

18. Werther, J. (1978), "Mathematische Modellierung von Wirbelschichtreaktoren", *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 50, No. 11, pp. 850–860.
19. Kato, K. and Wen, C.Y. (1969), "Bubble assemblage model for fluidized bed catalytic reactors", *Chem. Eng. Sci.* vol. 24, pp. 1351–1369.
20. Davidson, J.F. (1961), "Symposium on Fluidization – Discussion", *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, Vol. 39, pp. 230–232.
21. Kobayashi, H., Arai, F. and Sunawaga, T. (1967), "Fluidization models", *Chem. Eng. Tokyo*, vol. 31, p. 239.
22. Kobayashi, H., Arai, F. and Chiba, T. (1965), "Behavior of bubbles in a gas-solid fluidized bed", *Chem. Eng. Tokyo*, vol. 29, pp. 858–863.

УДК 678.026

МАЛАЩУК Н.С., магістр.; РОМАНЧУК Б. В., асп.;
КОЛОСОВ О. Є., д.т.н., с.н.с., проф.; СІВЕЦЬКИЙ В. І., к.т.н., проф.
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ (огляд)

Проаналізовано інноваційні методи модифікування полімерних композиційних матеріалів на основі епоксидних олігомерів, зокрема, нановуглецевих, а також компонентів із пам'яттю форми. Визначено перспективні шляхи у напрямі розроблення рецептури й технологій виробництва композиційних матеріалів і конструкційних виробів із них із застосуванням датчиків напружено-деформованого стану. Описано методологічний підхід, що передбачає чисельне моделювання процесів підготовки полімерних композиційних матеріалів і формування виробів із них і проектування полімерного обладнання й формувального оснащення з урахуванням дії залишкових напружень. Передбачається визначити необхідну кількість інтелектуальних датчиків для отримання інформації про напружено-деформований стан полімерної композиції й виробів з неї, а також установлювати ефективні параметри ультразвукового оброблення полімерної матриці на стадіях компаундування та ультразвукового просочування. Також передбачається встановити ефективне співвідношення полімерної матриці, армувального макронаповнювача й наномодифікаторів, схеми розташування датчиків у просоченому напівфабрикаті або в інтелектуальному полімерному композиційному матеріалі.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, композиційний матеріал, нанотехнологія, модифікування, напружено-деформований стан.

© Малащук Н. С., Романчук Б. В., Колосов О. Є., Сівецький В. І., 2016.

Постановка проблеми та аналіз попередніх досліджень. Розроблення нових перспективних полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) пов'язано, поряд з іншим, із інноваціями останнього часу – вуглецевими нанотрубками (ВНТ), датчики напружено-деформованого стану (НДС), матеріалами з ефектом пам'яті форми тощо.

ВНТ було винайдено на початку 1990-х [1]. Вони мають унікальні пружно-міцнісні, теплофізичні та електричні властивості. Завдяки малій дефектності структури, а також здатності до деформацій вуглецевих циклів, за високої жорсткості на розтяг нанотрубки легко згинаються. Тому не дивно, що їх не обійшли увагою й розробники епоксидних ПКМ. Так, наприклад, наномодифіковані матеріали на епоксидній основі широко використовують для підвищення експлуатаційних характеристик технологічного устаткування.

Останнім часом для покращання властивостей ПКМ широко використовують дисперсні й волокнисті наповнювачі. Їхнє введення в епоксидне зв'язуюче утворює гетерогенні ізотропні чи анізотропні матеріали. Властивості таких матеріалів визначаються властивостями полімерної матриці чи наповнювача. У першому випадку одержують ізотропний матеріал із достатньо високими адгезійними й когезійними властивостями відносно вихідної (ненаповненої) матриці [3].

За відсутності специфічних взаємодій олігомера з поверхнею неактивного наповнювача молекулярна рухливість від його природи майже не залежить [4]. Але введення навіть невеликої кількості (до 1 %) дрібнодисперсних наповнювачів може суттєво змінити фізико-механічні властивості композитів [5].

