

В.А. Тарасов, Н.А. Степанищев,  
В.А. Романенков, А.И. Алямовский

## **ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА И ТЕХНОЛОГИЧНОСТИ ПОЛИЭФИРНОЙ МАТРИЦЫ КОМПОЗИТНЫХ КОНСТРУКЦИЙ НА БАЗЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЯ**

*Установлены закономерности приготовления наносuspензий в ультразвуковом поле. Предложена методика производственного выбора технологических параметров ультразвукового наномодифицирования полиэфирной матрицы композитных конструкций. Получены соотношение для расчета длительности ультразвуковой обработки связующего, которая обеспечивает требуемую однородность суспензии, а также формула определения мощности ультразвукового генератора для наномодифицирования связующего.*

**E-mail: steklaus@bk.ru**

**Ключевые слова:** наносuspензии, углеродные нанотрубки, ультразвуковое воздействие, агломерат, время обработки, концентрация нанотрубок.

Качество и технико-экономические показатели производства композитных конструкций ракетно-космической и авиационной техники в значительной степени зависят от прочности и технологичности матрицы композиционного материала.

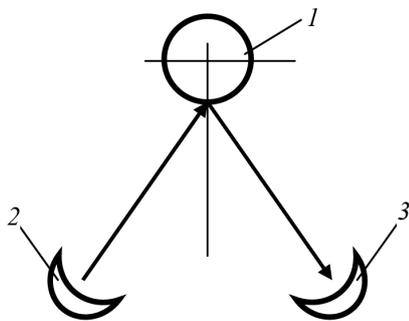
Современным инструментом улучшения свойств матрицы является наполнение жидкого связующего в ультразвуковом поле углеродными нанотрубками (УНТ). Как показано в работах [1, 2], в зависимости от типа и технологии получения УНТ прочность матрицы возрастает на 30...50 %, что благоприятно сказывается на снижении газопроницаемости композитных конструкций. Такие показатели технологичности конструкций, как вязкость связующего и тепловыделение (температура экзотермической реакции) при полимеризации, снижаются соответственно на 25 и 20 %.

**Проведение экспериментов.** Исследователям при создании полимерных нанокомпозитов приходится решать две задачи: 1) определение оптимальной концентрации УНТ; 2) разработка методики введения УНТ [3, 4]. Основная проблема при наномодифицировании матрицы состоит в необходимости разрушения агломератов УНТ и обеспечении равномерности распределения нанотрубок в объеме связующего. Задачей этой работы является установление связи между параметрами ультразвукового излучателя и временем обработки свя-

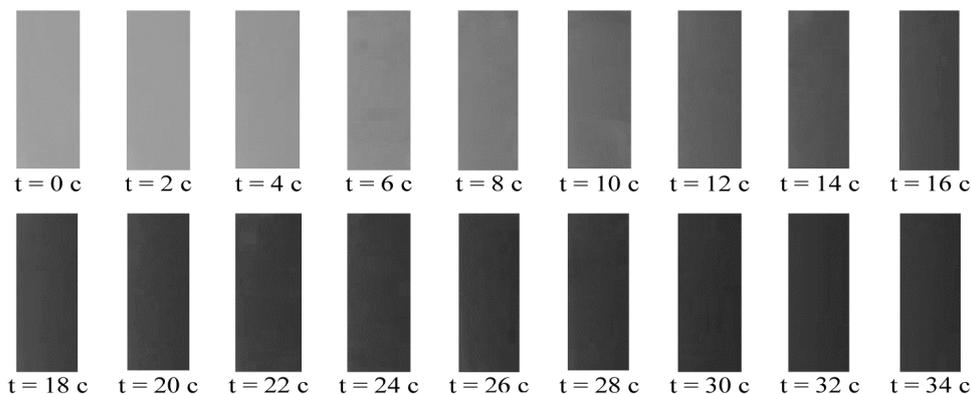
зующего в целях достижения равномерности структуры наномодифицированного связующего.

В основу экспериментального исследования особенностей процесса наномодифицирования связующего было положено то обстоятельство, что УНТ под воздействием ультразвука отделяются от агломератов, окрашивая связующее в черный цвет, причем по мере увеличения однородности наносuspензии интенсивность черного цвета возрастает. В экспериментах использовали лабораторную ультразвуковую установку ЛУЗД-1,5/21-3,0, которая имела следующие параметры: мощность — 1,5 кВт; частота — 21,7 кГц; амплитуда — 25,5 мкм; рабочий объем для обработки связующего — 1,5...2,0 л с погруженным волноводом (диаметр — 35 мм).

