

2020 9-10

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
ИЗДАЕТСЯ С 1931 Г

В 2020 году 60 лет со дня основания отмечают две первые в нашей стране профильные кафедры – кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов (ХТПП и ПК) МИТХТ им. М.В. Ломоносова и кафедра технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Поздравляем коллег!

**Кафедра химии и технологии переработки пластмасс
и полимерных композитов (ХТПП и ПК)
МИТХТ им. М.В. Ломоносова**

- ◇ Юбилей! Кафедре химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов (ХТПП и ПК) МИТХТ им. М.В. Ломоносова «МИРЭА – Российский технологический университет» – 60 лет. *И.Д. Симонов-Емельянов, О.Б. Ушакова* 3
- ◇ Учебно-научный образовательный «Центр аддитивных полимерных технологий» – содружество кафедры ХТПП и ПК с ООО «ТОТАЛЗЕД» (TOTAL-Z). *И.Д. Симонов-Емельянов, А.В. Дубинин, А.А. Юркин, Р.Я. Казберов* 9
- ◇ Оптимизация размеров частиц и параметров структуры для получения дисперсно-наполненных полимерных композитов с максимальной прочностью. *К.И. Харламова, Л.Д. Селезнева, И.Д. Симонов-Емельянов* 13
- ◇ Реологические свойства дисперсно-наполненных термопластов с разным типом структур при температурах переработки. *Д.Д. Кречетов, А.Н. Ковалева, И.Д. Симонов-Емельянов* 19
- ◇ Исследование растрескивания листового поликарбоната методом воздействия на его поверхность адсорбционно-активных жидких сред. *А.В. Марков, Д.И. Дериволков, Д.С. Дуванов* 23
- ◇ Негорючие, оптически прозрачные композиции на основе поликарбоната. *И.Ю. Золкина, С.А. Радзинский, Т.И. Андреева, Д.Х. Сафин, А.В. Пресняков, А.Р. Валидов, И.Д. Симонов-Емельянов* 28
- ◇ Влияние введения органических растворителей разной природы на время гелеобразования связующего на основе метилфенильного кремнийорганического олигомера при отверждении. *Н.В. Анексимов, А.А. Сальников* 31
- ◇ Влияние процесса разложения порофора азодикарбонамида на процесс вспенивания полимерных композиций. *А.В. Марков, Тахсин А. Саки, Е.В. Токарева* 35
- ◇ Исследование стойкости к гидроабразивному износу полимерных и стальных труб. Оценка основных параметров, влияющих на интенсивность износа гидротранспортных систем. *В.И. Скребнев, С.Л. Сержан, Е.В. Калугина* 40

- ◇ 120 лет МИТХТ имени М.В. Ломоносова. *А.К. Фролкова, Н.И. Прокопов, И.Д. Симонов-Емельянов, М.А. Маслов* 45

**Кафедра технологии переработки пластмасс
РХТУ им. Д.И. Менделеева**

- ◇ К истории возникновения кафедры «Технология переработки пластмасс» в МХТИ им. Д.И. Менделеева. *М.Л. Кербер* 47
- ◇ Устремленные в будущее (к 60-летию кафедры технологии переработки пластмасс). *Ю.М. Будницкий, М.Л. Кербер, Т.П. Кравченко, В.С. Осипчик, И.Ю. Горбунова* 48
- ◇ Исследование свойств трения органоластов на основе кардового фенолфталеинформальдегидного полимера. *М.О. Панова, А.П. Краснов, И.Ю. Горбунова, Л.Ф. Клабукова, С.Н. Салазкин, М.Г. Езерницкая* 53
- ◇ Модификация эпоксидной смолы ЭД-20 поливинилформальдетилалем. *Н.В. Костромина, Ю.В. Олихова, Хлаинг Зо У, В.С. Осипчик, Т.П. Кравченко* 56
- ◇ Применение неразрушающего теплового контроля при исследовании полимерно-металлических изделий. *Н.Ф. Майникова, А.Ю. Горбунова, Н.К. Калинина, К.А. Яковлева* 59
- ◇ Конструкционные материалы радиотехнического назначения, модифицированные углеродными нанотрубками. *И.Д. Краев, А.Е. Сорокин, Ю.В. Олихова, Ю.М. Титкова* 62
- ◇ Повышение ударостойкости эпоксидных органоластиков. *Е.В. Куприянова, Т.В. Морозова, А.М. Дворцевая, В.С. Осипчик, К.Ю. Колыбанов* 67
- ◇ Эффективные методы оценки свойств полимерных изделий. *Н.Н. Тихонов, Н.Ю. Николаева, О.И. Кладоушикова* 69
- ◇ Композиты на основе полипропилена, наполненные стеклянными микросферами и базальтовым волокном. *Нгуен Конг Тинь, Н.М. Чалая, В.С. Осипчик* 72

УВАЖАЕМЫЕ АВТОРЫ!

Обращаем Ваше внимание, что статья должна обязательно содержать краткую аннотацию на русском и английском языках, а также ключевые слова на русском и английском языках.

Список литературы должен быть оформлен согласно требованиям ГОСТ Р 7.0.5-2008 "Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления".

Подробные технические требования к оформлению статьи в журнал опубликованы на сайте: www.plastics-news.ru

Электронную версию статьи необходимо прислать в редакцию по электронной почте (с обязательным пояснением в заголовке сообщения)

СТАТЬИ ПРЕДСТАВЛЯЮТСЯ И РЕЦЕНЗИРУЮТСЯ ЧЛЕНАМИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ ЖУРНАЛА

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

д.х.н., проф. Н.И. Прокопов

ТИТУЛЬНЫЙ РЕДАКТОР

д.т.н., проф. В.В. Коврига

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

д.т.н., проф. В.В. Абрамов

д.т.н., проф. И.Д. Симонов-
Емельянов

ШЕФ-РЕДАКТОР ПО СТРАНАМ БАЛТИИ

инженер, асс. профессор
Я.Я. Микельсон

д.т.н. Т.И. Андреева

инженер П.А. Астахов

д.т.н. Х.Х. Гильманов

к.т.н. М.И. Горилловский

д.т.н., проф. Р.Я. Дебердеев

д.т.н., проф. Э.Л. Калинин

к.т.н. М.Л. Кацевман

д.х.н., проф. М.Л. Кербер

д.т.н., проф. А.А. Кульков

к.х.н. В.И. Машуков

д.х.н., проф. А.В. Навроцкий

д.х.н., проф., академик РАН

И.А. Новаков

д.х.н., академик АН

Узбекистана С.Ш. Рашидова

д.х.н., академик НАН

Азербайджана Р.Г. Ризаев

д.т.н. В.И. Соколов

д.х.н., академик РАН

П.А. Стороженко

д.т.н. А.Н. Трофимов

д.х.н., проф. А.Е. Чалых

д.х.н., проф. В.А. Шершнев

д.х.н. К.В. Ширшин

д.х.н., проф. М.И. Штильман

РЕДАКЦИЯ

А.В. Коврига

М.С. Буренко

А.В. Сазонов

ISSN 0554-2901

Подписано в печать 01.11.2020 г.

Уч.-изд. листов 10

Отпечатано в типографии ООО РПК «Типография МАКЦЕНТР» www.macizdat.ru

117105 Москва, Варшавское шоссе, 28А

Адрес для корреспонденции: 119530 Москва улица ген. Дорохова д.14

Электронная почта: plast.journal@gmail.com

Набрано в ООО "Издательский дом ПЛАСТМАССЫ"

Формат 60x90/8

Тираж 500 экз.

+7 (495) 780 0 780

Телефон редакции: +7 (917) 572-71-62

Печать цифровая

Заказ 660

e-mail: info@macizdat.ru

<http://www.plastics-news.ru/>

Юбилей!

Кафедре химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов (ХТПП и ПК) МИТХТ им. М.В. Ломоносова «МИРЭА – Российский технологический университет» – 60 лет

60th Anniversary of the Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov MIREA – Russian Technological University)

Кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов (ХТПП и ПК) МИТХТ им. М.В. Ломоносова «МИРЭА – Российский технологический университет» отмечает 60-летний юбилей.

В феврале 1960 года на базе кафедры резины МИТХТ им. М. В. Ломоносова был осуществлен первый выпуск группы в составе 15 инженеров-химиков-технологов по технологии переработки пластмасс. Первые отечественные специалисты по переработке пластмасс вышли из стен МИТХТ им. М.В. Ломоносова – одного из старейших химико-технологических вузов России.

День рождения кафедры технологии переработки пластмасс (ТПП) – приказ №833 МВ и ССО РСФСР от 01.12.1960 г. о создании кафедры в МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

Основатель кафедры ТПП – доктор технических наук, профессор, заслуженный изобретатель СССР Григорий Васильевич Сагалаев, который возглавлял ее работу более 17 лет – с 1961 по 1978 год.

С 1978 по 2007 год, почти 30 лет, кафедрой руководил ученый с мировым именем, известный в России ученый-педагог, заслуженный деятель науки и техники РФ, доктор химических наук, профессор Валерий Николаевич Кулезнев.

С 2007 года по настоящее время работу кафедры возглавляет известный российский ученый, лауреат Государственной премии, заслуженный работник высшей школы РФ, почетный работник науки и техники РФ, доктор технических наук, профессор Игорь Дмитриевич Симонов-Емельянов.

В результате кропотливой работы, проведенной руководителями кафедры, был создан и продолжает успешно работать один из первых в стране кафедральных научно-педагогических коллективов преподавателей-единомышленников в области химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов.

В разное время на кафедре успешно работали выдающиеся ученые нашей страны – д.х.н., проф. П.И. Зубов (АН СССР), д.т.н., проф. Э.Л. Калинин (НИИПМ), д.т.н. М.М. Гудимов (ВИАМ) и многие другие.

Созданный высокопрофессиональный преподавательский коллектив кафедры ХТПП и ПК был способен решать многие вопросы по подготовке специалистов для бурно развивающейся отрасли переработки пластмасс.

Заведующий кафедрой Г.В. Сагалаев возглавил методическую комиссию Минвуза СССР по разработке первого учебного плана по подготовке инженеров-технологов по переработке пластмасс для всех кафедр данного профиля нашей страны.

Разработка концепции, идеологии и методических основ построения системы образования по технологии переработки полимеров в отечественной высшей школе были возложены на коллектив преподавателей кафедры.

В 1963 году в СССР была открыта новая специальность 0828 – Технология переработки пластмасс. Первый плановый выпуск инженеров-технологов по специальности 0828 состоялся в 1963 году в МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

В 1968 году были подготовлены первые специалисты по очно-заочной (вечерней) форме обучения.

В 1963 году коллективу кафедры «Технология переработки пластмасс» (ТПП) была поручена подготовка специалистов высшей квалификации (кандидатов и докторов наук) для НИИ и вузов. Была открыта первая в стране целевая аспирантура по данному направлению.

Кафедра ТПП первая в СССР подготовила кандидатов наук по технологии переработки пластмасс для стран социалистического лагеря.

В 1988 году на кафедре ТПП была открыта докторантура.

У кафедры сложились дружественные отношения с рядом профильных кафедр в ведущих химико-технологических вузах страны, занимающихся исследованием в области технологии переработки пластмасс, полимерного материаловедения и синтеза полимеров: МАТИ им. К.Э. Циолковского (д.т.н., проф. Е.Б. Тростянская); РХТУ им. Д.И. Менделеева (д.т.н., проф. М.С. Акутин, д.т.н., проф. В.С. Осипчик); Санкт-Петербургский технологический институт (д.х.н., проф. А.Ф. Николаев, д.т.н., проф. В.К. Крыжановский); Казанский химико-технологический институт (д.т.н., проф. Р.Я. Дебердеев) и др.

На протяжении многих лет кафедра ТПП уделяла особое внимание практической подготовке инженеров на базах профильных институтов РАН, отраслевых институтов и научных центров страны. Практика и обучение студентов были организованы на ведущих предприятиях отрасли переработки пластмасс: НПО «Пластик»,



Григорий Васильевич Сагалаев



Валерий Николаевич Кулезнев



Игорь Дмитриевич Симонов-Емельянов

Московский Дорогомиловский химический завод, Московский нефтеперерабатывающий завод, Кусковский химический завод, Карачаровский завод пластмасс, Мытищинский комбинат «Мосстройпластмасс», Сызранский завод пластмасс, завод «Карболит» г. Орехово-Зуево, Любучанский завод пластмасс, Броварский завод пластмасс и др.

Установленная связь с дружественными кафедрами, научно-исследовательскими институтами и производством позволяет готовить высококлассных специалистов, востребованных отраслью и наукой.

Кафедра ТПП в 1993 году получила новое название – «Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов» (ХТПП и ПК), что более полно отражало ее новое положение и основные виды деятельности.

Кафедра ХТПП и ПК стала одной из основных в создании методической базы по подготовке специалистов для России и дружественных стран.