Одним з ефективних шляхів підвищення експлуатаційних характеристик композитів є застосування ультразвукового оброблення (УЗО). При цьому важливим є передача потужного імпульсу протягом короткого проміжку часу, що значно пришвидшує взаємодії у системі «адгезив – субстрат» [6].

Існує три методи формування адгезійних з'єднань із використанням УЗ-коливань високої інтенсивності: на стадії формування адгезиву; на стадії нанесення адгезійної маси на матеріал; із попереднім нанесенням адгезиву, склеюванням поверхонь і передачею УЗ-енергії крізь матеріал самої деталі. УЗО забезпечує краще зшивання поверхневих шарів матриці й зменшення (до 2 %) повітряних включень, що суттєво підвищує коефіцієнти характеристики озвученого композиту [7].

Доведено перспективність нановуглецевого модифікування реактопластичних композиційних матеріалів на основі епоксидних олігомерів за ефективних концентрацій нановуглецевого наповнювача [8]. Проте дані про ефективний вміст наповнювача різняться досить суттєво.

У сфері створення інтелектуальних полімерних композиційних матеріалів (ІПКМ) слід відзначити білоруських і російських вчених [9–13]. Ними розроблено досліду технологію формування ІПКМ, зокрема, шляхом введення в конструкційний матеріал сенсорних елементів на основі оптичних волокон із брегівськими ґратками. Це дозволяє здійснювати моніторинг напружено-деформованого стану (НДС) конструкції під час її експлуатації. Одержано дослідні зразки ІПКМ і розроблено технологію виготовлення лонжеронів.

Згадані та інші напрацювання потребують продовження й доповнення, особливо в частині створення сучасних композицій і відповідальних виробів із них. Варто визначити перспективні напрями нановуглецевого модифікування та інтелектуалізації ІПКМ на основі епоксидних олігомерів, дослідити вплив конструктивно-технологічних параметрів обладнання на приготування ІПКМ, у тому числі можливість одночасного введення в композиції компонентів із пам'яттю форми, наприклад, сплавів з магнітними властивостями, волоконно-оптичних і п'єзоелектронних датчиків і наномодифікаторів.

Метою статті є аналіз основних напрямів створення нових термо- й реактопластичних ІПКМ із заздалегідь заданим комплексом властивостей.

Виклад основного матеріалу. На фізико-механічні властивості полімерних матриць впливають технологічні режими приготування ІПКМ, різного роду включення й дефекти, які зумовлюють різні механізми руйнування затверділої полімерної матриці. Прогнозування властивостей кінцевих композитів із наповнювачами нанометрового діапазону є ще більш складним завданням.

Виходячи з припущення, що в напруженому стані дисперсні включення є перешкодою рухомому фронту тріщини, довжина фронту тріщини збільшується з його прогинанням між кожною парою сусідніх дисперсних частинок [8]. Якщо місця затримки в перерізі тріщини є безрозмірними точками, а прорив відбувається, коли фронт тріщини між точками затримки має напівкруглу форму, енергія руйнування системи $\gamma = \gamma_0 + L_{\phi}/d_c$, де γ_0 – енергія руйнування матеріалу матриці; L_{ϕ} – довжина фронту тріщини; d_c – середня відстань між дисперсними частинками наповнювача. Енергія руйнування затверділої наповненої матриці зростає із зменшенням відстані між частинками, тобто концентрація останніх у полімерній матриці підвищується. Фронт тріщини не взаємодіє з окремими частинками, коли їхнє зближення є максимальним, внаслідок чого енергія руйнування зменшується.