Для контроля изменения концентрации УНТ в suspension была использована цифровая видеокамера (рис. 1), которая позволяла выполнить фоторегистрацию процесса наномодифицирования связующего (рис. 2).



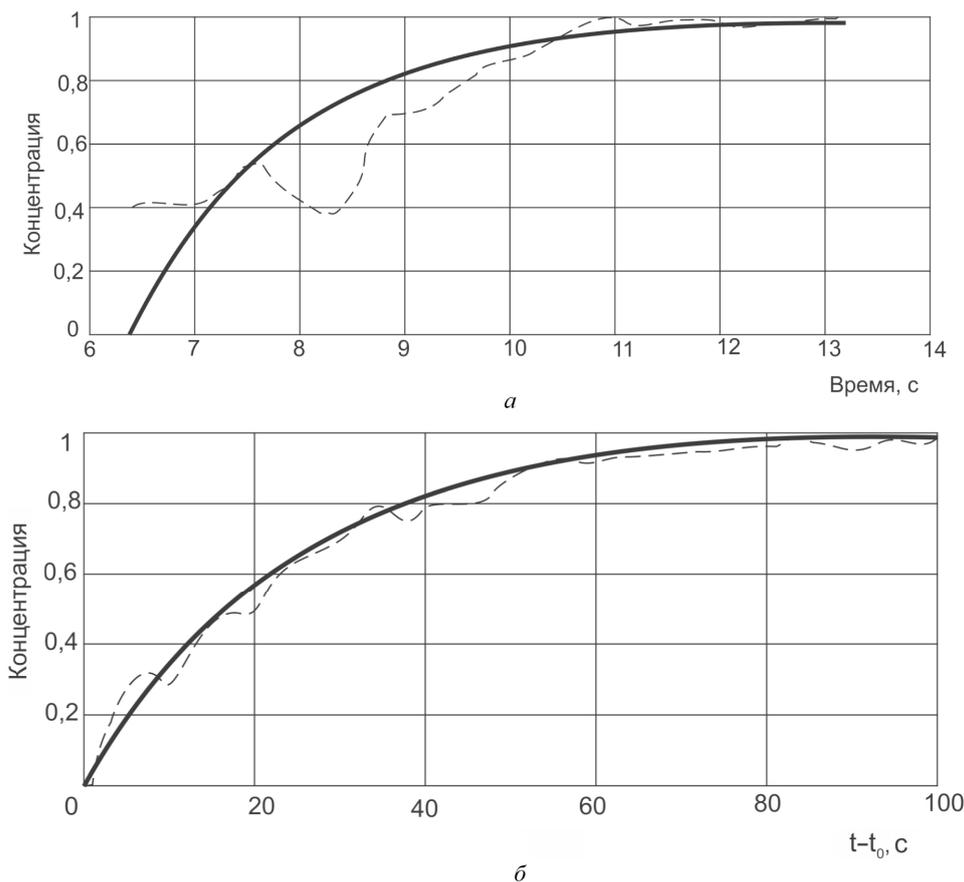
**Рис. 1. Схема контроля однородности суспензии с наночастицами по цветовой гамме:**  
1 — объект испытания; 2 — источник света; 3 — фоторегистратор



**Рис. 2. Процесс фоторегистрации изменения концентрации УНТ в связующем по интенсивности черного цвета суспензии**

Результаты измерения интенсивности цвета обрабатывали с помощью программы Image Analysis Media Cybernetics — Image Pro Plus 6.0 [5]. Значение интенсивности цвета было нормировано и использовано в качестве функции при построении графика изменения концентрации УНТ в воде (рис. 3, а). Аналогичные кривые можно

получить и для других жидкостей. В качестве примера на рис. 3, б показано изменение концентрации нанотрубок в полиэфирной смоле.



