонкими прошарками полімеру [2]. Кластерні структури з дисперсних часток утворюються внаслідок дифузійних, седиментаційних процесів, пов'язаних із довільним відносним переміщенням частинок ВН, а також внаслідок вимушеного їх руху під час перемішування (гомогенізації полімерної матриці), що відбувається під дією зовнішніх сил (наприклад, під дією об'ємного УЗ).

Кластероутворення починається із взаємодії двох окремих частинок. Оскільки структура граничного шару формується завдяки намаганням частинок наповнювача зменшити поверхневу енергію, то енергетично вигідніше, якщо граничні (фейзонні) шари окремих частинок починають взаємодіяти між собою. Це призводить до нерівномірного розподілу частинок, одночасно сприяючи компенсації енергетичного надлишку [2].



1 – елементарний двочастинковий лінійний кластер; 2 – кільцеподібний кластер

Рис. 1 – Утворення лінійного (а) і перетворення нестійкого лінійного кластера (б) в полімерному композиті [2]

Збільшення міцності наповненого частинками наповнювача затверділого композиту відбувається, якщо в його об'ємі утворюється просторовий каркас із частинок наповнювача і плівкової фази полімерної матриці. Перехід до каркаса об'ємної полімерної матриці відбувається внаслідок об'єднання та укрупнення малих кластерів. На певному етапі наповнення весь об'єм композиту стає одним кластером з утворенням просторового каркаса, що зміцнює композит.

Окрім цього, на міцність полімерних композитів суттєво впливає дисперсність частинок наповнювача, яку визначають за питомою площею його поверхні. Збільшення розміру частинок зменшує їх поверхневу енергію, а, отже, енергію когезії, зменшуючи міцність композиту. І навпаки: із збільшенням дисперсності наповнювача композит зміцнюється.

З огляду на це, УЗ-дію можна розглядати як чинник, що зміцнює затверділий ЕП завдяки утворенню просторового каркаса та збільшенню дисперсності наповнювача.

Аналіз поверхневої взаємодії наповнювачів з епоксидними олігомерами

Створюючи композиційні матеріали, прагнуть одержати міцний, термічно й гідролітично стійкий зв'язок між поверхнею неорганічного наповнювача й полімерною матрицею, що забезпечує їх спільну «роботу». Щоб забезпечити адгезію ЕП й неорганічного наповнювача, слід утворити міцний хімічний зв'язок, що не гідролізується, тобто на поверхні ВН мають бути групи, здатні до взаємодії з функціональними групами епоксидних зв'язуючих.

Як неорганічні наповнювачі в багатокомпонентних ЕП застосовують різні оксиди, силікати і деякі інші сполуки. Відносно повні дані про хімічну структуру поверхні є лише для оксидів і силікатів [2].

Найхарактернішою рисою таких наповнювачів є наявність гідроксильних поверхневих груп, поведінка й хімічна активність яких може суттєво різнитися, а кількість може бути доволі значною [2, 3]. У

складних силікатах поверхневі групи можуть бути пов'язані з різними атомами, ще більше вирізняючи їхні властивості. У багатьох випадках, особливо в багатокомпонентних полімерних стеклах, склад поверхні відрізняється від складу маси матеріалу [3]. Уміст активних груп може змінюватися на порядок залежно від передісторії наповнювача. Саме гідроксильні групи відіграють визначальну роль під час взаємодії наповнювачів з ЕО.

Окрім гідроксильних груп, на поверхні гідрофільних неорганічних оксидів і силікатів адсорбуються молекули води, кількість яких визначається вологістю навколишнього середовища. Адсорбована вода негативно впливає на адгезію ЕО, перешкоджаючи утворенню міцних хімічних і водневих зв'язків між поверхнею наповнювача й полімером, особливо під час твердіння за нормальної температури. Координаційно-ненасичені центри майже повністю блокуються адсорбованими молекулами води. Адсорбовані молекули та атоми створюють нові поверхневі стани чи змінюють параметри існуючих, а енергетичний спектр поверхні наповнювача багато в чому визначає характер фізичної й хімічної взаємодії полімер – наповнювач [3].

На поверхні наповнювача концентруються також різні домішки, зазвичай полярні сполуки, що активно адсорбуються поверхнею, витісняючи молекули епоксидів і твердників, що суттєво погіршує адгезію.