Коллективом кафедры был выпущен первый в стране учебник «Основы технологии переработки пластмасс», допущенный Министерством образования РФ в качестве учебника для студентов вузов, обучающихся по специальности «Технология переработки пластических масс». Этот учебник признан химико-технологическим УМО и химико-технологическими вузами страны в качестве основного для подготовки инженеров, бакалавров и магистров по технологии переработки пластмасс.

В 1989 году вышло учебное пособие И.Д. Симонова-Емельянова и В.Н. Кулезнева «Принципы создания полимерных композиционных материалов», а также другие учебно-методические пособия и разработки кафедры.

Многие поколения специалистов в области физико-химии, технологии переработки полимеров и создания полимерных композиционных материалов учились по известным в стране и за рубежом учебникам и учебным пособиям профессоров кафедры – В.Н. Кулезнева, Э.Л. Калинин, И.Д. Симонова-Емельянова, С.В. Власова и других преподавателей.

Кафедра одной из первых среди кафедр переработки пластмасс России в 1994 году перешла на двухуровневую систему подготовки кадров: бакалавров и магистров.

Кафедра ХТПП и ПК ведет плановую подготовку молодых кадров в области технологии создания и переработки в изделия современных полимерных композиционных материалов и нанокompозитов:

- бакалавров по направлению 18.03.01 «Химическая технология» (ежегодный выпуск – 60 чел.);

- магистров по направлению 18.04.01 «Химическая технология» (ежегодный выпуск – 25 чел.) в рамках программ:

- «Химическая технология переработки пластических масс и композиционных материалов» – технологическая магистратура;

- «Структурообразование в гетерогенных системах в процессах получения и переработки полимерных материалов и композитов» – академическая магистратура.

Первые учебные планы, программы, перечень основных специальных дисциплин и их учебные и рабочие планы и программы, учебники, учебные пособия, практикумы, лабораторно-технологическая база для практической подготовки, получения знаний, умений, навыков и компетенций для подготовки бакалавров и магистров по технологии переработки пластмасс и полимерных композитов были созданы преподавателями кафедры ХТПП и ПК.

Ежегодно на кафедре ХТПП и ПК проходят обучение в бакалавриате и магистратуре около 100 человек, 10–12 человек – в аспирантуре.

Первый выпуск бакалавров состоялся в 1996 году, а магистров – в 1998 году. С 1998 года выпускники кафедры получают два диплома о высшем образовании: диплом бакалавра и диплом магистра.

Новые экономические условия, новые требования, новые задачи

Сегодня кафедра ХТПП и ПК в составе института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова входит в «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА).

Настоящий девиз кафедры ХТПП и ПК – *Инновация, Интеграция, Инвестиция!* – основа ее дальнейшего развития.

Кафедра разработала инновационную стратегию химико-технологического образования в области технологии переработки пластмасс и полимерных композитов с учетом изменившихся условий.

На схеме 1 приведена организационная система современного химико-технологического образования в России.

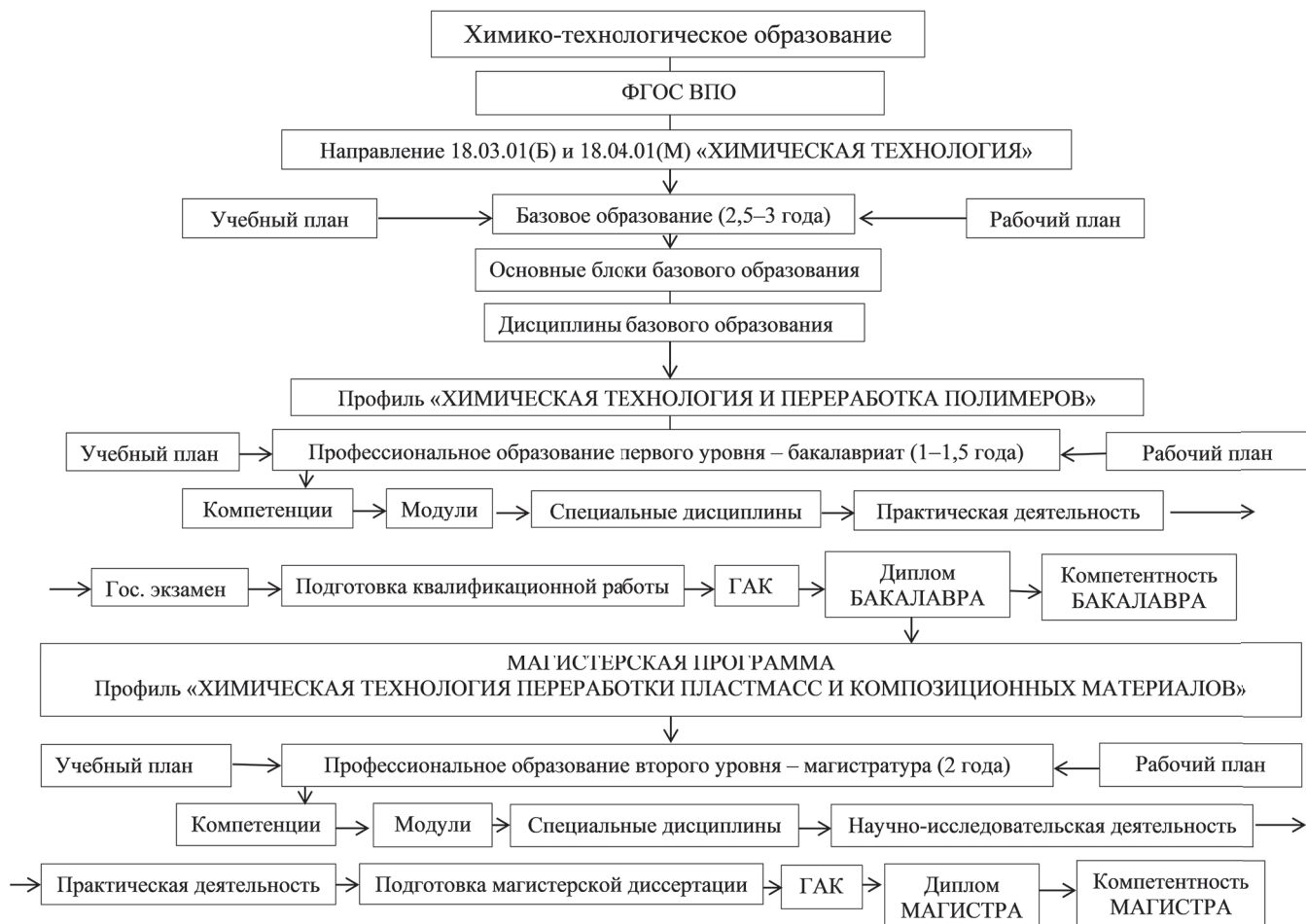


Схема 1. Двухуровневое химико-технологическое образование в России.

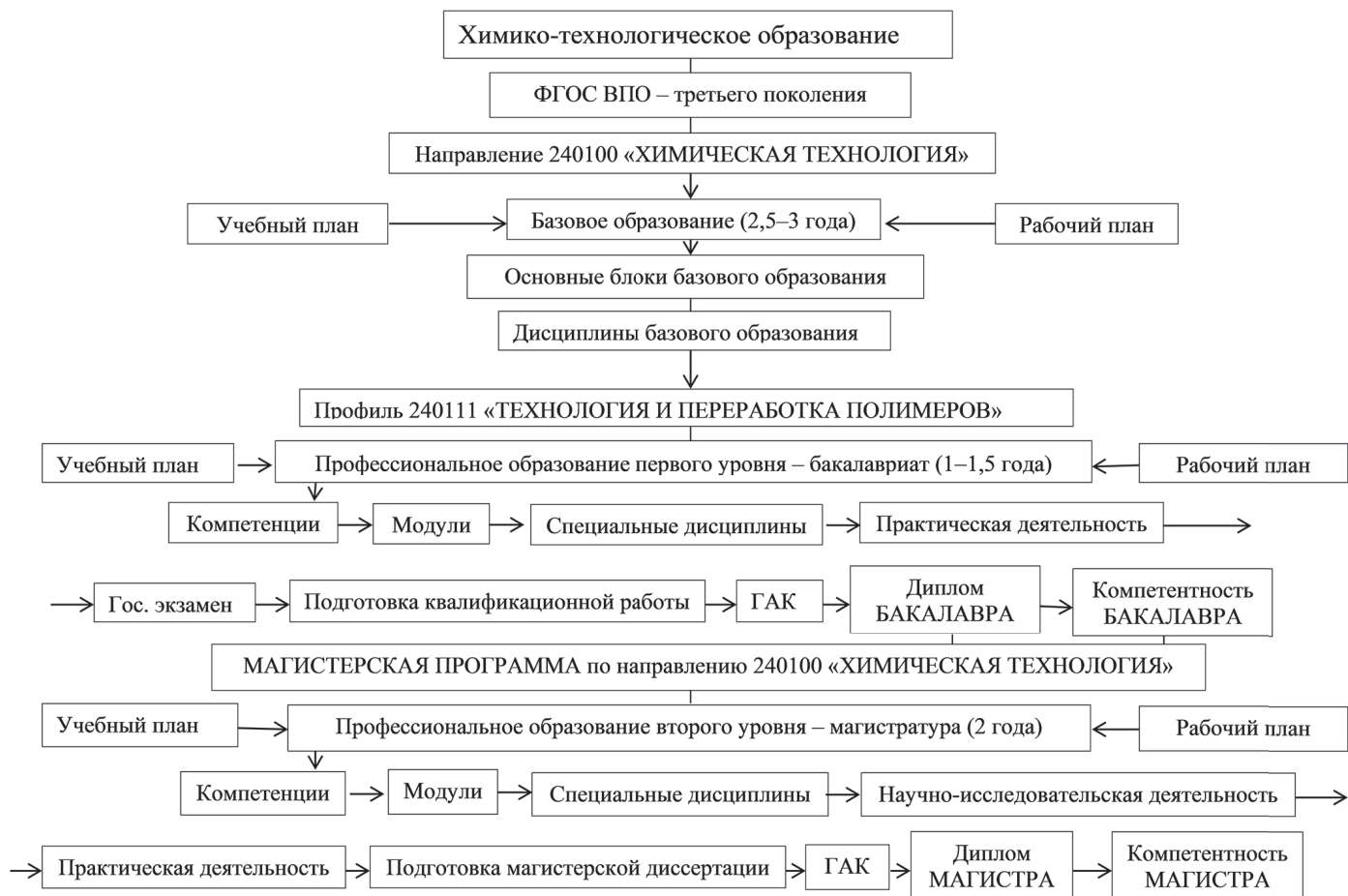


Схема 2. Химико-технологическое образование в России по направлению «Химическая технология».

Такой подход позволяет на базе фундаментального наукоёмкого образования и его индивидуализации строить модель, включающую инновационную и интеграционную составляющие, стратегических и бизнес-партнёров, базовые кафедры и многоканальное финансирование.

Сердце кафедры, ее научно-интеллектуальный потенциал, эрудиция, широкая известность и заслуженное уважение, организаторское начало – это профессорско-преподавательский коллектив и научные сотрудники.



Рис. 1. Студенты в научно-исследовательских лабораториях кафедры ХТПП и ПК и базовых кафедр стратегических партнёров.

В настоящее время состав кафедры сбалансирован, сочетает в себе опыт и мудрость старшего поколения с потенциальной энергией и энтузиазмом молодых, представляет собой сплоченный и монолитный коллектив единомышленников.

Сегодня на кафедре работают 5 докторов наук, профессора – завдующий кафедрой И.Д. Симонов-Емельянов, А.В. Марков, Е.В. Калугина, В.А. Ломовской и Т.И. Андреева; 5 кандидатов наук, доценты – О.Б. Ушакова, П.В. Суриков, Н.В. Апекусов, А.Н. Ковалева, О.И. Абрамушкина, старший преподаватель А.А. Юркин и молодой ассистент К.И. Харламова, а также старший научный сотрудник, кандидат технических наук В.Д. Севрук.

Инженерный корпус кафедры – инженеры 1-й категории Д.З. Уманский, В.В. Липатов, Д.А. Трофимов и А.А. Юркин – полностью обеспечивает работу технологического оборудования и приборов в лабораториях кафедры.



Рис. 2. Студенты в технологических лабораториях кафедры ХТПП и ПК.

Стабильность, достойные зарплаты и высокая квалификация преподавателей-профессионалов позволяют вести целевой отбор наиболее способных и талантливых студентов. Так, на втором году обучения в магистратуре успешные студенты привлекаются для работы на кафедре с перспективой дальнейшего роста, подготовки кандидатской диссертации и преподавания.



Рис. 3. Студенты в технологических лабораториях и цехах базовых предприятий.

Внедряемая система ротации кадров в «МИРЭА – Российский технологический университет» и на кафедре ХТПП и ПК весьма эффективна и гарантирует преемственность поколений, высокий уровень подготовки и профессиональной квалификации.