**Рис. 3.** Эмпирическая зависимость изменения во времени нормированного значения концентрации УНТ в воде (а) и полиэфирной смоле (б). Сплошная линия — аппроксимирующая зависимость для группы экспериментов, штриховая линия — концентрация УНТ, зафиксированной в одном эксперименте

**Результаты и обсуждение.** Требуемая концентрация УНТ в наносуспензии при условии их равномерного распределения в объеме

$$k = \frac{m_{\text{тп}}}{\rho V},$$

где  $m_{\text{тп}}$  — общая масса УНТ;  $\rho, V$  — плотность и объем связующего.

В этом случае полученная кривая позволяет определить текущее значение концентрации в каждый момент времени путем переумножения нормированного и расчетного значений  $k$ .

Предложенная экспериментальная методика является необходимым и удобным инструментом обоснования длительности ультразвукового наномодифицирования матрицы композиционного материала в производственных условиях. Получаемые результаты показывают, что существует момент начала разрушения агломерата  $t_0$ , после которого концентрация УНТ во времени асимптотически возрастает.

Закон изменения концентрации УНТ можно получить путем аппроксимации экспериментальных данных с помощью экспоненциальной зависимости

$$\bar{k}_t^* = 1 - \exp[-\omega^*(t - t_0)] \quad \text{при } \bar{k}_t \leq 1, \quad (1)$$

где  $\bar{k}_t^* = \frac{k_t^*}{k}$  ( $k_t^*$  — аппроксимированное значение текущей концентрации УНТ в наносuspензии);  $\omega^*$  — константа аппроксимации.

Выбор такой аппроксимирующей зависимости обоснован природой диффузионного перемещения УНТ, которая описывается дифференциальным уравнением параболического типа

$$\frac{1}{a} \frac{\partial k_t}{\partial t} = \Delta k_t, \quad (2)$$

где  $a = \frac{\eta}{\rho}$  — коэффициент диффузии ( $\eta$  — вязкость связующего);

$\Delta$  — оператор Лапласа;  $k_t$  — текущая концентрация УНТ в наносuspензии.

В рассматриваемом случае длительность  $T_d$  диффузионного перемещения УНТ по рабочей емкости значительно меньше длительности разрушения агломерата  $T_{cr} > T_d$ . Поэтому в каждый момент времени концентрация УНТ в объеме равномерна.

Уравнение (2) можно представить для приближенного математического описания концентрации в виде

$$m \dot{k}_t = -\frac{\eta S_{ar}}{L} (k_t - k_{ar}),$$

где  $m, L$  — масса и характерный размер рабочей емкости для приготовления суспензии;  $\dot{k}_t = \frac{dk_t}{dt}$ ;  $S_{ar}$  — площадь поверхности агломерата;  $k_{ar}$  — концентрация УНТ в агломерате.

С учетом закона сохранения массы УНТ закон изменения концентрации в рабочем объеме примет вид

$$\frac{V}{V_{\text{ар}}} \dot{k}_t = -\frac{aS_{\text{ар}}}{LV_{\text{ар}}} \left( k_{\text{ар}}^0 - \frac{V}{V_{\text{ар}}} k_t \right), \quad (3)$$

где  $V_{\text{ар}}$  — объем агломерата.

Решение уравнения (3)

$$k_t = \frac{k_{\text{ар}}^0 V_{\text{ар}}}{V} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{aS_{\text{ар}} t}{LV_{\text{ар}}} \right) \right]. \quad (3)$$

Таким образом,  $\omega^* \approx \frac{\eta}{\rho L} \frac{S_{\text{ар}}}{V_{\text{ар}}}$ .

В создаваемой производственной методике для проектирования технологического оборудования важно установить функциональную связь времени  $t_0$  с параметрами ультразвукового поля, а для обоснования длительности ультразвуковой обработки требуется знание закона увеличения концентрации УНТ в суспензии с течением времени.

Для практического определения значений  $\omega^*$ ,  $t_0$  по данным эксперимента воспользуемся методом наименьших квадратов, где отыскивался минимум функционала

$$\Phi = \sum_{i=1}^n (\varphi_i - \varphi_i^*)^2 \rightarrow \min,$$

где  $i$  — индекс эксперимента;  $n$  — общее число экспериментов;  $\varphi_i = \ln(1 - \bar{k}_i)$ ;  $\varphi_i^* = \ln(1 - \bar{k}_i^*)$ ;  $\bar{k}_i$  — фактическое значение концентрации УНТ.