Особливо велика сорбція води спостерігається, коли у складі наповнювача (хоча би в невеликих кількостях) наявні водорозчинні сполуки, що легко гідролізуються (наприклад оксиди лужних чи лужно-земельних металів). У таких випадках поглинання води суттєво збільшується внаслідок утворення на поверхні наповнювача шару водного розчину. Завдяки цьому величина сорбції набуває значень, що відповідають десяткам і сотням мономолекулярних шарів.

Таким чином, поверхні неорганічних наповнювачів є адсорбційно активними [2, 3]. З огляду на це, на них (якщо наповнювач не очищають заздалегідь) наявні адсорбовані з навколишнього середовища шари води й різних органічних сполук, що погіршують адгезію ЕО. При цьому склад органічних забруднень змінюється в широких межах.

Велике значення має також стан поверхні, що, як зазначено вище, зазвичай вкрита адсорбованими молекулами води та інших сполук. Це ускладнює змочування і взаємодію полімеру з наповнювачем.

Тому актуальним є дослідження ефективних способів очищення поверхні наповнювача безпосередньо перед його просоченням ЕЗ, наприклад за допомогою УЗ, із метою зменшення кількості різних домішок, води та органічних сполук, що адсорбуються поверхнею наповнювача з навколишнього середовища, а також для покращання адгезії.

Особливості поверхневої взаємодії органічних наповнювачів з епоксидними олігомерами

Механізм взаємодії в системах полімерний наповнювач – олігомерне ЕЗ суттєво відрізняється від описаної вище взаємодії олігомерних зв'язуючих із мінеральними наповнювачами. Це обумовлено таким:

- модулі пружності й термічні коефіцієнти розширення наповнювача і матриці є близькими;
- компоненти зв'язуючого можуть проникати в наповнювач, причому найбільш активними є низькомолекулярні твердники (аміни та ангідриди);
- можливе часткове розчинення волокна в полімері;
- взаємодія полімерне волокно – олігомерне зв'язуюче не обмежується поверхнею, а може поширюватися в глибину волокна;
- полімерний наповнювач може розчиняти продукти конденсації й низькомолекулярні домішки у зв'язуючому, що зменшує тенденцію до утворення пор.

Зазначені чинники загалом збільшують монолітність структури матеріалу. Але на поверхні і в об'ємі волокон завжди присутні волога (до 10...12 %) і різні домішки у вигляді низькомолекулярних фракцій волокнуотворюючого полімеру, текстильних замаслювачів, залишків розчинника, інших технологічних домішок, а також забруднень, що поглинаються волокном під час виготовлення, зберігання й перероблення [3]. Вилучити ці домішки, не змінюючи властивості волокна, майже неможливо. Під час виготовлення пластиків вони частково переходять в ЕЗ, змінюючи його властивості. Таким чином, взаємодія олігомерного зв'язуючого з органічними наповнювачами, наприклад капроном, є значно складнішою, аніж з мінеральними, тому дотепер її досліджено недостатньо. Тому актуальним є вивчення такої взаємодії із застосуванням УЗ-обробки, зокрема експериментальним шляхом.

Механізми молекулярної взаємодії між епоксидним полімером і наповнювачем

Між активними функціональними групами епоксидної смоли і наповнювача відбувається хімічна взаємодія з утворенням міцних хімічних зв'язків. Існує також спектр фізичних зв'язків – від ван-дер-

ваальсових до водневих, що обумовлюють змочування, адгезію та утворення міжфазних шарів [2, 3]. Попри важливість цих процесів, багато їх аспектів ще мало досліджено, і щодо них існують різні, часом полярні думки [1–6].

Хімічна взаємодія ЕО з поверхнею підкладки з матеріалу наповнювача чи мінерального наповнювача відбувається за реакціями поверхневих ОН-груп наповнювача з епоксидними групами, твердником (зокрема ангідридним), ОН- чи ефірними групами ЕП; різних поверхневих центрів з ЕП. [2, 3]. Внаслідок реакцій між ЕО і полімером виникають в основному міцні хімічні зв'язки типу С–О, що значною мірою обумовлюють високу адгезію ЕП. Проте вони легко гідролізуються, що є причиною малої водостійкості наповнених епоксидних матеріалів. За хімічної модифікації поверхні ВН епоксидна матриця може взаємодіяти з прищепленими на поверхні наповнювача біфункціональними молекулами, утворюючи негідролізуємих зв'язки Si–O–Si і C–C, які не гідролізуються, підвищуючи водостійкість ЕП [3]. Внаслідок взаємодії епоксидних смол з поверхневими центрами, що не містять ОН-груп, можуть іти й інші, майже не досліджені реакції [2].