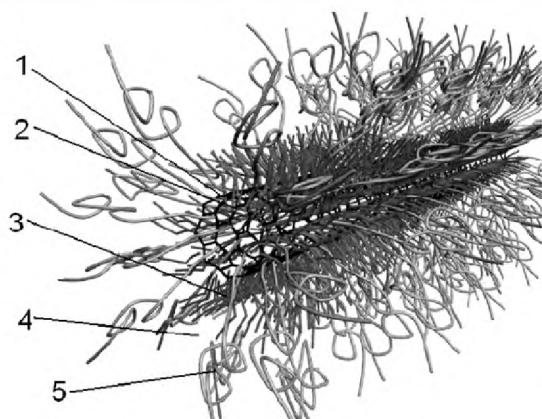
Частинки наповнювача можуть бути дефектами матриці, адже вони є концентраторами напруження й причиною виникнення тріщин. Зона напруження в частинках і навколо них зростає із збільшенням їхнього розміру. Розтріскування відбуватиметься, лише коли розмір частинок буде більшим, ніж $d_{кр} = \gamma E / (q k_c)^2$, де γ – питома поверхнева енергія; E – модуль пружності елементарного об'єму, де виділяється енергія; q – прикладені напруження; k_c – коефіцієнт концентрації напружень на дисперсному включенні [8].

Зовнішні напруження не мають перевищувати межі міцності для крихких і межі текучості для пластичних матеріалів. Виходячи з цього, можуть бути оцінені критичні розміри $d_{кр}$, за яких у матеріалі можуть з'явитися відшарування. Зокрема, для необроблених апретуючими складами дисперсних наповнювачів у склоподібному епоксидному полімері $d_{кр} \approx 3 \cdot 10^{-7}$ мкм. У кожному конкретному випадку $d_{кр}$ залежатиме від стану меж поділу, локального напруженого стану, механізму утворення відриву та інших чинників. Однак для ініціювання відшарування в низькомодульних матрицях потрібні відносно «великі» розміри включень.

Важливий вплив на полімерне зв'язуюче має орієнтувальний вплив наповнювача. Орієнтування здійснюється не лише в адсорбованих молекулах, але й пов'язаних безпосередньо з ними (як відгук на ближню взаємодію). Дальнодія не обмежується впливом поверхневих силових полів.

Мікроусадкові явища, що спостерігаються під час формування ІПКМ, також спричинюють об'ємне орієнтування (рис. 1).

Завдяки зменшенню частки міжглобулярних аморфних прошарків полімеру в межовому шарі відбувається збільшення ступеня кристалічності. Тому об'ємна маса полімеру в межовому шарі зростає порівняно з об'ємною фазою. Із межових шарів матриці утворюється каркас, носіями якого є частинки дисперсного наповнювача. При цьому наявність такого каркасу суттєво впливає на фізико-механічні характеристики композиту.



1 – ВНТ; 2 – адсорбований мікрошар;
3 – орієнтований шар; 4 – перехідний шар;
5 – полімер в об'ємній фазі

Рис. 1 – Морфологія межового шару біля поверхні ВНТ [8]

ного вмісту й виду дозволить зменшити масу конструкційних елементів на 10 % і більше, а також суттєво покращити експлуатаційні властивості ПКМ.

Спрямованої зміни структури й властивостей виробів із термореактивних полімерів можна досягти за допомогою УЗ-кавітації, що сприяє згортанню міжвузлових фрагментів уздовж вісі деформації.

Для оцінки НДС виробів із ПКМ необхідним є визначення мінімальної кількості інтелектуальних датчиків для забезпечення можливості постійного отримання шуканої інформації. Потрібну кількість інтелектуальних датчиків планується встановити експериментальним шляхом. Одночасно передбачається встановити ефективне співвідношення полімерної матриці, армувального макронаповнювача, наномодифікаторів, розташування датчиків у просоченому напівфабрикаті або компаундованому ПКМ.