Если приравнять к нулю частные производные от функционала по искомым величинам  $\partial\Phi/\partial\omega^* = 0$ ,  $\partial\Phi/\partial t_0 = 0$ , то получим математические выражения для определения  $\omega^*$ ,  $t_0$ :

$$\omega^* = \frac{a_2 a_4 - n a_1}{n a_3 - a_4^2}; \quad t_0 = \frac{a_3 a_2 - a_1 a_4}{a_2 a_4 - n a_1},$$

где  $a_1 = \sum_{i=1}^n \varphi_{ii} t_i$ ;  $a_2 = \sum_{i=1}^n \varphi_{ii}$ ;  $a_3 = \sum_{i=1}^n t_i^2$ ;  $a_4 = \sum_{i=1}^n t_i$ .

Дисперсию погрешности аппроксимации  $\bar{k}_i - \bar{k}_i^*$  для каждого  $i$ -го эксперимента можно определить по формуле

$$\left( \sigma_{\Delta k}^2 \right)_i = \frac{1}{T} \int_0^T (\bar{k}_i - \bar{k}_i^*)^2 dt,$$

где  $T$  — интервал времени для оценки дисперсии.

При многократном повторении процедуры фотографирования и аппроксимации экспериментальных данных общую дисперсию погрешностей  $\overline{\Delta k}$  можно вычислить следующим образом:

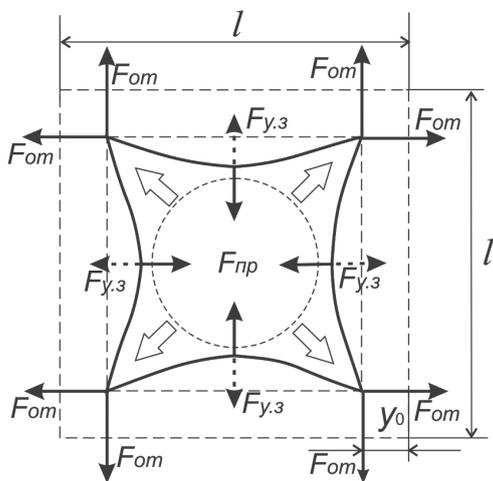
$$(\sigma_{\Delta k}^2)_{\Sigma} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\sigma_{\Delta k}^2)_i.$$

Для воды среднее квадратичное отклонение  $\overline{\Delta k}$  оказалось равным  $\sigma_{\Delta k} = 0,13$ , а время начала разрушения агломерата соответствует отрезку  $6,2 \leq t_0 \leq 6,6$  с доверительной вероятностью 80 %.

Длительность ультразвуковой обработки, обеспечивающая однородность наносuspензии, определяется из зависимости (1). Для этого необходимо задаться допустимой неоднородностью суспензии  $\varepsilon$  и получить значение  $t_k$ :

$$t_k = t_0 + \frac{1}{\omega^*} \ln \frac{1}{\varepsilon}.$$

Рассмотрим задачу оценки производительности технологического оборудования для приготовления наносuspензии по экспериментально установленному времени  $t_0$ , используя схему сил взаимодействия между УНТ в агломерате, представленную на рис. 4.



**Рис. 4.** Схема сил, действующих на УНТ в агломерате в ультразвуковом поле:

$F_{у.з}$  — силы ультразвукового воздействия на УНТ в агломерате;  $F_{пр}$  — силы притяжения УНТ;  $F_{от}$  — силы отталкивания УНТ

Под действием сил притяжения  $F_{пр}$  УНТ сближаются, создавая агломерат из нанотрубок, который имеет арочную структуру. Под

дальнейшим действием сил притяжения агломерат деформируется (сжимается), при этом уменьшается размер арочной структуры  $l$  на величину  $y_0$ . В точках соприкосновения УНТ возникают силы оттапливания  $F_{от}$ , которые обусловлены деформированием УНТ.

При достижении условия равновесия деформирование агломерата прекращается. Если принять деформации в равновесном состоянии равными нулю, то для разрушения агломерата под действием ультразвукового поля в нем должны развиваться деформации расширения

$$\varepsilon_{cr} = \frac{y_0}{l} > 0.$$

Расширение агломерата и достижение деформации растяжения  $\varepsilon_{cr}$  происходят под действием акустического поля, создаваемого ультразвуковым генератором. Воспользуемся простой моделью одномерного движения для установления взаимосвязи параметров акустического поля и деформации агломерата.