Гідроксильні ОН-групи відіграють найбільшу роль під час взаємодії ВН з ЕО. Проте, окрім них, на поверхні наповнювача можуть перебувати адсорбовані з повітря молекули води та інших сполук, що ускладнюють змочування і взаємодію полімеру з наповнювачем [3]. Шляхи вирішення цих проблем можна визначити, розглянувши питання адгезії ЕП і ВН.

Адгезія між епоксидним полімером і наповнювачем

Щоб забезпечити адгезію між ЕП і ВН, слід утворити міцний хімічний зв'язок, що не гідролізується, тобто на поверхні наповнювача мають бути групи, здатні взаємодіяти з функціональними групами ЕЗ.

Механізм міжфазної взаємодії в системах полімер – наповнювач є складним і повністю не з'ясованим, хоча останнім часом цю проблему інтенсивно досліджують на прикладі лінійних кристалічних і, меншою мірою, аморфних полімерів [2, 3]. У випадку ЕП дослідження взаємодії полімер – наповнювач ускладнюється тим, що:

подібні матеріали утворюються внаслідок твердіння низькомолекулярних олігомерів у присутності наповнювача; останній може впливати не лише на надмолекулярну, але й молекулярну структуру полімеру, а також на твердіння олігомерного зв'язуючого, вступаючи в реакції з реакційноздатними групами ЕО і твердників;

оскільки утворення ЕП з ЕО і твердника відбувається в присутності наповнювача, важко відокремити вплив технологічних чинників і поверхневі ефекти; до того ж, сильнозшиті системи, що утворюються під час твердіння, є неплавкими й нерозчинними, що ускладнює їхнє дослідження;

окрім зміни властивостей полімеру та його молекулярної структури біля поверхні наповнювача, в епоксидних пластиках зазвичай спостерігається також підвищена концентрація макродефектів у вигляді пор і тріщин, що також впливає на адгезійну міцність [2, 3].

Поява згаданих дефектів обумовлена неповнотою змочування поверхні наповнювача полімером, концентрацією внутрішньої напруги і легшим зародженням газових пухирців на межі їх поділу. При цьому граничний шар більшою мірою схильний до впливу різних забруднень, що перебувають на поверхні поділу.

Щоб збільшити міцність адгезійного зв'язку на поверхні поділу наповнювача, її обробляють, наприклад, поверхнево-активними речовинами (ПАР) [3]. За аналогією з обробленням ПАР, можна очікувати, що УЗ-обробка поверхні ВН (своєрідна УЗ-активація) також сприятиме зміцненню адгезійного зв'язку на поверхні поділу волокно – епоксидна матриця.

Застосування УЗ-оброблення значно скорочує кількість повітряних пор. При цьому відбувається рівномірний розподіл ЕЗ за перерізом просоченого орієнтованого ВН (у вигляді органоволокна марки СВМ) порівняно з композитом, необробленим УЗ [7, 8]. У першому випадку (рис. 2, а) візуально спостерігаються області, що містять велику кількість ЕЗ, тобто відбувається нерівномірний розподіл ЕЗ за перерізом композиту. У другому випадку (рис. 2, б) кожне волокно рівномірно просочується ЕЗ, а композит утворює монолітну сполуку. Зменшення дефектності відбувається, напевно, завдяки більш рівномірному перемішуванню (гомогенізації ЕЗ), кращим розподілу компонентів (гомогенізації композитної системи) і взаємодії на межі поділу ЕЗ – ВН, збільшенню площі контакту, а також скороченню кількості граничних ефектів.