У цілому, варто дослідити:

– рецептури модифікованих, епоксидних композицій із заданим рівнем технологічних і фізико-механічних властивостей, призначених для одержання блочних термоосадних виробів, інших наномодифікованих ПКМ;

– конструктивно-технологічні параметри формувального устаткування та УЗ-засобів, ефективні режимні параметри фізико-хімічного модифікування термореактивних полімерів для отримання термоосадних;

– режими УЗ-кавітаційної технології термореактивних полімерів [14];

– методики визначення та введення потрібної кількості інтелектуальних датчиків для отримання достатнього рівня інформації про НДС полімерної композиції й виробів із них;

– методики проектування елементів формувального устаткування на основі аналізу результатів досліджень поведінки реологічно складних середовищ у нестационарних процесах перероблення полімерів;

– методики уточненого моделювання тривимірного руху багатокомпонентних складних реологічних середовищ у робочих каналах складної геометричної форми;

– методику розрахунку НДС термоосадних виробів, що дозволяє оптимізувати параметри їхнього виготовлення;

– технічні рекомендації з удосконалення конструкцій пластикаційних й формувальних пристроїв машин для зменшення впливу в'язкопружних властивостей композицій на форму й розмірну точність виробів на базі ПКМ.

Висновки. Визначено перспективні напрями досліджень для розроблення технології та обладнання для одержання наномодифікованих та інтелектуальних полімерних композиційних матеріалів. Що стосується наномодифікування, доцільною є така послідовність робіт: дослідження розподілу дисперсних частинок у рідкому епоксидному зв'язуючому; встановлення впливу модифікування матриці вуглецевими наночастинками; розроблення дослідної технології введення наночастинок та/чи датчиків НДС у зв'язуюче.

Метою подальших досліджень є встановлення часових параметрів диспергування й визначення мінімально достатньої кількості й типів датчиків для отримання достовірної інформації про НДС ПКМ.

Щоб отримати позитивний ефект від наповнення густічастих термореактивних полімерних матриць жорсткими дисперсними частинками варто дотримуватися таких умов:

– ступінь наповнення має перебувати в оптимальних межах, обумовлених розміром дисперсних частинок;

– бажано використовувати дисперсні частинки нанометрового діапазону;

– наповнювач повинен мати адгезію до матеріалу полімерної матриці, переважно з хімічним зв'язком.

Часові параметри диспергування ВНТ визначити складно, оскільки відсутні дані щодо середньої довжини й розмірів вуглецевих нанотрубок в агломераті. Тому ці величини встановлюють експериментально. В'язкість композиції зростає із збільшенням концентрації дисперсного наповнювача, проте це зростання не завжди є пропорційним вмісту ВНТ.

Наголошується на ефективності вуглецевих наномодифікаторів для виготовлення конструкційних елементів із ПКМ. Очікується, що встановлення їхнього ефективного вмісту дозволить зменшити масу конструкційних елементів на 10 % і більше, а також суттєво покращити експлуатаційні властивості ПКМ.