Уникальность и эксклюзивность инновационных программ обучения, фундаментальность, гибкость и наукоемкость траекторий обучения, сочетание образовательного и научного процессов с практической подготовкой позволяют кафедре ХТПП и ПК занимать ведущее место в подготовке современных специалистов в области технологии переработки полимеров и композитов (Схема 2).

Кафедра ХТПП и ПК сегодня представляет собой учебно-научное подразделение достаточно сложной организационной структуры. В ее составе: три базовые кафедры, центр полимерных аддитивных технологий, класс конструирования изделий и технологической оснастки, компьютерный класс, учебные и научно-исследовательские лаборатории и учебные аудитории.

Лаборатории кафедры ХТПП и ПК неплохо оснащены, и продолжается работа по их модернизации, что позволяет вести процесс обучения на современном уровне и выполнять научно-исследовательские работы по перспективным наукоемким направлениям, включая выполнение исследований по Постановлению Правительства РФ № 218.

В состав кафедры входят лаборатории:

- технологическая – по получению специальных ПКМ и переработки их в изделия;
- реологии полимеров и композитов;
- структурных исследований полимерных материалов;
- комплексная лаборатория по исследованию физико-механических, теплофизических, электрофизических и оптических свойств;
- создания полимерных связующих и армированных пластиков различного назначения (совместно с ОАО «НПО Стеклопластик»);
- получения полимерных нановолокон и материалов (совместно с кафедрой ХТПЭ);
- центр аддитивных полимерных технологий (совместно с российской компанией «Тоталзед»).

За 60 лет работы кафедра подготовила для нашей страны и 48 стран Европы, Азии, Южной Америки и Африки:

- инженеров (с 1960 по 2015 г.) – 2585;
- бакалавров (с 1994 по 2020 г.) – 1052;
- магистров (с 1998 по 2020 г.) – 385.

Ежегодно более 85% наших выпускников принимают на работу по специальности в различные организации и ведомства: научные центры России и отраслевые научно-исследовательские институты – 25%, институты РАН – 25%, оборонная промышленность – 5%, отраслевые предприятия и заводы – 30% и коммерческие фирмы – 15%.

Кафедра ХТПП и ПК и сегодня остается одной из ведущих в стране и полностью отвечает целям и задачам времени в области подготовки современных специалистов.

Единство образовательного и научного процессов остается основным стержнем в идеологии подготовки современных высококлассных специалистов, при одновременном усилении практической технологической составляющей подготовки.

Уникальность и высокий уровень подготовки специалистов в МИТХТ им. М.В. Ломоносова на кафедре ХТПП и ПК достигается:

- получением базового естественнонаучного образования по университетским программам на 1-м уровне обучения;
- сочетанием фундаментального университетского образования с целенаправленной инженерной подготовкой;

- наличием эксклюзивного блока специальных дисциплин на разных уровнях обучения;

- единством учебного и научного процессов в технологии обучения;

- обучением работы на приборах и проведением исследований в научных лабораториях кафедры, НОЦ, институтах РАН, научных центрах России и др.;

- приобретением компетенций, умений и навыков практической работы на различном технологическом оборудовании по переработке пластмасс кафедры, базовых кафедр и стратегических партнеров.

Фундаментальная базовая подготовка по блоку естественнонаучных дисциплин, которая традиционно была сильна в МИТХТ им. М.В. Ломоносова, в первую очередь по неорганической, органической, аналитической, физической и коллоидной химиям, а также по математике и информационным технологиям – является основой современного высокотехнологичного образования.

Сочетание фундаментального образования с направленной инженерной подготовкой по дисциплинам «инженерная графика», «общая химическая технология», «процессы и аппараты химической технологии», «системы управления и автоматизации технологических процессов» и др. позволяет нашим специалистам легко ориентироваться непосредственно в производственных условиях при создании новых наукоемких технологий и производств.

Завершает подготовку выпускников эксклюзивный блок специальных дисциплин, разработанный ведущими педагогами-учеными нашей страны по полимерной химии и технологии, а также программа по приобретению умений и навыков практической работы на различном технологическом оборудовании по переработке пластмасс.

Блок специальных дисциплин отражает практически весь комплекс современных знаний в области строения, структуры и свойств полимеров, полимерного материаловедения, создания полимерных композиционных материалов (ПКМ) с комплексом заданных свойств и технологии переработки полимеров и композитов в изделиях.

Специальные знания являются ключевыми для подготовки высококлассных компетентных специалистов по химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов.

Эксклюзивный блок основных и специальных дисциплин, разработанный ведущими профессорами и доцентами кафедры в области технологии переработки пластмасс и ПКМ, является основой специального образования:

- структура и механические свойства полимеров – д.х.н., проф. В.Н. Кулезнев, д.ф.-м.н. проф. В.А. Ломовской;
- физико-химические основы создания полимерных композиционных материалов и нанокompозитов – д.т.н., проф. И.Д. Симонов-Емельянов;
- новые аддитивные технологии получения изделий из полимеров и композитов – д.т.н., проф. И.Д. Симонов-Емельянов;
- модели и реология в процессах переработки полимеров и композитов – к.т.н., доц. П.В. Суриков;
- релаксационная спектроскопия, молекулярная подвижность полимеров и композитов – д.ф.-м.н., проф. В.А. Ломовской;
- физико-химические процессы получения армированных пластиков в нестационарных условиях переработки и получения высокопрочных изделий – к.т.н., доц. Н.В. Апекусов;
- Инструментальные методы исследования инженерных пластиков – д.х.н., проф. Е.В. Калугина;
- модификация и получение полимерных материалов с комплексом уникальных свойств – д.т.н., проф. А.В. Марков;
- технологическая и экологическая безопасность, замкнутые технологические циклы получения материалов и изделий с использованием вторичного полимерного сырья – к.т.н., доцент О.Б. Ушакова.

Для целевой подготовки кадров по запросам промышленности, институтов Российской академии наук, научно-исследовательских центров России и многочисленных фирм совместно с кафедрой были созданы научно-образовательные центры (НОЦ), базовые кафедры и совместные лаборатории, в которых ведется обучение студентов по индивидуальным программам и гибким траекториям.

Для такой подготовки специалистов в разное время кафедрой были созданы базовые кафедры на базе НПО «Пластмассы», НПО «Норпласт», АО «НПО Стеклопластик» и др.

В 2008 году между кафедрой ХТПП и ПК МИТХТ им. М.В. Ломоносова и Группой Полипластик было подписано соглашение об открытии базовой кафедры «Технология производства полимерных композитов, труб и фасонных изделий» для целевой подготовки кадров по технологии производства изделий из пластмасс и композиционных материалов.

Целевая подготовка специалистов осуществляется по индивидуальным учебным планам по гибким траекториям обучения в научно-образовательных центрах (НОЦ), созданных кафедрой ХТПП и ПК совместно с институтами РАН: ИФХ им. Н.Н. Семенова, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова, ГНИИХТЭОС, НИИПМ, ВИАМ, ИСПМ им. Н.С. Ениколопова, ИФХиЭ им. А.Н. Фрумкина и др.

Высокое качество подготовки молодых специалистов, престижность профессии и дефицит кадров в области технологии переработки полимеров и композитов обеспечивает выпускникам интересную работу и достойный уровень оплаты труда.

Кафедрой ХТПП и ПК за 60 лет подготовлены кадры высшей квалификации: 168 кандидатов и 15 докторов наук, среди которых преподаватели кафедры: профессора – Г.В. Сагалаев, С.В. Власов, И.Д. Симонов-Емельянов, Л.Б. Кандырин, А.В. Марков, Т.И. Андреева, Е.В. Калугина; доценты – Б.А. Оленев, О.Б. Ушакова, П.Р. Бельник, П.В. Суриков, А.А. Ольхов, Н.В. Апецсимов, ст. преподаватели Г.А. Ермилова и А.А. Юркин, асс. С.А. Николаев и научные сотрудники, кандидаты технических наук – Н.Л. Шембель, С.М. Гринберг, Л.К. Щеулова, В.Д. Севрук и другие.

Многие кандидаты и доктора наук, подготовленные кафедрой, работают на руководящих должностях, как в нашей стране, так и в странах Европы, Азии, Африки, Южной Америки.

В течение последних 10 лет на кафедре было подготовлено 3 доктора наук и 21 кандидат наук, в том числе и иностранных граждан.

На диссертационном совете Д 212.131.09 МИТХТ им. М.В. Ломоносова ежегодно проходят защиты до 10 кандидатских и докторских диссертаций по специальности 05.17.06 – технология переработки полимеров и композитов, а кафедра является научным центром и ведущей организацией по подготовке и представлению диссертационных работ к защите.

Подготовка специалистов для новых интенсивно развивающихся областей науки и техники, в частности, отрасли переработки пластмасс, было бы невозможным без органичного вовлечения преподавателей, сотрудников и студентов в научно-исследовательский процесс.

Скрупулезный отбор талантливой молодежи и вовлечение ее на первых курсах в научную деятельность в рамках НСО является приоритетным направлением кафедры по созданию наукоемкой образовательной среды.

Создание наукоемкой образовательной среды в единстве учебного и научного процессов с углубленной практической подготовкой позволяет успешно готовить современных специалистов по переработке пластмасс и полимерным композитам на самом высоком уровне.

Такой подход был реализован кафедрой благодаря развитию интеграционных процессов и формированию системы стратегических партнеров.

Становление и развитие научно-исследовательских работ кафедры происходило в тесном сотрудничестве с промышленностью, профильными отраслевыми институтами, научными центрами и институтами академии наук: ИФХЭ им. А.Д. Фрумкина РАН, ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, НИИПМ им. Г.С. Петрова, НПО «Пластик», НПО «Стеклопластик», ВИАМ, НПО «Композит», ВНИИМ, НПО «Союз», ЦНИИ-ИСМ, Группа ПОЛИПЛАСТИК, НПО «Пластполимер», НИИ полимеров им. Каргина и другими.

Основные научные направления кафедры, по которым ведутся фундаментальные и прикладные исследовательские работы, приведены ниже:

- структурообразование в гетерогенных гетерофазных полимерных системах в технологических процессах получения и переработки ПКМ и нанокompозитов; прогнозирование типа структур и свойств полимерных композиционных материалов;

- молекулярная подвижность в полимерах и композитах в процессах переработки и эксплуатации методами релаксационной спектроскопии;

- строение, структура, модели и модификация систем на основе полимеров – обобщенная теория дисперсных систем, специальные свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов и нанокompозитов, армированных пластиков и смесей полимеров;

- модели, реология, математическое описание и моделирование в технологических процессах переработки полимеров и композитов; технологии получения термостойких материалов и изделий для работы в экстремальных условиях;

- научные основы аддитивных полимерных технологий получения изделий из полимерных материалов и композитов;

- технология электроформования полимерных нановолокон и нетканых материалов из растворов со специальными свойствами;

- технологическая и экологическая безопасность, получение материалов и изделий с использованием вторичного полимерного сырья.

Фундаментальные и прикладные исследования на кафедре ведут научные сотрудники и инженеры совместно со студентами и аспирантами под руководством ведущих профессоров и доцентов.

Комплекс работ по структурообразованию, реологии, реокинетике, ориентации, по формированию границы раздела фаз в дисперсно-наполненных и армированных ПКМ и смесях полимеров, по созданию новых методов формования полимеров, расчетных методик позволил разработать на кафедре теоретические основы создания полимерных материалов со специальными свойствами и технологии их переработки в изделия с уникальными свойствами.

Это позволило на высоком уровне реализовывать основные виды деятельности и вести подготовку кадров на современном научно-техническом уровне, полностью удовлетворяя запросы и требования потенциальных потребителей из разных отраслей науки и техники.

Кафедра характеризуется высокой публикационной активностью: ежегодно сотрудники публикуют от 15 до 25 научных статей в ведущих международных и отечественных журналах, и принимают участие в 8–10 международных и всероссийских конференциях.

Тесные связи с промышленностью и стратегическими партнерами позволяют кафедре решать инвестиционные проблемы, а также важные стратегические задачи в области полимерного материаловедения и технологии переработки пластмасс для космической и авиационной техники, атомной энергетики, химической промышленности, машиностроения, медицины, специальной техники, оборонной промышленности и других отраслей.

Наши научные связи и сотрудничество с ведущими институтами РАН, научными центрами России, отраслевыми институтами и научно-производственными объединениями способствуют формированию приоритетной исследовательской тематики, повышению квалификации выпускников, научных сотрудников кафедры, расширяют возможности проведения исследований на высоком методическом и инструментальном уровне.

В период новых рыночных отношений специалисты кафедры заинтересованы в проведении системных, долгосрочных научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в рамках взаимовыгодного сотрудничества и помогут партнерам решить многие неотложные задачи.

Знания и большой опыт проведения таких работ позволяют существенно экономить ресурсы, сокращать время и успешно решать многие технические задачи.

Одним из важных направлений нашей педагогической деятельности является повышение квалификации и переподготовка кадров.

Кафедра на протяжении многих лет осуществляет подготовку и переподготовку, а также повышение квалификации кадров предприятий по переработке пластмасс и смежных отраслей.

