

ЕРМАХАНОВА АЗИРА МҰРАТОВНАНЫҢ

6D071000 – «Материалтану және жаңа материалдардың технологиясы»
мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін
ұсынылған

«КӨМІРТЕКТІ НАНОБӨЛШЕКТЕРМЕН МОДИФИКАЦИЯЛАУ ЖОЛЫМЕН АЛЫНҒАН КӨМІРТЕКТІ ПЛАСТИКТІ БЕКЕМДЕУДІҢ ТИІМДІ ТӘСІЛДЕРІН ЗЕРТТЕУ»

тақырыбындағы диссертациялық жұмысының
АҢДАТПАСЫ

Шешілетін ғылыми және ғылыми-техникалық мәселелердің қазіргі жай-күйін бағалау. Қазіргі материалтанудың өзекті тапсырмаларының бірі жоғары механикалық қасиетке ие полимерлі композициялық материалдарды (ПКМ) алу. ПКМ арасында көміртекті пластик статикалық және динамикалық жүктемеде жоғары меншікті беріктік, тозуға төзімділік, қатандық, шаршау беріктігі сияқты қасиеттерінің үйлесімділігі арқасында барлық кеңінен қолданылатын конструкциялық полимерлі және металл материалдардан асып түседі. Көміртекті пластиктің физика-химиялық сипаттамаларын жақсарту көміртекті арматура немесе эпоксидті шайырды (ЭШ) модификациялау әдістері арқылы қол жеткізілуі мүмкін. ЭШ модификациялау әдістерінің бірі оның құрамына түрлі химиялық қосылыстарды енгізу болып табылады. ЭШ түрлендірудің осындай әдістерінің бірі оның құрамына көміртекті нанобөлшектерді (КНБ) қосу: көміртекті нанотүтіктерді (КНТ), фуллерендерді, астралендерді, графендерді. Әдеби мәліметтерге сәйкес, әртүрлі ЭШ құрамына бірдей мөлшерде 0,3 % КНБ қосқанда, 3-58 % сығу беріктігінің жоғарлауына алып келеді, ал көмірпластикте қолданған жағдайда 1 % КНБ қосқанда ол көрсеткіш - 33-84 %. Мұндай ауытқу ЭШ мен көмір пластикті модификациялау технологиясы процесіндегі есепке алынбаған тұрлаусыздықтар себебінен анық емес:

- КНБ түрі мен синтезі;
- КНБ модификациялау тәсілі және ЭШ-да бөлшектеу;
- бұзылу кезіндегі деформация жылдамдығы.

Сонымен қатар, қазіргі уақытта ПКМ беріктендіру саласында, функционализациялау деп аталатын, түрлі химиялық реагенттермен қосымша өндеу арқылы КНБ беттерін химиялық белсендіру бағыты бойынша жұмыстар дами бастауда. Әдеби мәліметтерде КНБ модификациясы ЭШ сығу беріктілігін 34 % дейін қосымша жоғарлатуға мүмкіндік беретіні туралы деректер бар. Алайда, ЭШ және де көмір пластикті беріктендіру процесіндегі КНБ түрлендірудің рөлі аз зерттелген, түрлі авторлардың деректері бір-бірінен ерекшеленеді.

КНБ енгізілген ЭШ-дың полимеризация процесінің ерекшелігінен байланыстырушының қасиеттері тәуелді болады, яғни көмір талшықтан бұйымды алу технологиялық процесін шектейтін, ең алдымен тұтқырлық және уақыт өміршеңдігі (гель түзілу уақыты). Егер КНБ қатырғыш қосылған

сұйық ЭШ-дың тұтқырлығын арттырса және уақыт өміршеңдігін (гель түзілу уақыты) қысқартса, көмір талшық технологиясында КНБ-нің оң рөлі жоққа шығарылады. Осы жағдайды ескере отырып, ЭШ гель түзу процесіне КНБ әртүрлі түрлендірулерінің әсерін анықтау өте маңызды. КНБ генерациялау үдерісіне әртүрлі модификацияланған КНБ әсерін түсіндіру өте маңызды.