Список використаної літератури

1. Колосов О. Є. Одержання високоякісних традиційних та наномодифікованих реактопластичних полімерних композиційних матеріалів / О. Є. Колосов. – К. : Політехніка, 2015. – 197 с.
2. Бартенев Г. М. Физика и механика полимеров / Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленов. – М. : Высш. шк., 1983. – 256 с.
3. Букетов А. В. Властивості модифікованих ультразвуком епоксипластів / А. В. Букетов, П. Д. Стухляк, І. В. Чихіра – Тернопіль : Крок, 2011. – 201 с.
4. Фабуляк Ф. Г. Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях / Ф. Г. Фабуляк. – К. : Наук. думка, 1983. – 144 с.
5. Липатов Ю. С. Наполненные кристаллизующиеся полимеры / Ю.С. Липатов. – К. : Наук. думка, 1980. – 260 с.
6. Вплив агресивного середовища бензину на адгезійну та когезійну міцності градієнтних полімерних покриттів / А. В. Букетов, П. Д. Стухляк, І. В. Чихіра, М. А. Долгов // Наук. вісн. НЛТУ України. – 2010. – Вип. 20.14. – С. 115-122.
7. Трофимов Н. Н. Применение ультразвука в технологии создания адгезионных соединений / Н. Н. Трофимов, С. И. Пугачев. – Л. : ЛДНТП, 1979. – 20 с.
8. Блохин А. Н. Разработка процесса наноуглеродного модифицирования композиционных материалов на основе эпоксидных смол и его аппаратного оформления : автореф. ... дисс. канд. техн. наук : 05.17.06, 05.17.08 / А. Н. Блохин. – Тамбов, 2012. – 15 с.
9. Попов Ю. О. Новое поколение материалов и технологий для изготовления лонжеронов лопастей вертолета / Ю. О. Попов, Т. В. Колокольцева, А. В. Хрульков //Авиационные материалы и технологии. – 2014. – № 2. – С. 5–9.
10. Тимошков П. Н. Современные технологии производства полимерных композиционных материалов нового поколения / П. Н. Тимошков, Д. И. Коган // Труды ВИАМ. – 2013. – № 4.
11. Песецкий С. Н. Полимерные композиты технического назначения / С. Н. Песецкий // Наука и инновации. – 2013. – № 9 (127). – С. 7–10.
12. Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года / Е. Н. Каблов // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – № 2. – С. 7-17.
13. Соколов И. И. Углепластики и стеклопластики нового поколения / И. И.Соколов, А. Е. Раскутин // Труды ВИАМ. – 2013. – № 4.
14. Колосов О. Є. Одержання волокнистонаповнених реактопластичних полімерних композиційних матеріалів із застосуванням ультразвуку / О. Є. Колосов, В. І. Сівецький, О. П. Колосова. – К. : Політехніка, 2015. – 295 с.

Надійшла до редакції 20.11.2015

Malaschuk N. S., Romanchuk B. V., Kolosov A. E., Sivetskiy V. I.

INNOVATIVE TECHNOLOGIES OF MANUFACTURING OF MODIFIED POLYMER (review)

The analysis of the literature and reviewed the existing methods of nanocarbon modification of polymer composite materials based on epoxy oligomers, as well as components with shape memory, is done. The prospective ways towards the development of formulation and manufacturing technologies of composite materials and engineering products from them using sensors stress-strain state are shown. The features of the process of modification of nanocarbon reactoplastic composite materials based on epoxy oligomers are analyzed. Composite materials based on epoxy are widely used in engineering and various industries to improve the operational performance of the process equipment. Physical and mechanical properties of polymer matrices associated with a specific stress-strain state. This is caused by the presence of different types of inclusions and defects that actually cause the different mechanisms of destruction of hardened polymer matrix with specific types of destruction of polymer composite materials. Based on the assumption that the dispersion inclusion represent an obstacle to moving crack front formed by the state of stress. The length of the crack front increases in proportion as this front flexes between each pair of adjacent dispersed particles.

The length of the crack front that increasing (the Leng's model), can make a significant contribution to the energy of destruction the brittle composite with dispersed particles, which are oxirane polymers. This model is used at the nanoscale to simplify the consideration of the mechanism of destruction. The zone of tension inside and around the particles increases with increase of particle size. Thus, increasing the stored energy of deformation destruction associated with a dispersed particle. This approach means that under these conditions the cracking will occur only

when the size of the particles more than a certain critical size d_{kr} . The value of equivalent diameter d_{kr} purely estimated character, since in each case it depends on a state border of distribution, a local stress state, a mechanism of separation and other factors.