Будем считать, что жесткость каркаса из УНТ меньше жесткости связующего, поэтому колебания в каркасе будут возбуждаться жидкостью.

Примем, что для описания волнового движения, возбуждаемого генератором в связующем, достаточно двух переменных — времени  $t$  и координаты  $Y$ :

$$A(t, Y) = A_0 \cos[2\pi f(t - Y/c)],$$

где  $A_0, f$  — амплитуда и частота колебаний давления в акустической волне;  $c$  — скорость звука в связующем.

Массовая скорость связующего

$$v(t, Y) = v_0 \cos[2\pi f(t - Y/c)],$$

где  $v_0 = A_0/(\rho c)$ .

Максимальное смещение жидкости в колебательном движении

$$z_m = \int_0^{0,5f} v dt = \frac{v_0}{\pi f}.$$

Значения  $v_0, A_0$  легко определить, поскольку амплитуда колебаний поверхности ультразвукового излучателя известна из паспортных данных оборудования.

Мощность ультразвукового генератора  $N$  связана с параметрами акустического поля соотношением

$$N = 0,5\mu\pi^2 \rho c S_{\Gamma} f^2 z_m^2, \quad (4)$$

где  $\mu$  — коэффициент полезного действия генератора при формировании акустического поля;  $S_r$  — площадь излучающей поверхности ультразвукового генератора.

Уравнение относительного движения УНТ под действием расширяющегося движения жидкости в ультразвуковом поле представим в виде

$$m_0 \frac{du}{dt} = S \rho c \Delta v = S \rho \cdot 2\pi f Y v_0 \sin 2\pi f t, \quad (5)$$

где  $u$  — массовая скорость относительного движения УНТ;  $S$  — площадь сечения УНТ.

Решение уравнения (5) дает деформацию агломерата за время одной пульсации:

$$\varepsilon^0 = \frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\pi S \rho z_m}{2m_0}.$$

Деформация расширения агломерата будет также возрастать по мере увеличения числа воздействующих пульсаций  $ft$ :

$$\varepsilon = ft \frac{\pi S \rho z_m}{2m_0} \leq \varepsilon_{cr}.$$

В момент времени  $t_0$  она станет равной деформации разрушения агломерата  $\varepsilon_{cr}$ .

Если ввести обозначение  $\Omega = \frac{2c}{\rho} \left( \frac{\varepsilon_{cr} m_0}{S} \right)^2$  и учесть выражение (4), то можно получить зависимость мощности ультразвукового генератора от требуемой производительности разрушения агломератов:

$$N = \frac{\mu \Omega S_r}{t_0^2}.$$

Произведение величин  $\mu \Omega$  легко определить экспериментально.

**Выводы.** Теоретически и экспериментально показано, что моменты начала действия на наносuspензию ультразвукового поля и начала разрушения агломерата УНТ не совпадают. Методика определения констант аппроксимации в уравнении изменения концентрации УНТ в наносuspензии удобна при назначении времени ультразвуковой обработки в производственных условиях. Полученные соотношения позволяют осуществлять выбор мощности ультразвукового генератора по требуемой производительности технологического процесса приготовления наносuspензии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reinforcement of polymers with carbon. nanotubes / M. Cadek, J.N. Coleman, K.P. Ryan et al. // Nano Letters. – 2004. – Vol. 4. – N 2. – P. 353–356.
2. Evidence of the reinforcement role of chemical vapour deposition multi-walled carbon nanotubes in a polymer matrix // Letters to the Editor. – Carbon. – 2003. – P. 1309–1328.
3. Тарасов В.А., Степанищев Н.А. Применение нанотехнологий для упрочнения полиэфирной матрицы // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. – Сер. Машиностроение. – Спец. вып. Актуальные проблемы развития РКТ и систем вооружения. – 2010. – С. 207–217.
4. Тарасов В.А., Степанищев Н.А. Упрочнение полиэфирной матрицы углеродными нанотрубками // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. – Сер. Приборостроение. – Спец. вып. Наноинженерия. – 2010. – С. 53–65.
5. <http://www.meyerinst.com/html/mediacy/imagepro.htm>

Статья поступила в редакцию 19.09.2012