ЭШ және көміртекті пластиктің беріктілік сипаттамалары әдетте деформация жылдамдығын ескермей келтіріледі. Осы жағдай түрлі жұмыстар арасындағы экспериментті деректерінің сәйкес келмеуінің бір себебі болып табылады. Полимерлі материалдардың беріктілігі деформация жылдамдығына байланысты деген жалпы заңдылық бар, осы эффект ЭШ және көмір талшық жағдайындада көрінуі қажет. Бірақ, ашық оқулықтарда ЭШ мен көміртекті пластиктің беріктілік сипаттамаларының жүктеме түріне тәуелділігі аз көрсетілген. Бұл эффект жүйелі зерттеуді қажет ететіндігі анық.

Көміртекті пластиктің беріктілігін жоғарлату және оның мықты жақтарын дұрыс қолдану тапсырмасы беріктіліктің деформация жылдамдығынан тәуелділігі білімімен қатар, әртүрлі түрлендірудегі КНБ (функционализациялау) енгізу арқылы ЭШ беріктендіру түрлендірулерінің мүмкіндігін талап етеді. Осы жұмыс жоғарыда айтылған сұрақтарды зерттеуге арналған.

Тақырыпты әзірлеу үшін бастапқы негіз бен бастапқы деректер. Елдің жоғары беріктілікті көмір талшыққа қажеттілігіне байланысты, негізгі ережелер мемлекеттік бюджеттен қаржыландырылатын мемлекеттік ғылыми бағдарламалар шеңберінде жасалды: 2015-2017 жж. «Ғылыми зерттеулерді гранттық қаржыландыру»(ГҚ0093/ГҚ4) бағдарламасы бойынша «Жоғары беріктікті көмір талшық пен одан жасалған шекті сипаттамалы бұйымдары өндірудің отандық технологиясын жасау», «Ғарыш қызметі, транспорт және коммуникация саласындағы қолданбалы ғылыми зерттеулер» 076 Республикалық қаржылық бағдарламасы – «Аэроғарышқа арналған көміртекті пластиктен жоғары модульді және жоғары беріктілікті бұйымдарды алудың отандық технологиясын жасау». ЭШ «Этал Инжект-Т», КНБ – көміртекті нанотүтікше «Таунит-М», тең беріктілікті көміртекті мата «Sigratex KDK 2043», көміртекті пластикті дайындау әдісі – вакуумдық инфузия, бастапқы деректер ретінде алынды.

Әзірлеменің жоспарланып отырған ғылыми-техникалық деңгейі туралы мәлімет. Жоғары беріктілікті көміртекті пластиктер әскери аэроғарыштық және қорғаныс техникалар өндірісі үшін қолданылады, осыған орай олардың өндірістік технологиясы, ракеталық және ядролық технологияларды экспорттық қадағалаудың Халықаралық келісімдерімен қатаң құпияландырылған. Өткізілген ашық жұмыстардың әдебиеттік және патенттік талдауымен осы диссертацияның тақырыбы жаңалыққа ие. Сонымен қатар, бұл Қазақстандағы көмір талшық бойынша бірінші эксперименталды жұмыс.

Тақырыптың өзектілігі. Қазіргі уақытта Қазақстанда отандық ғарыш саласы қарқынды дамып келеді. Ғарыштық аппараттар, ғарыш аппараттарының энергетикалық элементтері, ұшақтар, ұшқышсыз ұшу

аппараттары, ғарыштық және геофизикалық мақсаттарға арналған ультра-ракета ұшыру аппараттарының корпустарын дайындау үшін жоғары көмір талшықтары қажет.

Бұл жұмыстың өзектілігі осы тақырыптың мемлекеттік бюджеттен қаржыландырылатын түрлі деңгейдегі мемлекеттік бағдарламаларға өзектілігін растайды.