Накоплен многолетний опыт работы в этой области, разработаны и успешно реализуются разные по объему и содержанию программы обучения, для любого уровня начальной подготовки слушателей. Сочетание теоретических аспектов с практикой конкретных решений в области технологии получения ПКМ с заданными свойствами и их переработки в изделия привлекает специалистов-технологов из совершенно разных областей.

Повышение квалификации может включать в себя разные программы, рассчитанные на 72 часа обучения, от 72 до 100 часов и длительное обучение специалистов (свыше 100 часов) для

углубленного изучения актуальных проблем полимерной науки, полимерного материаловедения, техники и технологии переработки пластмасс и ПКМ.

Кафедра всегда может предоставить индивидуальную программу обучения по запросам организаций или конкретных инженеров-технологов.

Многие сотрудники заводских лабораторий, цеховые технологи и мастера, главные технологии предприятий и главные инженеры из разных организаций, заводов, коммерческих фирм, отраслевых научно-исследовательских институтов успешно прошли обучение на кафедре ХТПП и ПК.

Это направление нашей деятельности позволяет на протяжении всей трудовой жизни инженера-технолога поддерживать высокий уровень знаний, знакомиться с последними достижениями науки и техники переработки полимеров и ПКМ, осваивать новые методы исследования, методологию и разрабатывать составы новых и модифицированных полимерных материалов с комплексом требуемых свойств, внедрять их в производство.

Системный процесс обучения в течение всей трудовой деятельности – основа высокого профессионализма кадров и прогресса отрасли технологии переработки полимеров в изделия.

Ведущие преподаватели кафедры активно участвуют в общественно-просветительской и организационной работе: конгрессы химиков, международные и всероссийские конференции, симпозиумы, научно-технические семинары, секции пластмасс, химическое общество им. Д.И. Менделеева; отраслевые и министерские комиссии; учебно-методическое объединение Министерства науки и высшего образования, Союз переработчиков пластмасс, чтение проблемных лекций профессорами кафедры как в России, так и за рубежом и т.д.

Профессора кафедры вели и продолжают вести работу в качестве членов диссертационных советов во многих учебных, научно-исследовательских организациях и институтах страны, высшей аттестационной комиссии РФ, редколлегий многих профильных журналов, экспертов и т.д.

Подводя сегодня итоги 60-летней деятельности, можно с уверенностью сказать, что коллектив кафедры ХТПП и ПК остается одним из ведущих в области подготовки кадров и все эти годы успешно выполняет возложенную на него основную задачу – подготовки компетентных специалистов-профессионалов и высококвалифицированных кадров в области наукоемких тонких химических технологий создания и переработки полимерных композиционных материалов в изделия с комплексом специальных и уникальных свойств.

Традиции кафедры ХТПП и ПК бережно сохраняются и передаются молодому поколению – это является залогом дальнейшего нашего развития и движения вперед.

От имени коллектива кафедры ХТПП и ПК МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*зав. кафедрой, д.т.н., проф. И.Д. Симонов-Емельянов
к.т.н., доц. О.Б. Ушакова*

Учебно-научный образовательный «Центр аддитивных полимерных технологий» – содружество кафедры ХТПП и ПК с ООО «ТОТАЛЗЕД» (TOTAL-Z)

Educational and scientific "Center for Additive Polymer Technologies" – cooperation of the Department of HCCI and PC with TOTALZED LLC (TOTAL-Z)

И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ¹, А.В. ДУБИНИН², А.А. ЮРКИН¹, Р.Я. КАЗБЕРОВ¹

I.D. SIMONOV-EMELYANOV¹, A.V. DUBININ², A.A. YURKIN¹, R.YA. KAZBEROV¹

¹ МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова)

² ООО «ТОТАЛЗЕД»

¹ MIREA – Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov)

² TOTAL-Z LLC

simonov@mitht.ru

Рассматриваются вопросы формования изделий из полимерных материалов и композитов по аддитивным технологиям (АДТ), которые являются одним из современных направлений в технологии переработки полимерных материалов и композитов в изделия со сложной геометрией различных типоразмеров.

Представлено, что создание АДТ является комплексной научно-технической задачей. Приведены данные по российскому производителю 3D-принтеров ООО «ТОТАЛЗЕД» и модельному ряду принтеров.

Показана роль кафедры ХТПП и ПК РТУ МИРЭА в организации совместно с компанией «ТОТАЛЗЕД» первого учебно-научного образовательного центра по аддитивным полимерным технологиям (Центр АДПТ), подготовке кадров и развитии аддитивных технологий.

Ключевые слова: аддитивные технологии, полимерные материалы и композиты, 3D-печать, изделия

The issues of molding products from polymer materials and composites using additive technologies (ADT), which are one of the modern trends in the technology of processing polymer materials and composites into products with complex geometry of various standard sizes, are considered.

It is shown that the creation of ADT is a complex scientific and technical task. The data on TOTAL-Z LLC, the Russian manufacturer of 3D-printers, and model range of printers are presented.

The role of RTU MIREA's Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, together with TOTAL-Z LLC, in the organization of the first educational and scientific center for additive polymer technologies, training and development of additive technologies is shown.

Keywords: additive technologies, polymeric materials and composites, 3D-printing, products

Аддитивные технологии (АДТ) – одно из современных направлений в технологии переработки полимерных материалов и композитов в изделия со сложной геометрией различных типоразмеров.

Кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов «МИРЭА – Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова) в 2019 году заключила договор о содружестве с ООО «ТОТАЛЗЕД» – российским производителем и поставщиком на отечественный рынок 3D-принтеров и аддитивных технологий изготовления изделий.

В содружестве кафедры ХТПП и ПК с компанией «ТОТАЛЗЕД» был создан первый в РТУ МИРЭА (МИТХТ) учебно-научный образовательный «Центр аддитивных полимерных технологий» (Центр АДПТ).

Аддитивная технология, или 3D-печать, появилась в 80-х годах прошлого столетия. В 1984 году Чарльз Халл разработал технологию послойного спекания фотополимеризующегося композитного материала – стереолитографию, в 1986 году К. Декарт и Дж. Биман запатентовали метод селективного лазерного спекания порошков, а в 1988 году у Ск. Крампа появилась абсолютно новая технология создания изделий путем послойного наплавления материала, получившая наибольшее распространение в промышленности.

В новом тысячелетии произошел резкий скачок в развитии этого направления, что связано с появлением на рынке компаний, производящих новое высокопроизводительное оборудование и «настольные» 3D-принтеры, внедрением «цифры» в технологические процессы производства изделий и расширением ассортимента материалов (металлы, керамика, полимеры и композиты на их основе) и изделий.

В настоящее время аддитивные технологии востребованы в наиболее прогрессивных отраслях промышленности: оборонно-промышленном комплексе, аэрокосмической и авиационной промышленности, машиностроении, автомобилестроении, приборостроении, электронике, судостроении, медицинской технике, строительстве и т.д.

Аддитивные технологии и производство имеют огромный потенциал для своего дальнейшего развития, основой которого является возможность производства готовых изделий сложной конфигурации и различного назначения.

Анализ сложившегося рынка аддитивных технологий показал, что уже сегодня до 2/3 промышленных лидеров применяют аддитивные технологии в производственных процессах, а к 2030 году более 2/3 всей изготавливаемой продукции в мире будет производиться с использованием комплектующих, изготовленных методами 3D-печати.

Аддитивные технологии, несомненно, эффективно дополняют существующие технологические процессы производства изделий, являясь самостоятельным технологическим направлением.

Наряду с традиционными технологиями переработки полимерных материалов и получения изделий (литье под давлением, экструзия, прессование, каландрование, вакуумформование, намотка, пултрузия и др.), АДТ будут способствовать дальнейшему техническому прогрессу.

Разработка аддитивных технологий – это комплексная задача, базирующаяся на основных фундаментальных законах физики, механики, математики, химии, материаловедения и использовании «цифры» в технологических процессах, которая включает:

- создание цифровых 3D-моделей проектируемых изделий из заданного материала;

- расчет комплекса физико-механических и других требуемых эксплуатационных характеристик изделий из заданного материала;
- создание компьютерных моделей и программ для послойного (или других видов) изготовления изделий;
- создание новых высокоэффективных конструкций 3D-принтеров с учетом конструкции изделий;
- создание эффективных полимерных материалов для 3D-печати (термопласты, реактопласты, фотополимеризующиеся, полимерные композиционные материалы и армированные пластики и т.д.);
- оценку комплекса технологических и эксплуатационных характеристик материалов и образцов полимерных изделий;
- разработку оптимальных технологий и режимов получения изделий разной конфигурации и типоразмеров из полимерных материалов и композитов (или других материалов);
- создание моделей и компьютерных программ управления технологическими процессами 3D-печати;
- оценку комплекса эксплуатационных характеристик изделий, полученных по аддитивным технологиям.

Российская инженеринговая компания «ТОТАЛЗЕД» – один из ведущих производителей универсальных и промышленных 3D-принтеров и поставщик аддитивных технологий на отечественный рынок.

С 2014 года компания на основе комплексного подхода осуществляет профессиональное проектирование и производство оборудования для аддитивных технологий, создавая современные высокотехнологичные, надежные и доступные конструкции универсальных и промышленных 3D-принтеров различного назначения и возможностей.

Промышленные 3D-принтеры TOTAL-Z стали неотъемлемой частью развития современных АДТ, которые открывают широкие перспективы как в традиционных, так и в новых направлениях развития техники и индустрии.

Компания «ТОТАЛЗЕД» в своей деятельности руководствуется основными принципами:

- от идеи до реального воплощения АДТ и изготовления готовых изделий различных типоразмеров, конфигурации и назначения;
- сопровождение проекта на всех этапах его реализации;
- конструирование универсальных 3D принтеров и адаптирование моделей под конкретные задачи;
- пакетное программное обеспечение и сопровождение АДТ;
- осуществление 3D-печати всеми основными видами конструктивных термопластичных материалов и композитов на их основе;
- реализация высокотемпературной 3D-печати изделий из супертермостойких полимеров и композитов (полисульфоны, полисульфиды, полиимиды, полиэфирэфиркетоны и др.);
- оперативное гарантийное обслуживание и сопровождение производства;
- рациональная экономическая политика (стоимость ниже зарубежных аналогов).

3D-принтеры TOTAL-Z уже сегодня могут решить многие технологические задачи, связанные с изготовлением различных прототипов изделий, серийных моделей и деталей, от мельчайших до крупногабаритных.

Промышленные 3D-принтеры стали неотъемлемой частью развития современных технологий, которые открывают широкие перспективы как для традиционных, так и для новых направлений.

В 2015 году компания «ТОТАЛЗЕД» выпустила свою первую модель универсального 3D-принтера под маркой Anyform 250 и освоила выпуск линейки универсальных 3D принтеров Anyform 250-G3, а уже через год начала выпуск 3D-принтеров Anyform-PRO.

Компании «ТОТАЛЗЕД» в 2016 году было присвоено звание «Лучший отечественный производитель 3D-принтеров».

Впервые в 2017 году на созданных промышленных 3D-принтерах Anyform-PRO ver. 2 была произведена 3D-печать изделий промышленными высокотемпературными пластиками.

В результате модернизации и развития существующих моделей 3D-принтеров в 2018 году был налажен выпуск третьего поколения промышленных 3D-принтеров марки Anyform PRO ver.3.

Запуск новых линеек 3D-принтеров, работающих по новым технологиям 3D-печати, модернизация и развитие существующих моделей были продолжены в 2019–2020 годах.

Универсальные 3D-принтеры Anyform G3 TOTAL-Z предназначены для достаточно простого и недорогого прототипирования и выпуска штучной продукции и характеризуются одинаковым размером рабочего стола 250×250 мм и разной высотой рабочей камеры – от 250 до 550 мм (рис. 1).



Рис. 1. Универсальный 3D-принтер Anyform G3 TOTAL-Z.

Для промышленного производства компания «ТОТАЛЗЕД» предлагает модельный ряд 3D-принтеров серии Anyform PRO с размерами стола от 450×450 до 1200×650 мм и высотой рабочей камеры от 400 до 1200 мм, которые также можно использовать для 3D-печати изделий термостойкими полимерными материалами (рис. 2).



Рис. 2. Промышленный 3D-принтер серии Anyform PRO ver.3 TOTAL-Z.

Область печати 450×450×450 мм является оптимальной как для печати небольших изделий, так и для изготовления среднегабаритных образцов, причем возможно увеличение рабочей зоны печати до 500×500×500 мм.

Ассортимент, представленный серийной продукцией промышленных принтеров поколения ANYFORM PRO VER, включает промышленный FFF 3D-принтер, сочетающий в себе мобильность, компактность, достаточно большую рабочую область с возможностями высокотемпературной печати суперконструкционными пластиками, такими как полисульфоны, полисульфиды, полиимиды, полиэфирэфиркетоны и т. д. Температура рабочей камеры до 300°C и экструдера до 500°C позволяют осуществлять печать термостойких изделий всеми доступными для FFF пластиками от инженерных до суперконструкционных (PEEK, ULTEM 9085/1010, PEI, PSU, PC и др.).