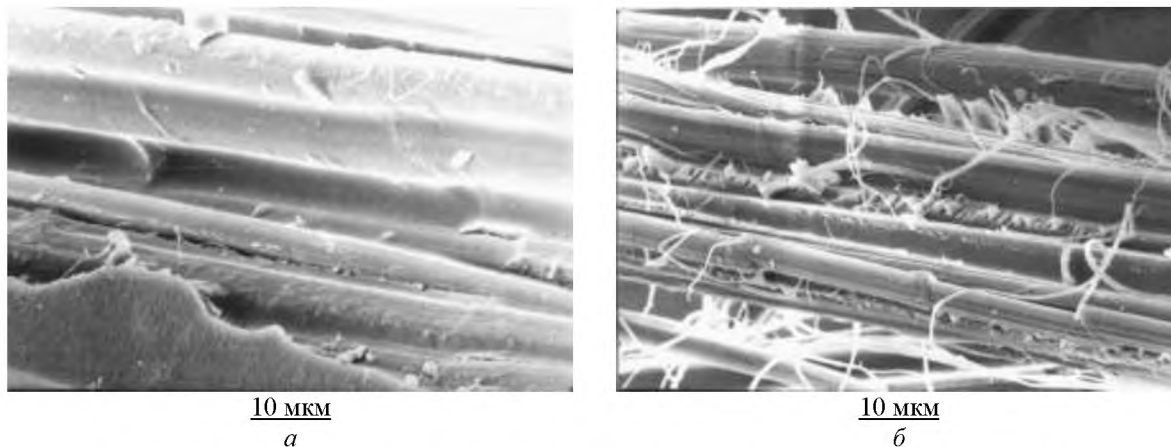


Рис. 2 – Мікрофотографія руйнування затверділого ЕП на основі ЕХД-МК-СВМ, одержаного без (а) і з застосуванням (б) УЗ-оброблення (збільшення $\times 1000$)

Висновки

Кластерні структури з дисперсних частинок утворюються завдяки дифузійним, седиментаційним, іншим процесам, пов'язаним із відносним переміщенням частинок наповнювача, а також внаслідок вимушеного їх руху під час перемішування (гомогенізації полімерної матриці), що відбувається під дією зовнішніх сил (наприклад УЗ). Тому кластероутворення можна «покращити», підвищивши ступінь гомогенізації наповненої ЕК, наприклад ефективною УЗ-дією на неї.

Ефективним технологічним напрямом одержання наповнених ЕК є очищення поверхні наповнювача безпосередньо перед його просоченням ЕЗ, наприклад УЗ, для зменшення кількості різних домішок, води та органічних сполук, що адсорбуються поверхнею наповнювача з навколишнього середовища, а також для покращання адгезії. Можна очікувати, що УЗ-оброблення поверхні ВН також сприятиме зміцненню адгезійного зв'язку на поверхні поділу волокно — епоксидна матриця

Молекулярна взаємодія між полімером і наповнювачем може відбуватися шляхом взаємодії між активними функціональними групами ЕО і наповнювача з утворенням міцних хімічних зв'язків. Спостерігається спектр фізичних зв'язків – від ван-дер-ваальсових до водневих, що обумовлюють змочування, адгезію та утворення міжфазних шарів.

УЗ-модифікація ЕО супроводжується підвищенням рухливості молекул полімерного середовища та інтенсифікацією структурних перетворень. Це активує ЕО завдяки появі в них електричних зарядів, багатих на енергію дисоційованих та іонізованих молекул, а також атомів і вільних радикалів, тобто до інтенсифікації хімічної взаємодії епоксидних смол із поверхнею армуючого наповнювача за їх суміщення.

Список використаної літератури

1. *Букетов, А. В.* Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів [Текст] / А. В. Букетов, П. Д. Стухляк, Є. М. Кальба. — Тернопіль : Збруч, 2005. – 182 с.
2. *Воронков, А. Г.* Эпоксидные полимеррастворы для ремонта и защиты строительных изделий и конструкций: учебное пособие [Текст] / А. Г. Воронков, В. П. Ярцев. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2006. – 92 с.
3. *Чернин, И. З.* Эпоксидные полимеры и композиции [Текст] / И. З. Чернин, Ф. М. Смехов, Ю. В. Жердев. – М. : Химия, 1982. – 232 с.
4. *Липатов, Ю. С.* Структура и прочность полимеров [Текст] / Ю. С. Липатов. – М. : Химия, 1980. – 259 с.
5. *Гуль, В. Е.* Структура и прочность полимеров [Текст] / В. Е. Гуль. – М. : Химия, 1978. – 328 с.
6. *Кулезнев, В. Н.* Смеси полимеров [Текст] / В. Н. Кулезнев. – М. : Химия, 1980. – 304 с.
7. *Колосов, О. Є.* Технологія одержання багатокомпонентних епоксиполімерів із застосуванням направленої фізико-хімічної модифікації [Текст] / О. Є. Колосов, В. І. Сівецький, Є. М. Панов. – К. : НТУУ «КПІ», 2010. – 220 с.
8. *Колосов, О. Є.* Математичне моделювання базових процесів виготовлення полімерних композиційних матеріалів із застосуванням ультразвукової модифікації [Текст] / О. Є. Колосов, В. І. Сівецький, Є. М. Панов та ін. – К. : ВД «Едельвейс», 2012. – 268 с.