The described embodiments of the methodological approach, which provides a numerical simulation of the preparation of polymer composite materials and molding products made of them, as well as the design of the polymer forming tooling and equipment, taking into account the action of residual stresses. According to this approach, it provided experimentally determining the required number of intelligent sensors to provide the possibility of obtaining a sufficient level of information on the stress-strain state of the polymer composition and products from them, and establishing effective parameters of low-frequency ultrasonic treatment of the polymer matrix during the compounding step in the intelligent polymer composite (IPKM) and impregnating and molding products, which are mainly: frequency, amplitude, intensity, time, temperature. As part of this approach is also expected to establish effective percentage of the polymer matrix, reinforcing macrofiller nanomodifiers, the location of the sensors in the semi-finished product impregnated (prepreg) or compounded IPKM.

Keywords: carbon nanotubes, composite, fiber, filler, binder, cohesive strength, layer, nanotechnology, matrix, stress-strain state.

References

1. Kolosov, O.Ye. (2015), *Oderzhannia vysokoiakisnykh tradytsiinykh ta nanomodifikovanykh reaktoplastychnykh polimernykh kompozytsiinykh materialiv* [Obtaining of high quality traditional and nanomodified thermoset polymer composites], Politehnica, Kyiv, Ukraine.
2. Bartenev, G.M. and Zelenev, Y.V. (1983), *Fizika i mehanika polimerov* [Physics and mechanics of polymers], Vysshaya shkola, Moscow, USSR.
3. Buketov, A.V., Stuhlyak, P.D. and Chyhira, I.V. (2011), *Vlastyivosti modyfikovanykh ultrazvukom epoksyplastiv* [The properties modified by ultrasonic epoxy plastic], Krok, Ternopil, Ukraine.
4. Fabuljak, F.G. (1983), *Molekuljarnaja podvizhnost' polimerov v poverhnostnykh slojah* [The molecular mobility in the surface layers of polymers], Naukova dumka, Kyiv, Ukraine.
5. Lipatov, Ju.S. (1980), *Napolnennye kristallizujushiesja polimery* [Stuffed crystallizing polymers], Naukova dumka, Kyiv, Ukraine.
6. Buketov, A.V., Stukhliak, P.D., Chykhira, I.V. and Dolhov, M.A. (2010), "The impact of aggressive environment petrol to adhesive and cohesive strength of the gradient polymer coating", *Naukovyj visnyk NLTU Ukrainy*, vol. 20.14, pp. 115-122.
7. Trofimov, N.N. and Pugachev, S.I. (1979), *Primenenie ul'trazvuka v tehnologii sozdanija adgezionnykh soedinenij* [The using of ultrasonic in the technology of adhesive joints], LDNTP, Leningrad, USSR.
8. Blokhin, A.N. (2012), "The development of radiocarbon modification of composite materials based on epoxy resins and its hardware design", *PhD Thesis*, Tambov, Russia.
9. Popov, Ju.O., Kolokol'ceva, T.V. and Hrul'kov, A.V. (2014), "The new generation of materials and technologies for manufacturing the spar helicopter blades", *Aviacionnye materialy i tehnologii*, vol. 2, pp. 5-9.
10. Timoshkov, P.N. and Kogan, D.I. (2013), "Modern production technologies of polymer composite materials of new generation", *Trudy VIAM*, vol. 4 (viam-works.ru).
11. Peseckij, S.N. (2013), "Polymer composites of technical designation", *Nauka i innovacii*, vol. 9 (127), pp. 7-10.
12. Kablov, E.N. (2012), "The strategic directions of development of materials and technologies to process them for the period until 2030", *Aviacionnye materialy i tehnologii*, vol. 2, pp. 7 - 17.
13. Sokolov, I.I. and Raskutin, A.E. (2013), "Carbon and fiberglass of new generation", *Trudy VIAM*, vol. 4 (viam-works.ru).
14. Kolosov, O.Ye., Sivets'kyj, V.I. and Kolosova, O.P. (2015), *Oderzhannia voloknystonapovnenykh reaktoplastychnykh polimernykh kompozytsiinykh materialiv iz zastosuvanniam ul'trazvuku* [Preparation of fiber-filled reactoplastic polymers using ultrasonic], Politehnica, Kyiv, Ukraine.