Несомненный интерес вызывает конструкция 3D-принтера с двумя экструдерами с переключающимися независимыми головками, что позволяет печатать изделия как двумя материалами одновременно, так и использовать каждый из них по отдельности без перенастройки принтера.

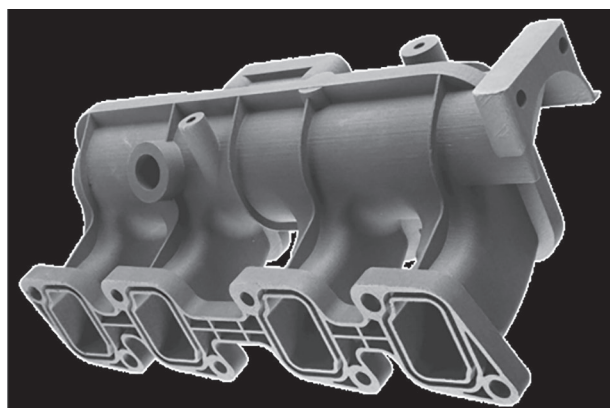
Для получения крупногабаритных изделий создан уникальный 3D-принтер Anyform 1200-PRO – вершина достижения в линейке промышленных 3D-принтеров TOTAL-Z с размером стола 1200×650 мм и высотой рабочей камеры 1200 мм (рис. 3).

Внутренняя рабочая камера принтера Anyform 1000-PRO размером до 1010×1010×1010 мм, закрытый корпус и подогреваемый до 130°C рабочий стол позволяют печатать изделия объемом более 1 м³ из широкого ассортимента инженерных пластиков (рис. 4).

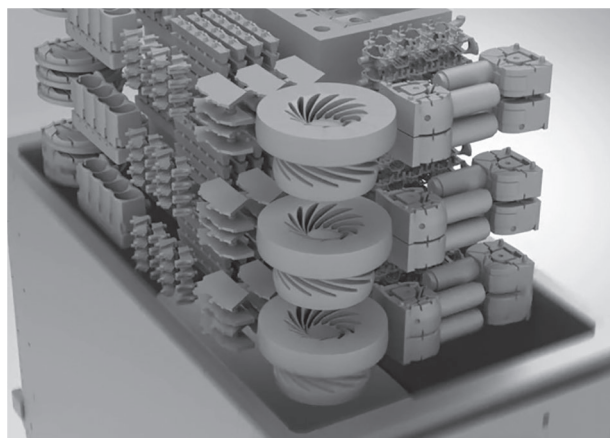


Рис. 3. АДТ крупногабаритного изделия из полимерных композитов на 3D-принтере TOTAL-Z.

Большие размеры и объемы крупногабаритных изделий существенно увеличивают время печати, и 3D-принтер должен работать в непрерывном режиме печати до пяти суток и более. В этом случае существенно возрастают требования к надежности бесперебойной работы 3D-принтеров, которая обеспечивается дополнительной комплектацией, размещением датчиков контроля процесса, системой для автоматической подачи и смены филаменты из пластика, видеоконтроля (на удалении) и др.



а



б

Рис. 4. АДТ моделей из полимерных пластиков (а) и для выплавляемых моделей (б).

За время работы с заказчиками и эксплуатации 3D-принтеров были отобраны и исследованы разные полимерные материалы и композиты и создана собственная линейка материалов для 3D-печати, представленная под маркой TOTAL:

- TOTAL-SAN-AIR – сополимер полистирола + 12 мас.% стекловолокна;
- TOTAL-TPU-CARBON – термопластичный полиуретан с 5 мас.% углеродного наполнителя;

- TOTAL-ABS-GLASS – ударопрочный АБС-пластик + 30 мас.% стекловолокна;
- TOTAL-TPU-GLASS – термопластичный полиуретан + 30 мас.% стекловолокна;
- TOTAL-PEEK – полиэфирэфиркетон + углеродный наполнитель.

Фундаментальная научная база для аддитивных технологий пока только еще формируется, и поэтому актуальной задачей для мирового научного сообщества остается изучение физико-химических и теплофизических процессов, формирования и устойчивости структуры материала, нахождение связи технологических параметров со свойствами изделий из различных материалов, включая полимеры и полимерные композиты.

В основу развития кафедры ХТПП и ПК положены основные принципы: *инновации* → *интеграции* → *инвестиции*!

Развитие инновационных технологий на кафедре ХТПП и ПК в области переработки полимерных материалов и композитов в изделия сложной конфигурации в последние годы было направлено на аддитивные технологии, учитывая их уникальность в сравнении с традиционными методами переработки.

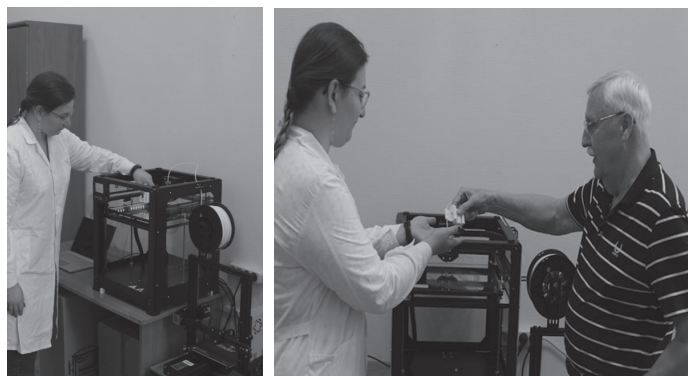


Рис. 5. 3D-печать изделий из полимерных композиционных материалов на универсальном 3D-принтере Anyform G3 TOTAL-Z на кафедре ХТПП и ПК.

Постановка проектирования и конструирования изделий из полимеров и ПКМ на кафедре ХТПП и ПК на более высокий уровень с применением современных программных продуктов и компьютерной техники с созданием трехмерных моделей является основой для первого уровня разработки АДТ.

Интеллектуальный потенциал и научно-экспериментальная база кафедры ХТПП и ПК позволяют разрабатывать специально под АДТ полимерные материалы и композиты, проводить оценку комплекса их технологических свойств (реология, дилатометрия, ДСК, релаксационная спектрометрия, теплофизика и т.д.), оптимизировать составы и построение как дисперсной, так и армированной структуры ПКМ, которая определяет эксплуатационные характеристики изделий.

На перерабатывающем оборудовании кафедры (смесители различных типов, смеситель Брабендера, одно- и двухшнековые экструдеры, дисковый экструдер, вальцы, пропиточные установки и т.д.) можно получать ПКМ на основе смесей полимеров, дисперсно-наполненные ПКМ и армированные пластики разных составов и структуры с комплексом различных технологических и эксплуатационных свойств.

Комплекс физико-механических и теплофизических характеристик полимерных материалов и изделий, полученных по АДТ, можно определить на испытательном оборудовании кафедры ХТПП и ПК (разрывные машины, Instron, теплостойкость, ударная вязкость и др.).

Таким образом, на кафедре ХТПП и ПК имеется достаточная материально-техническая база для решения материаловедческих задач и высококвалифицированный коллектив ученых-преподавателей, способных решать в комплексе научно-технологические проблемы АДТ.

Интеграция и объединение творческого, технологического и материально-технического потенциалов стратегических партнеров – российского производителя 3D-принтеров ООО «ТОТАЛЗЕД» и кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов – несомненно, будет полезным и приведет к эффективному взаимодействию в рамках заключенного договора о сотрудничестве.

Востребованность специалистов в области АДТ выдвигает на первый план задачу по подготовке высококвалифицированных кадров.

Создание учебно-научного образовательного «Центра АДПТ» в РТУ МИРЭА на кафедре ХТПП и ПК совместно с компанией «ТОТАЛЗЕД» направлено на открытие нового направления обучения студентов (до 100 чел. ежегодно) в РТУ МИРЭА. Проведение лабораторных и научно-исследовательских работ в области аддитивных полимерных технологий, прохождение практики на площадках компании «ТОТАЛЗЕД» позволит осуществить подготовку кадров по АДТ для отечественной промышленности.

Научно-исследовательские работы будут направлены на совместное решение важных технологических задач и комплексное рассмотрение вопросов по разработке аддитивных технологий.

Инвестиционная политика по организации, комплектации «Центра АДПТ» и развитию данного направления включает в себя поставку различных 3D-принтеров TOTAL-Z, выделение кафедрой ХТПП и ПК площадей, технологического оборудования и приборной базы под АДПТ, а также создание учебно-методической и лабораторной базы для обучения и подготовки кадров.

Компания «ТОТАЛЗЕД» поставила на кафедру ХТПП и ПК специальный 3D-принтер, а также планирует предоставить высокотемпературный 3D-принтер до 500°C для проведения совместных работ.

Специально для организации технологии получения филаменты из полимерных материалов и композитов РТУ МИРЭА выделил на кафедру ХТПП и ПК необходимые средства для приобретения технологической экструзионной линии, включающей одношнековый экструдер, калибрующее устройство, охлаждающую ванну, намоточное устройство и т.д.

Разработана компьютерная версия помещения «Центра АДПТ» и его комплектация по основному и вспомогательному оборудованию, мебели и другому оборудованию для обеспечения учебной и научной работы «Центра АДПТ».

В дальнейшем для организации полного комплекса работ «Центра АДПТ» планируется привлечение других специализированных кафедр РТУ МИРЭА, обеспечивающих компьютерное моделирование и конструирование изделий из полимерных материалов, разработку компьютерных программ для 3D-принтеров и т.д.

«Центр АДПТ» должен стать эффективной платформой для подготовки и переподготовки кадров в области аддитивных полимерных технологий, и этому будет способствовать содружество ведущего производителя отечественных 3D-принтеров компании «ТОТАЛЗЕД» и кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова).

АДПТ на кафедре ХТПП и ПК в РТУ МИРЭА открывают широкие перспективы в области подготовки кадров для промышленности и развития отрасли переработки полимерных и композиционных материалов.

Оптимизация размеров частиц и параметров структуры для получения дисперсно-наполненных полимерных композитов с максимальной прочностью

Optimization of the particle size and structure parameters to receive dispersed filled polymer composites with maximum strength characteristics

К.И. ХАРЛАМОВА, Л.Д. СЕЛЕЗНЕВА, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ

K.I. KHARLAMOVA, L. D. SELEZNEVA, I.D. SIMONOV-EMELIANOV

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова)

MIREA – Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov)

simonov@mitht.ru

В статье приводятся данные по оптимизации параметров дисперсных наполнителей для создания структур дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с максимальными прочностными характеристиками на примере системы – фурфуролацетоновый мономер (ФАМ) с диоксидом кремния (SiO_2).

Впервые для описания дисперсных структур и прочностных свойств ДНПКМ при разном содержании дисперсного наполнителя с разной удельной поверхностью ($S_{\text{уд.г}}$) и диаметром частиц (d) были использованы обобщенные (Θ) и приведенные ($a_{\text{ср}}/d$, Θ/B и Θ/S_{H}) параметры, которые позволили определить оптимальные параметры наполнителя, его содержание и тип дисперсной структуры с максимальной прочностью.

Оптимальные параметры для исследованной системы мономер ФАМ + SiO_2 представлены ниже: обобщенные и приведенные параметры – $a_{\text{ср}}/d \approx 0,25-0,3$; $\Theta \approx 0,5-0,55$ об.д.; $\Theta/B \approx 2,0-2,5$ и $\Theta/S_{\text{H}} \approx 0,8-1,0$, которые обеспечиваются введением в полимерную матрицу наполнителя – диоксида кремния с $S_{\text{уд.г}} = 1 \text{ м}^2/\text{г}$ и диаметром частиц $\sim 2,25 \text{ мкм}$ при содержании 20–25 об.% (0,20–0,25 об.д.). Оптимальная структура ДНПКМ для получения ДНПКМ с максимальной прочностью – средненаполненная СНС-1 (до предела текучести). Установлено, что оптимальный размер дисперсных частиц в основном определяется взаимодействием растущей трещины с дисперсными частицами при разрушении композита и протяженностью границы раздела фаз (приведенный параметр Θ/S_{H}).

Показано, что для определения оптимальных параметров дисперсных наполнителей и структуры ДНПКМ с максимальной прочностью необходимо использовать только обобщенные и приведенные параметры – $a_{\text{ср}}/d$, Θ , Θ/B и Θ/S_{H} .

Ключевые слова: дисперсный наполнитель, полимерная матрица, полимерный композиционный материал, структура, параметры структуры, свойства

For the first time, the generalized (Θ) and normalized (a_{mid}/d , Θ/B , and Θ/S_{f}) parameters were used to describe the dispersed structures and strength properties of DFPCM for different contents of a dispersed filler with different specific surface area (S_{ss}) and particle diameter (d). This made it possible to determine the optimal parameters of the filler, its content and the type of dispersed structure with maximum strength.