Is analyzed the few aspects of physical and chemical modification for a multicomponent epoxy polymers, which are reinforced for dispersible and continuous fibred filaments, in particular, features of clasteric foundation in a polymeric composite, superficial co-operating of fibred filaments with epoxy compositions, mechanism of molecular co-operation and adhesion of the reinforced epoxy polymers, and also expedience of application of ultrasonic for the increasing of modification efficiency.

Keywords: cluster, surface, co-operation, adhesion, epoxy polymer, ultrasonic.

Надійшла до редакції 05.05.2012

УДК 678.057

САХАРОВ О. С., д.т.н., проф.; **СІВЕЦЬКИЙ В. І.,** к.т.н., проф.; **СОКОЛЬСЬКИЙ О. Л.,** к.т.н., доц.;
КУШНІР М. С., магістрант; **КОВАЛЕНКО К. Г.,** магістрант; **БЕХ С. В.,** магістрант
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ЗМІШУВАННЯ РОЗПЛАВІВ ТЕРМОПЛАСТІВ У КОАКСІАЛЬНОМУ ЗАЗОРІ

Досліджено залежність ефективності змішування полімерів у коаксіальному зазорі від співвідношення в'язкості дисперсійного середовища й диспергованого матеріалу для двох варіантів обертового руху циліндрів.

Ключові слова: коаксіальний зазор, змішування полімерів, ефективність змішування.

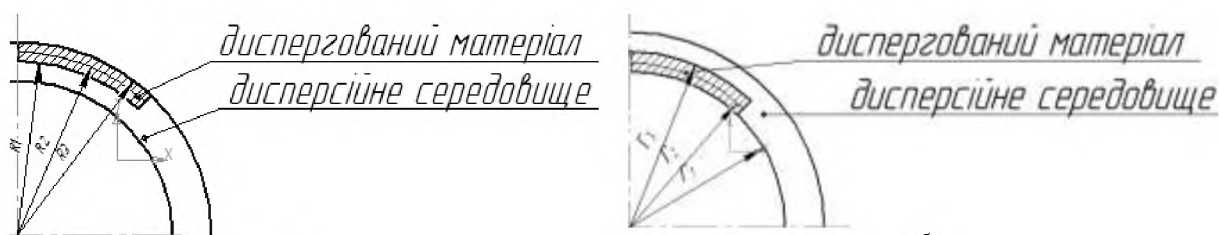
Постановка проблеми

Під час виробництва в полімерні матеріали й вироби з них зазвичай вводять стабілізатори, наповнювачі, барвники, пластифікатори та інші добавки. Якість виробу безпосередньо залежить від ефективності їхнього змішування, яку оцінюють за накопиченою деформацією, тривалістю процесу, напруженням зсуву тощо. Оскільки ці інтегральні показники не дозволяють одержати повне уявлення про змішування, для опису процесу застосовують числове моделювання [1, 2].

Метою статті є опис змішування розплавів термопластів, реалізованого в коаксіальному зазорі між двома циліндрами під впливом обертового руху одного з них за змінних параметрів повздожньої течії.

Результати досліджень

Змішування в коаксіальному зазорі завдовжки 300 мм розглядали для випадків введення полімеру зі швидкістю 0,1 м/с біля зовнішнього циліндра змішувального пристрою діаметром 90 мм за обертання внутрішнього діаметром 90 мм зі швидкістю 4 і 16 рад/с і навпаки (рис. 1) за співвідношення в'язкості ДМ і ДС 1:0,1; 1:1 і 1:10.



а
б
а – біля зовнішнього циліндра за обертання внутрішнього;
б – біля внутрішнього циліндра за обертання зовнішнього

Рис. 1 – Схеми введення полімеру в коаксіальний зазор

© Сахаров О. С., Сівецький В. І., Сокольський О. Л., Кушнір М. С., Коваленко К. Г., Бех С. В., 2012