Тақырыптың жаңалығы. ЭШ-ды және көміртекті пластикті көміртекті нанобөлшектерімен модификациялау әдісінің тиімділігін анықтау болып табылады. Диссертациялық жұмыста алғаш рет жүйелі деңгейде ЭШ катаю үдерісіне түрлі модификациядағы көміртекті нанобөлшектердің әсері, ЭШ және көміртекті пластиктің жүктеме кезіндегі деформациялану сипаты зерттеледі. Бұл параметрлерді зерттеу, жоғары эксплуатациялық және технологиялық қасиеттері бар, беріктігі жоғары көміртекті пластиктерді алудың жаңа тиімді технологиясын жасауға мүмкіндік береді.

Жаңа ғылыми нәтижелер:

«Этал Инжект-Т» ЭШ-ның гелтүзілу уақытына біріншілік КНТ-1-дің және модификацияланған (карбоксилирленген КНТ-2, карбоксил-гидроксилирленген КНТ-3, амидирленген КНТ-4) КНТ-нің әсері зерттелді. ЭШ-ға КНТ-нің енгізуімен гелтүзілу уақытының ұлғаюу эффектісі анықталды. 150°C температурасында эпоксидті шайырдың гелтүзілу уақыты 6,3 минутты құрайды. ЭШ-ға 0,15% КНТ-1-ді қосқанда, гелтүзілу уақыты 79%-ға, КНТ-2-де 106%-ға, КНТ-3-те 84%-ға, КНТ-4-те 98%-ға артады.

Алғашқы үш минут ішіндегі гелтүзілу процесі зерттелді. Барлық жағдайларда ЭШ гелінің динамикалық серпімділік модулі уақыт бойынша экспоненталдық түрде жоғарылайды. ЭШ гелінің энергия шығынының модулі уақыт бойынша 0-ден 0,05 МПа-ға дейін монотонды артады, КНТ-мен түрлендіруге байланысты ЭШ-дың шығын модулі гелтүзілудің бастапқы уақытынан бастап бірінші 1-2 минут ішінде 0,14-0,38 МПа дейін артады, содан кейін күрт құлдырайды. Яғни, бұл, КНТ ЭШ-дың гелтүзілу уақытынан кейін қату үдерісін едәуір жеделдететінін білдіреді.

- ЭШ-ға біріншілік КНТ-1-ді енгізу беріктікті арттырмайтындығы анықталды, ал модификацияланған нанобөлшектер беріктікті 5-22%-ға, яғни 172 МПа-дан 210 МПа-ға дейін арттырады. Ең үлкен беріктендіргіш әсер амидирленген КНТ-4-ке тиесілі болды. Оңтайлы қасиеттердің кешеніне сәйкес, гелтүзілу уақыты мен қатқан ЭШ-дың беріктігінің жоғарылауы бойынша амидирленген КНТ-4-тер үздік нәтиже көрсетті.

- 20 мм/мин дейін қысудың төменгі деформация жылдамдықтарында ЭШ-да кернеулі-деформацияланған күйінің үш аймағы бар: серпімді, пластикалық, серпімді-пластикалық. Функционалданған КНТ арқылы ЭШ-ды модификациялау серпімді аймаққа іс жүзінде әсер етпейді, бірақ пластикалық және серпімді-пластикалық аймақтарды нығайтады. Деформация жылдамдығы ≥ 20 мм/мин болған кезде серпімді аймақтың соңында үлгінің мортсынғыштық сипаттағы квази-серпімді деформацияның бір аймағы ғана байқалады. Барлық жағдайларда эпоксидті шайырдың серпімді аймағы

тұрақты түрде қалады, оның соңы мына параметрлермен сипатталады: $\sigma_T = 111$ МПа, $\varepsilon_T = 5\%$, $E = 2,2$ ГПа.

- Алғаш рет көміртекті пластиктің механикалық қасиеттеріне модификацияланған КНТ-дің әсері жайлы салыстырмалы нәтижелер алынды. Біріншілік КНТ-1 көміртекті пластиктің беріктігіне әсер етпейтіндігі анықталды. Көміртекті пластикке 0,15% функционалданған көміртегі нанотүтікшелерін енгізгенде беріктіктің артуы: а) қысу - КНТ-2 - 6%, КНТ-3 - 12%, КНТ-4 - 17%, б) иілу - КНТ-2 - 44%, КНТ-3 - 59%, КНТ-4 - 132%. Көмірпластиктің иілуге беріктігінің арту эффектісі қысудан қарағанда 3-7,6 есе артық болды.