The optimal parameters of investigated system (FA + SiO_2) were: $a_{\text{mid}}/d \approx 0.25-0.3$; $\Theta \approx 0.5-0.55$ b.v.; $\Theta/B \approx 2.0-2.5$ и $\Theta/S_{\text{f}} \approx 0.8-1.0$. They are achieved by using silica-filler with specific surface area $S_{\text{ss}} = 1 \text{ м}^2/\text{г}$ and particle diameter $d \sim 2.25 \text{ мкм}$, the volume content of filler was $\sim 20-25$ volume % (0.2–0.25 b.v.). The optimal structure for disperse-filled polymer composite material is middle-filled system (before yield strength). It was determined, that the optimal particle size depends on interaction between growing crack and dispersed inclusions while composite is destructed as well the length of the phase boundary (normalized parameter Θ/S_{f}).

To sum up, it is necessary to use only generalized and normalized parameters (a_{mid}/d , Θ , Θ/B and Θ/S_{f}) to determine the optimal of dispersed fillers and the structure of DFPCM with maximum strength..

Keywords: dispersed filler, polymer matrix, polymer composite material, structure, structure parameters, characteristics

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-13-18

Дисперсно-наполненные системы на олигомерных связующих и полимерных матрицах нашли широкое применение в качестве конструкционных пластиков, клеев, мастик, заливочных компаундов и др.

При выборе исходного наполнителя вопросы оптимизации формы, размера, удельной поверхности и содержания дисперсных частиц в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах (ДНПКМ) для повышения физико-механических характеристик жестких полимерных матриц на основе олигомеров до настоящего времени остаются открытыми.

Практически эту задачу удалось решить только при создании ударопрочных полимерных композиционных материалов (ударопрочный полистирол – УПС, АБС-пластики). Экспериментально было установлено, что для получения материала с высокой ударной прочностью (вязкостью) размеры частиц каучука должны составлять: для УПС – 1–2 мкм, для АБС-пластиков – 0,3–0,5 мкм, а оптимальное содержание каучука – 8–15 масс.% [1].

В работах А.А. Берлина с сотрудниками [2] были предприняты первые попытки теоретически рассчитать критические размеры дисперсных частиц ($d_{\text{кр}}$) для повышения прочности полиэтилена.

Установлено, что при разрушении ДНПКМ наблюдается изменение механизма разрушения материала в зависимости от диаметра дисперсных частиц, что объясняется формированием различных полей напряжений в микрообъемах полимерного композита и развитием пластических деформаций. Анализ энергии деформационного разрушения и образования новой поверхности позволил авторам предложить уравнение для расчета критического диаметра частиц в полимерной матрице на основе полиэтилена.

Проведенные оценочные расчеты для полиэтилена показали, что критический размер $d_{кр}$ составляет ~ 2 мкм, что неплохо совпадает с экспериментальными данными. С учетом существующих неопределенностей ряда показателей в уравнении критический размер частиц оценивается как 0,5–3,0 мкм.

Полученные данные, несомненно, представляют определенный интерес, однако установленные в работе [2] закономерности не учитывают одновременно построение структуры и тип дисперсной структуры ДНПКМ, ее параметры, содержание наполнителя, форму и упаковку дисперсных частиц.

Модель дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ), представленная в обобщенных параметрах, их классификация по структурному принципу (разбавленные – РС, низко-наполненные – ННС, средне-наполненные – СНС и высоконаполненные системы – ВНС) позволяет оптимизировать как параметры структуры, так и исходные параметры дисперсных наполнителей, их содержание и комплекс технологических и эксплуатационных характеристик [3, 4].

При проектировании оптимальных составов ДНПКМ технолог должен выбрать оптимальный размер частиц (d) дисперсного наполнителя, с учетом кривой распределения частиц по размерам, и его содержание (ϕ_n). Плотность упаковки дисперсных частиц и максимальная доля наполнителя в ДНПКМ (параметры $k_{уп}$ и ϕ_m) зависят от диаметра частиц и кривой распределения их по размерам. Учесть одновременно влияние размера, упаковки частиц и их содержания на прочность ДНПКМ возможно только при использовании обобщенных параметров дисперсной структуры, которые были введены для описания дисперсной структуры в работе [3].

Впервые нами предлагается с позиций описания структур ДНПКМ в рамках обобщенных и приведенных обобщенных параметров, учитывающих практически все исходные параметры наполнителя, определить тип оптимальной структуры, ее обобщенные параметры, а также оптимальное содержание, размер и упаковку частиц дисперсной фазы для получения полимерных композитов с максимальной прочностью.

Необходимо установить критерии по обобщенным и приведенным параметрам дисперсной структуры для получения композитов с максимальной прочностью.

Известно, что с уменьшением размера (диаметра) и увеличением удельной геометрической поверхности частиц значение прочности ДНПКМ возрастает. Оптимум по прочности наблюдается при определенном значении диаметра частиц, после которого целесообразно уменьшать их размеры, так как происходит агломерация частиц с образованием крупных рыхлых агрегатов, что сопровождается снижением прочности.

В качестве объектов исследования в работе были выбраны ДНПКМ на основе фурфуролацетона мономера (ФАМ) и диоксида кремния (SiO_2) с разной удельной поверхностью ($S_{уд.г}$) и диаметром частиц (d).

Специально были получены пять узких фракций дисперсного наполнителя – диоксида кремния с плотностью $\rho_n \approx 2,65$ г/см³ и разной удельной геометрической поверхностью частиц ($S_{уд.г}$): 0,01 м²/г; 0,1; 1,0; 5,0 и 10,0 м²/г. Частицы диоксида кремния имели непористую структуру. Порошки с $S_{уд.г}$ равной 1,0; 5,0 и 10,0 м²/г получали на коллоидной мельнице и тщательно очищали от глинистых и железистых примесей в разбавленных кислотах.

Удельную геометрическую поверхность порошков определяли методом низкотемпературной сорбции азота (метод БЭТ). Размер частиц рассчитывали из формулы: $S_{уд.г} = 6/\rho_n d$, м²/г. Максимальную упаковку (ϕ_m) дисперсных частиц диоксида кремния для разных фракций и размеров определяли по известным методикам [5].

В таблице 1 приведены исходные данные по характеристикам порошков диоксида кремния с разной удельной поверхностью и размером частиц.

Таблица 1. Характеристики диоксида кремния с разным размером частиц.

Характеристики	Значение параметра					
	$S_{уд.г}$, м ² /г	0,01	0,1	1,0	5,0	10,0
Размер частиц, d , мкм	225	22,5	2,25	0,45	0,225	
Максимальная доля наполнителя ϕ_m , об. д.	0,62	0,55	0,48	0,40	0,35	
Максимальная доля наполнителя ϕ_m , масс. д.	0,80	0,75	0,70	0,60	0,55	

На рис. 1 показана зависимость ϕ_m от диаметра частиц и удельной геометрической поверхности ($S_{уд.г}$) для дисперсного диоксида кремния.

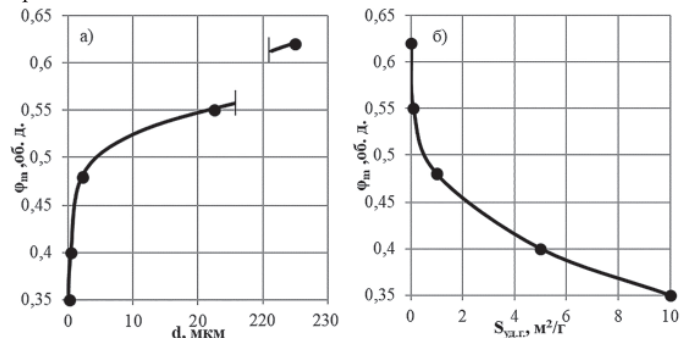


Рис. 1. Зависимость ϕ_m для диоксида кремния от диаметра d (а) и от удельной поверхности частиц $S_{уд.г}$ (б).

Как видно из полученных данных, параметр ϕ_m является функцией размера и удельной поверхности твердых частиц. Для крупных частиц с диаметром более 50 мкм их упаковка не изменяется, и параметр ϕ_m достигает своего максимального значения – 0,62 об.д., что с учетом формы частиц практически соответствует теоретической кубической упаковке шаров (0,64 об.д.). С уменьшением диаметра частиц с 225 до 0,25 мкм ($S_{уд.г}$ – от 0,05 до 10 м²/г) параметр ϕ_m снижается с 0,62 до 0,35 об.д., т.е. в ~ 2 раза, в результате формирования крупных рыхлых агломератов из частиц диоксида кремния с диаметром более ~ 10 мкм.

Получение наполнителей с разными размерами и определение для них зависимости параметра ϕ_m от размера частиц позволяет проектировать составы ДНПКМ с заданными обобщенными параметрами дисперсной структуры [3].

В качестве связующего использовали технический фурфуролацетонный мономер ФАМ, который отверждали расплавом бензолсульфокислоты (БСК) в количестве 25 масс.%.

Наполненные композиции готовили путем смешения мономера ФАМ с порошками диоксида кремния с последующим введением отвердителя (бензолсульфокислота).

Составы ДНПКМ на основе мономера ФАМ с диоксидом кремния рассчитывали по известному алгоритму [6] для получения разных типов дисперсных структур (РС, ННС, СНС и ВНС) в пределах возможного содержания наполнителя для каждой фракции – от ϕ_{min} до ϕ_m .

Образцы-лопатки размером 25×7×3 мм получали во фторопластовых формах с последующим прогревом при 80°С в течение 8 часов.

Испытания образцов на растяжение проводили на разрывной машине Instron с использованием специальных зажимов. Из лопаток алмазным диском выпиливали образцы-призмы размером 7×7×3 мм, которые испытывали в режиме сжатия.

Плотность ДНПКМ определяли гидростатическим методом и рассчитывали пористость образцов.

Пористость (Π) полученных образцов находили по данным экспериментальной ($\rho_{экс}$) и расчетной ($\rho_{км}$) плотности образцов по формуле:

$$\Pi = [1 - (\rho_{экс} / \rho_{км})] \times 100\%$$

Для классификации дисперсных систем, определения типа дисперсной структуры и ее описания применяли обобщенные параметры – θ , B и M , а также приведенные параметры дисперсной структуры – $a_{ср}/d$, θ/B и θ/S_n [2].

При рассмотрении структурообразования в дисперсных системах использовали параметр – поверхность наполнителя (S_n) в ДНПКМ при заданных $S_{уд.г}$ и содержании ϕ_n .

Параметр S_H для ДНПКМ можно рассчитать по формуле:

$$S_H = S_{уд.г} \cdot \rho_n \cdot \varphi_n \text{ или } S_H = 6\varphi_n/d$$

Этот параметр представляет собой реальную поверхность наполнителя в ДНПКМ, размер которой оказывает влияние на торможение растущей трещины и прочностные характеристики наполненных полимерных материалов.

На первом этапе работы исследовали влияние размера частиц и удельной поверхности дисперсного наполнителя на прочность ДНПКМ. Эксперимент проводили в области хрупкого разрушения ДНПКМ с минимальными пластическими деформациями, т.е. для высоконаполненных составов композитов в области предельных концентраций (при $\varphi_n \rightarrow \varphi_m$). В этом случае пластические деформации практически не оказывают влияния на процесс разрушения и прочность ДНПКМ, а в большей степени проявляется влияние уровня гетерогенности – размера дисперсных частиц.

На рис. 2 приведены зависимости разрушающего напряжения при растяжении (σ_p) и сжатии ($\sigma_{сж}$) для ДНПКМ с разным размером и удельной поверхностью частиц в области хрупкого разрушения (больших концентраций) от содержания диоксида кремния.

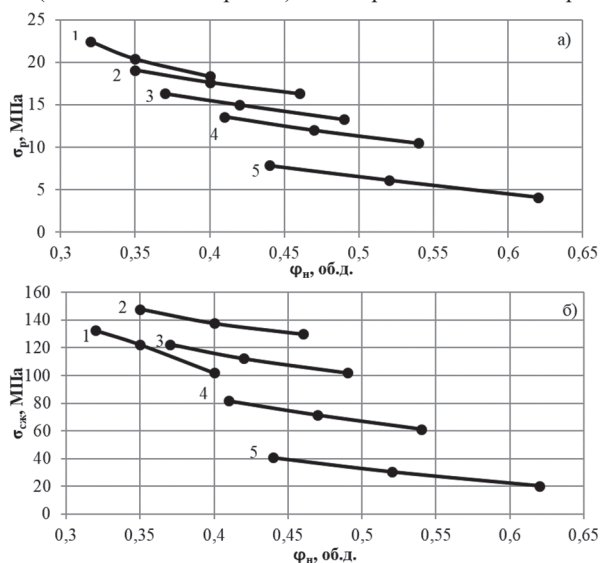


Рис. 2. Зависимость σ_p (а) и $\sigma_{сж}$ (б) ДНПКМ на основе ФАМ + БСК + SiO_2 от содержания диоксида кремния с различной удельной поверхностью частиц: 1 – 10 $\text{м}^2/\text{г}$, 2 – 5, 3 – 1, 4 – 0,1 и 5 – 0,01 $\text{м}^2/\text{г}$.

Наблюдается общая тенденция – с увеличением удельной поверхности и уменьшением размера частиц прочность при растяжении и сжатии ДНПКМ возрастает. Следует отметить, что при сжатии значение прочности полимерного композита с частицами размером $d = 0,225$ мкм (10 $\text{м}^2/\text{г}$), меньше, чем для $d = 0,45$ мкм (5 $\text{м}^2/\text{г}$), что указывает на их агломерацию и образование крупных пористых агломератов, снижающих прочность.

Для определения оптимальной удельной поверхности и размера частиц диоксида кремния были построены зависимости разрушающего напряжения при растяжении (σ_p) и сжатии ($\sigma_{сж}$) для ДНПКМ при постоянном содержании всех фракций наполнителя (~0,44 об.д.) от удельной геометрической поверхности, поверхности наполнителя и среднего диаметра частиц (рис. 3, 4).

С увеличением $S_{уд.г}$ и S_H и уменьшением диаметра частиц от 225 до 0,225 мкм наблюдается повышение прочности при растяжении ДНПКМ от 8 МПа до максимального значения $\sigma_p = 17$ МПа, которое достигается при $S_{уд.г} \approx 5$ $\text{м}^2/\text{г}$, $d \approx 0,45$ мкм и $S_H \approx 6$ мкм^{-1} . В случае зависимости $\sigma_{сж}$ от $S_{уд.г}$, d и S_H наблюдается кривая с максимумом $\sigma_{сж} = 135$ МПа при $S_{уд.г} \approx 5$ $\text{м}^2/\text{г}$, $d \approx 0,45$ мкм и $S_H \approx 6$ мкм^{-1} .

Анализ зависимостей в области больших концентраций наполнителя ($\varphi_n \approx 0,44$ об.д.) показал, что в наполненной системе (ФАМ + БСК) + SiO_2 максимальное значение прочности достигается при $S_{уд.г} \approx 5,0$ $\text{м}^2/\text{г}$, $d \approx 0,45$ мкм и $S_H \approx 6$ мкм^{-1} .

Полученные данные позволили оптимизировать размер дисперсных частиц ($d \approx 0,45$ мкм), удельную поверхность ($S_{уд.г} \approx 5,0$ $\text{м}^2/\text{г}$) и поверхность наполнителя в ДНПКМ ($S_H \approx 6$ мкм^{-1}) в области высоких концентраций и только для ВНС структур.

Оптимальный размер частиц в жесткой полимерной матрице с модулем упругости ~3000 МПа (система ФАМ + БСК) определя-

ется процессами прорастания магистральной трещины, ее взаимодействием с дисперсными частицами в объеме и границей раздела фаз (поверхностью раздела).

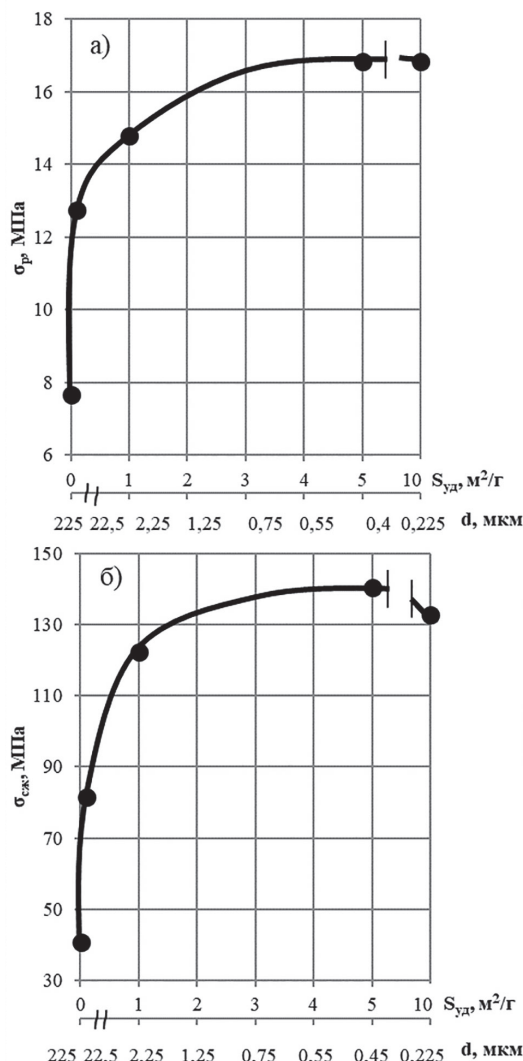


Рис. 3. Зависимость σ_p (а) и $\sigma_{сж}$ (б) ДНПКМ на основе ФАМ + БСК + SiO_2 при $\varphi_n \approx 0,44$ об.д. от удельной геометрической поверхности наполнителя ($S_{уд.г}$) и размера частиц наполнителя (d).

Приведенные данные по размерам частиц диоксида кремния хорошо совпадают с оптимальным размером частиц каучука в ударопрочном полистироле ($d \approx 1-2$ мкм) [3] и в наполненной системе на основе полиэтилена и стеклянных шариков ($d \approx 0,5-3,0$ мкм) [2].

Полученные экспериментальные данные позволили определить оптимальный диаметр частиц и $S_{уд.г}$ однако установить оптимум по содержанию наполнителя с учетом размера, формы и упаковки частиц, а также типа дисперсных структур ДНПКМ по прочности не удалось.

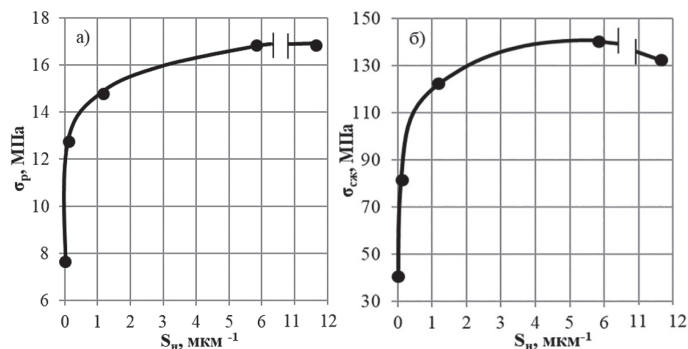


Рис. 4. Зависимость σ_p (а) и $\sigma_{сж}$ (б) ДНПКМ на основе ФАМ + БСК + SiO_2 при $\varphi_n \approx 0,44$ об.д. от поверхности наполнителя (S_H).

Влияние содержания диоксида кремния на прочностные свойства исследовали на ДНПКМ с разными типами структур (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС), составы которых рассчитывали по ранее разработанному алгоритму [6].

Из полученных данных следует, что максимальное значение прочности ДНПКМ, полученное при $5,0 \text{ м}^2/\text{г}$ ($d \approx 0,45 \text{ мкм}$), по сравнению с $1 \text{ м}^2/\text{г}$ ($d \approx 2,25 \text{ мкм}$), возрастает всего на $\sim 10\%$ (в пределах ошибки опыта), при этом энергетические и временные затраты для получения дисперсных частиц с $S_{уд.г} = 5 \text{ м}^2/\text{г}$ ($d \approx 0,45 \text{ мкм}$) возрастают в десятки раз.

Поэтому в дальнейшем для проведения эксперимента в качестве наполнителя был выбран диоксид кремния с удельной поверхностью $\sim 1,0 \text{ м}^2/\text{г}$, диаметром частиц $\sim 2,25 \text{ мкм}$ и параметром $\varphi_m \approx 0,48 \text{ об.д.}$

Значение содержания диоксида кремния в мономере ФАМ рассчитывали из условия получения дисперсных систем с разными типами структур – РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС.

Для описания структуры ДНПКМ использовали обобщенные параметры, рассмотренные в работах [3, 4]: a_{cp}/d – отношение среднестатистического расстояния между частицами к диаметру; θ – доля полимерной матрицы для формирования прослоек между частицами и S_H – поверхность наполнителя в ДНПКМ.

Приведенные параметры: θ/B – параметр θ , приведенный к B – доля полимерной матрицы для заполнения объема между частицами с полимерной прослойкой; θ/S_H – параметр θ , приведенный к S_H . Эти параметры позволяют учитывать функциональное построение полимерного связующего в дисперсной системе, а также протяженность границы раздела фаз.

На рис. 5 показаны зависимости прочности при растяжении и сжатии для наполненной системы ФАМ + БСК + SiO_2 , построенные в традиционных координатах – от содержания наполнителя в объемных долях.

Как видно из рис. 5, при содержании диоксида кремния $0,2\text{--}0,25 \text{ об.д.}$ наблюдается максимум σ_p и $\sigma_{сж}$ для ДНПКМ, и прочность по отношению к полимерной матрице возрастает в $\sim 1,6$ и $\sim 1,3$ раза соответственно.

Таким образом, дисперсные частицы диоксида кремния с диаметром $\sim 2,25 \text{ мкм}$ обеспечивают упрочнение полимерной матрицы на основе ФАМ + БСК при оптимальном содержании наполнителя в $\sim 1,6$ раза.

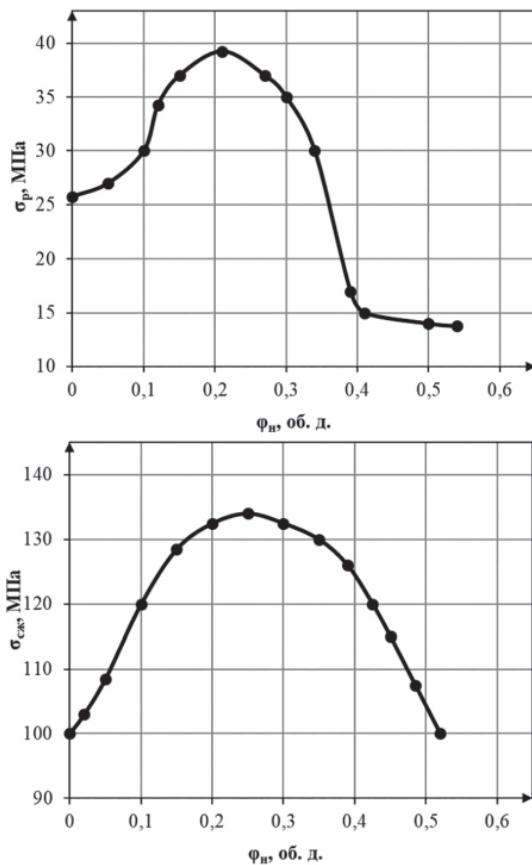


Рис. 5. Зависимость σ_p (а) и $\sigma_{сж}$ (б) ДНПКМ на основе ФАМ + БСК + SiO_2 от содержания диоксида кремния с удельной поверхностью частиц $1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Однако, данные, представленные в координатах $\sigma_p, \sigma_{сж} = f(\varphi_H)$, не позволяют судить о построении и типе дисперсной структуры ДНПКМ и не учитывают влияние на прочность одновременно

упаковки, формы, размера, удельной поверхности и поверхности частиц наполнителя. Полученные данные не позволяют также сравнивать между собой наполненные композиционные материалы с разными наполнителями по прочностным характеристикам в данных координатах.

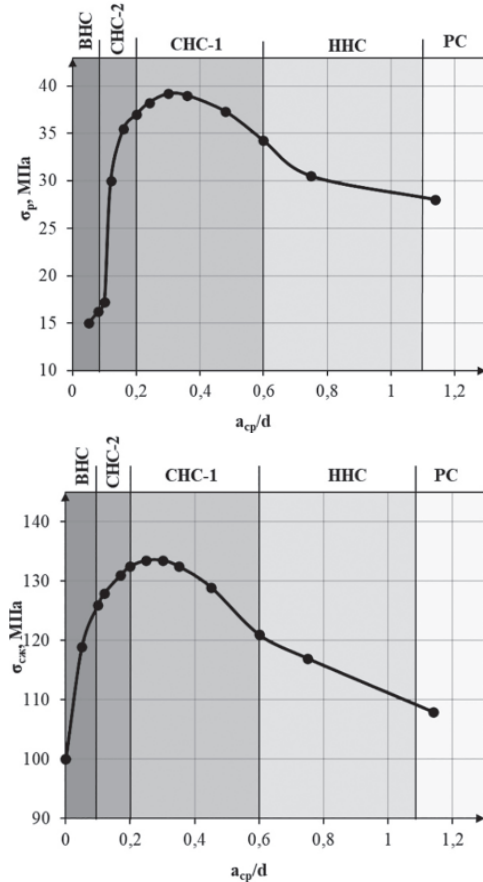


Рис. 6. Зависимость σ_p (а) и $\sigma_{сж}$ (б) ДНПКМ на основе ФАМ + БСК + SiO_2 от геометрического обобщенного параметра a_{cp}/d .