- Көміртекті пластиктің деформациясының жылдамдығы 20 мм/мин дейін болғанда серпімді, серпімді-пластикалық және псевдосерпімді деформацияның аймақтары байқалады. Деформация жылдамдығы ≥ 20 мм/мин кезінде үш аймақ құрылымы параметрлері мынадай болатын псевдосерпімді деформацияның аймағына айналады: $\sigma = 425$ МПа, $\varepsilon_T = 2,3\%$, $E = 19,3$ ГПа. Көміртекті пластиктің беріктігін арттырудағы ең күшті әсерді КНТ-4- береді, олардың құрамы 0,15% кезде, беріктігі 17% -ға артты, деформация жылдамдығының 20-30 мм/мин-қа дейінгі диапазонында беріктік тұрақты болды. 20 мм/мин көмірпластиктің деформациясының критикалық жылдамдығы ЭШ-дың деформациясының критикалық жылдамдығымен сәйкес келетіндігі анықталды. ЭШ-ды және көміртекті пластикті конструкционды материалдар ретінде қолданған кезде жүктемелерді серпімді аймақта берген жөн, егер жүктемелер серпімді аймақ шегінен шығып кетсе, онда оларда қайтарымсыз пластикалық деформациялар пайда болады.

Жұмыстың мемлекеттік бағдарламалар мен ғылыми-зерттеу жұмыстарымен байланысы. Осы ғылыми-зерттеу жұмысы «2009-2020 жж. Қазақстан Республикасындағы космостық қызметті дамыту» Мемлекеттік Бағдарламасы және де 2015-2017жж. «Ғарыш қызметі саласындағы қолданбалы ғылыми зерттеулер» 008 Республикалық қаржылық бағдарламасы іс-шараларымен байланысты.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты модификацияланған көміртекті нанобөлшектердің композициялық материалдың қасиеттеріне әсерін зерттеу негізінде көміртекті пластиктің беріктігін арттыру болып табылады.

Зерттеу нысаны "Этал Инжект-Т" маркалы ЭШ және КНБ модификацияланған көмірпластиктерінің үлгілері болып табылады.

Зерттеудің пәні КНБ-мен модификацияланған жоғары беріктікті көміртекті пластикті алу әдісі болып табылады.

Зерттеудің **негізгі міндеттеріне** мыналар кіреді:

1. Көміртекті пластиктің беріктігін арттыру кезінде пайдаланылатын көміртегі нанобөлшектерін сараптау және олардың арасынан ең оңтайлы материалдарды және оларды өңдеу әдістерін таңдау.

2. Әртүрлі модификациядағы көміртекті нанотүтікшелердің ЭШ қату процесіне әсері бойынша тәжірибелік жұмыстар жүргізу.

3. ЭШ қысу кезіндегі деформация жылдамдығының беріктікке әсерін зерттеу. ЭШ кернеулі-деформацияланған күйінің модификацияланған КНБ-дан тәуелділігін анықтау.

4. Деформация жылдамдығының КНБ-мен модификацияланған көміртекті пластиктің беріктігіне әсерін зерттеу.

Зерттеудің әдістемелік базасы. Диссертациялық жұмысты орындау кезінде қолданылған, негізгі зерттеулер мен талдаулар әдістеріне төмендегілер жатады:

- Оптикалық (Leica 6000M, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ) және электрондық сканирлеуші микроскоптарды (Phenom Pro X, Н.Э.Бауман атындағы ММТУ) қолданып дайындалған макро-, микродеңгейдегі ЭШ және көмірпластик үлгілерінің құрылымдық талдауы;

- Ротациялық вискозиметрді (CAP 2000+ Brookfield, Н.Э.Бауман атындағы ММТУ) қолданып дайындалған байланыстырғыштардың реологиялық қасиеттерін зерттеу;

- Динамикалы механикалық анализатор (DMA 242 E Artemis, Н.Э.Бауман атындағы ММТУ) көмегімен гель түзілу уақытын зерттеу;

- Үзу машинасында (Shimadzu AG-100 kNx, АО «ИМиО», Zwick Roell Z050, Н.Э.Бауман атындағы ММТУ) ЭШ мен көмірпластиктің дайындалған үлгілеріне механикалық сынау.

Қорғау жағдайлары:

- эпоксидті шайырды қатыру процесіне көміртекті нанобөлшектерді модификациялау түрінің әсері;

- жүктеу түріне байланысты эпоксидті шайырдың және көміртекті пластиктің кернеулі-деформацияланған күйінің қалыптасу заңдылықтары;

- эпоксидті шайыр мен көмірпластиктің беріктік көрсеткіштерінің көміртегі нанобөлшектерінің құрамы мен модификациясының түріне тәуелділігі.

Жұмыстың практикалық маңыздылығы көміртекті нанобөлшектермен «Этал Инжент-Т» түрлендірілген эпоксидті шайыр негізінде алынған көміртекті пластиктің механикалық қасиеттері бойынша эксперименталдық деректерді «Ғалам» ЖШС БК (Нұр-Сұлтан қ.) аэроғарыштық мақсаттағы конструкциялық материалдарды алу үшін пайдалануы мүмкін. КНБ түрін және оңтайлы мөлшерін енгізу, гель түзілу уақытын, деформация жылдамдығын ескере отырып, көмірпластикті тиімді беріктендіру мүмкіндігі көрсетілген. «Ұлттық ғарыштық зерттеулер мен технологиялар» АҚ космостық материалтану лабораториясында және Н.Э. Бауман атындағы ММТУ «Композиты России» салааралық инжинирингтік орталығында жұмыс орындалды.

Тәжірибелік нәтижелерді апробациялау. Диссертациялық жұмыстың негізгі ережелерімен нәтижелері хабарланды және талқыланды:

Қазақстан Республикасы Тәуелсіздігінің 25 жылдығына арналған «Сәтпаев оқулары» Техникалық ғылым мен білімнің бәсекеге қабілеттілігі» халықаралық конференциясында (Алматы, 2016 жылғы 12 сәуір);

- «International Conference on Energy Development and Environmental protection» халықаралық конференциясында (2017 жылғы 18-20 тамыз, Гуйлин, Гуанси, Қытай);

- «Физика и химия углеродных и наноэнергетических материалов» Х Халықаралық симпозиумы (2018 жылдың 12-14 қыркүйек, Алматы қ.);

- «Ғылымның өзекті мәселелері» атты халықаралық практикалық интернет-конференциясында (Алматы, 2018 жылғы 22 қараша);

- Қ.И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ инженерлік физика кафедрасының және Н.Э. Бауман атындағы Ресей мемлекеттік техникалық университетінің «Композиты России» салааралық инжиниргтік орталығының ғылыми семинарларында.

Жарияланымдар. Диссертациялық жұмыстың нәтижесі бойынша 8 баспа жұмыстары шығарылды, оның ішінде ҚР Білім және ғылым министрлігінің Білім және ғылым саласындағы бақылау комитетімен ұсынылатын басылымдарда 3 мақала, оның ішінде Scopus деректер базасында индекстелген жарияланымда 1 мақала, диссертация соңында жұмыстар тізімі келтірілген. Техникалық шешімдердің жаңалығы 09.07.2018 ж. № 2017/0632.2, №25 бюл. «Ғарыштық қолдану үшін көмір талшықты алу тәсілі» ҚР Патентімен расталды.

Жұмыстың құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс кіріспеден, 4 тараудан, қорытындыдан және 120 атаулы қолданылған көздердің тізімінен тұрады. Жалпы көлемі - компьютердің 92 беті, 52 сурет, 7 формула және 19 кесте.