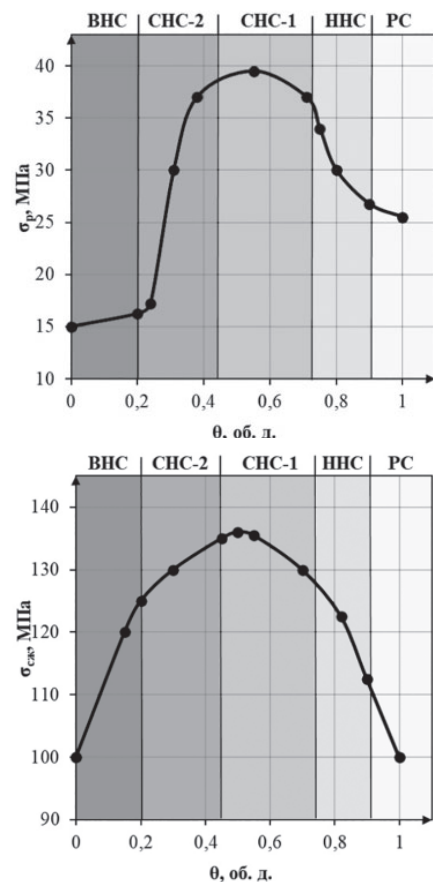


Рис. 7. Зависимость σ_p (а) и $\sigma_{сж}$ (б) ДНПКМ на основе ФАМ + БСК + SiO_2 от обобщенного параметра θ для разных типов дисперсных структур.

В связи с этим экспериментальные зависимости σ_p , $\sigma_{сж} = f(\varphi_n)$ были перестроены в новых координатах – от обобщенных и приведенных параметров структуры ДНПКМ.

На рис. 6 приведены зависимости прочностных характеристик дисперсной системы ФАМ + БСК + SiO₂ от обобщенного геометрического параметра дисперсной структуры $a_{ср}/d$.

В работе [4] было показано, что обобщенные параметры $a_{ср}/d$ и Θ позволяют одновременно учитывать упаковку, содержание и размер дисперсных частиц.

Зависимости σ_p и $\sigma_{сж}$ от обобщенных ($a_{ср}/d$ и Θ) и приведенных параметров (Θ/B и Θ/S_n) представляют собой кривые с максимумом.

Для прочности при растяжении максимум $\sigma_p \approx 39$ МПа достигается при значении параметра $a_{ср}/d \approx 0,25$. При рассмотрении зависимости $\sigma_{сж}$ от $a_{ср}/d$ видно, что соответствующий максимум $\sigma_{сж} \approx 133$ МПа получен при $a_{ср}/d \approx 0,3$.

Обобщенный параметр Θ позволяет классифицировать ДНПКМ по структурному принципу (РС, ННС, СНС и ВНС) и установить связь между типом структуры и ее параметрами с комплексом технологических и эксплуатационных свойств.

На рис. 7 приведены полученные зависимости прочностных характеристик дисперсной системы ФАМ + БСК + SiO₂ от обобщенного параметра Θ , в соответствии с которым была проведена классификация ДНПКМ по типам дисперсных систем.

Зависимости σ_p и $\sigma_{сж}$ от обобщенного параметра Θ представляют собой кривые с максимумами ($\sigma_p = 39$ и $\sigma_{сж} = 133$ МПа) при $\Theta \approx 0,5–0,55$ об.д., что соответствует типу структуры СНС-1, т.е. при формировании в ДНПКМ структуры с тетраэдрической решеткой (ТР) для дисперсной фазы.

При переходе разбавленной дисперсной системы (РС) от гипотетической (ГР) к тетраэдрической решетке (ТР) наблюдается увеличение прочности при растяжении в $\sim 1,6$ раза.

Резкое снижение значения прочности (σ_p и $\sigma_{сж}$) для ДНПКМ при оптимальном размере частиц происходит при $\Theta \leq 0,45$ об.д. и переходе к типу структуры СНС-2 (с пределом текучести).

Формирование жесткого каркаса из дисперсных частиц в объеме ДНПКМ и появление предела текучести сопровождается резким снижением прочности при растяжении, ее значение становится меньше полимерной матрицы в $\sim 1,4$ раза.

В области ВНС при $\Theta \leq 0,20$ об.д. достигается минимальное значение прочности при растяжении ДНПКМ ($\sigma_p = 15$ МПа).

Прочность при сжатии ДНПКМ в области структур ВНС при формировании квазинепрерывного каркаса из жестких частиц снижается с 133 до 110 МПа, однако ее значение остается несколько большим, чем для полимерной матрицы (100 МПа).

Таким образом, впервые установлен критерий по обобщенному параметру Θ ($\Theta \approx 0,5–0,55$ об.д.) и тип дисперсной структуры (СНС-1) для получения ДНПКМ с максимальным значением прочности при оптимальном размере (диаметре) жестких дисперсных частиц с учетом формы, размера, упаковки и содержания дисперсной фазы.

Полученные данные по оптимизации обобщенных параметров структуры ДНПКМ для повышения прочности учитывали в основном построение дисперсных частиц в объеме материала.

Для более полного учета функционального построения полимерной фазы в ДНПКМ в работе представлены зависимости прочности от приведенных обобщенных параметров структуры – Θ/B и Θ/S_n , которые учитывают соотношения различных частей полимерной матрицы, а также ее распределение по поверхности наполнителя S_n .

Введение новых приведенных обобщенных параметров дисперсной структуры позволяет расширить количество параметров и определить их критическое значение для получения высокопрочных структур ДНПКМ.

На рис. 8 показаны зависимости σ_p и $\sigma_{сж}$ ДНПКМ от приведенного обобщенного параметра Θ/B , который учитывает соотношение различных частей полимерной матрицы при увеличении содержания дисперсного наполнителя.

Максимальная прочность ДНПКМ достигается при $\Theta/B \approx 2–2,5$, что, как видно из рис. 8, соответствует построению структуры типа СНС-1. При переходе структуры в область СНС-2 (с пределом текучести) с $\Theta/B \leq 1,5$ происходит резкое снижение прочности

ДНПКМ, которая достигает своего минимального значения при $\Theta/B \leq 0,5$ в области ВНС.

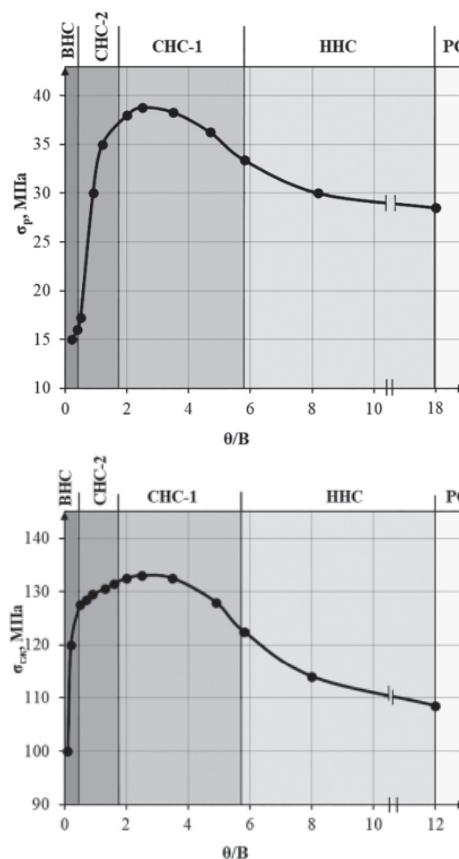


Рис. 8. Зависимость σ_p (а) и $\sigma_{сж}$ (б) ДНПКМ на основе (ФАМ + БСК) + SiO₂ от приведенного обобщенного параметра Θ/B .

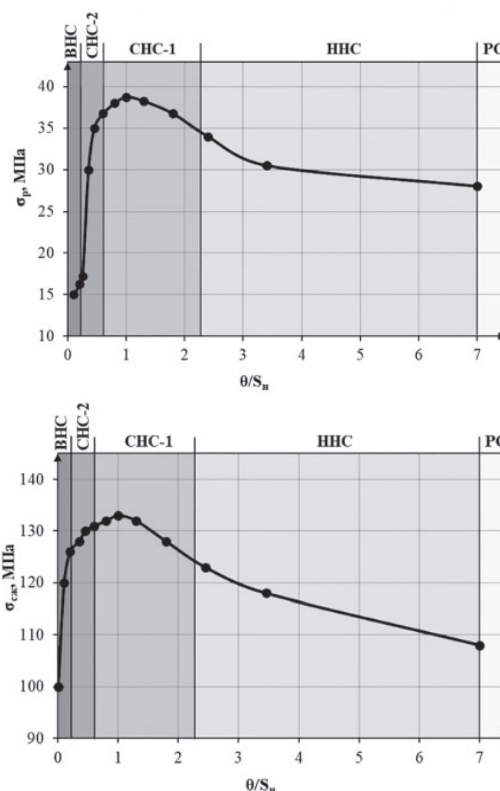


Рис. 9. Зависимость σ_p (а) и $\sigma_{сж}$ (б) ДНПКМ на основе (ФАМ + БСК) + SiO₂ от приведенного обобщенного параметра Θ/S_n .

Приведенный обобщенный параметр Θ/S_n включает как основную полимерную составляющую матрицы Θ , так и протяженность твердой поверхности наполнителя в ДНПКМ, для расчета которой используется, согласно приведенным формулам, $S_{уд.г}$ или диаметр частиц d и содержание наполнителя φ_n . Этот параметр структуры ДНПКМ очень важен, так как одновременно учитывает параметры дисперсного наполнителя и полимерной матрицы.

Таблица 2. Тип структуры, обобщенные и приведенные параметры структуры ДНПКМ и прочностные характеристики при растяжении и сжатии.

Тип структуры	Состав ДНПКМ		Обобщенные параметры структуры			Приведенные параметры структуры			σ_p , МПа	$\sigma_{сж}$, МПа
	$\varphi_{н, об.д.}$	$\varphi_{н, масс.д.}$	θ , об.д.	B , об.д.	S_n , мкм ⁻¹	a_{cp}/d	θ/B	θ/S_n		
РС	0,05	0,11	0,90	0,05	0,13	1,13	18,0	6,92	28,0	108,0
ННС	0,09	0,18	0,81	0,10	0,24	0,75	8,1	3,38	30,5	118,5
	0,12	0,24	0,75	0,13	0,32	0,59	5,8	2,34	34,0	123,0
СНС-1	0,15	0,29	0,70	0,15	0,40	0,47	4,7	1,75	37,0	126,5
	0,20	0,36	0,58	0,22	0,53	0,35	2,7	1,10	38,9	128,5
	0,21	0,38	0,55	0,23	0,55	0,30	2,4	1,0	39,0	132,0
	0,24	0,42	0,50	0,26	0,64	0,25	1,9	0,80	38,0	133,0
СНС-2	0,27	0,47	0,45	0,28	0,72	0,20	1,6	0,63	37,0	132,7
	0,30	0,49	0,38	0,32	0,80	0,17	1,2	0,48	36,7	132,5
	0,34	0,54	0,30	0,36	0,89	0,13	0,8	0,34	30,5	131,0
	0,37	0,57	0,23	0,40	0,99	0,09	0,6	0,23	17,5	128,0
ВНС	0,38	0,58	0,20	0,42	1,01	0,08	0,5	0,20	17,0	127,5
	0,42	0,62	0,13	0,45	1,12	0,05	0,3	0,12	15,5	120,5

Примечание: значение обобщенного параметра M не превышает ~3%, его значение в расчетах не учитывается.

На рис. 9 представлена зависимость σ_p и $\sigma_{сж}$ ДНПКМ от приведенного обобщенного параметра θ/S_n .

Как видно из рис. 9, при формировании структуры ДНПКМ, соответствующей СНС-1 (до предела текучести), при $\theta/S_n \approx 0,8-1,0$ для частиц с $d \approx 2,25$ мкм прочность достигает своего максимального значения ($\sigma_p = 39$ МПа и $\sigma_{сж} = 133$ МПа), которое превышает прочность полимерной матрицы ($\sigma_p = 25$ МПа и $\sigma_{сж} = 100$ МПа) на ~30–60%.

Из представленных на рисунках зависимостей видно, как разные типы дисперсной структуры ДНПКМ реагируют на внешние напряжения и как изменяется прочность гетерогенного гетерофазного материала.

В таблице 2 представлены составы, типы структур, обобщенные и приведенные обобщенные параметры для ДНПКМ на основе ФАМ + БСК + SiO₂ и значения прочности при растяжении и сжатии.

В результате проведенных исследований впервые получены зависимости прочности ДНПКМ на основе ФАМ + БСК + SiO₂ для разных типов дисперсных структур (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС), определены обобщенные и приведенные параметры структуры с максимальной прочностью, которые учитывают размер, форму, упаковку и содержание дисперсной фазы, а также функциональное построение полимерной матрицы (связующего).

Показано, что размер дисперсной фазы диоксида кремния для формирования дисперсной структуры с максимальной прочностью (σ_p и $\sigma_{сж}$) составляет $d \approx 0,5-2,5$ мкм при содержании наполнителя ~20–25 об.% (0,2–0,25 об.д.).

Установлено, что максимальное значение прочности ДНПКМ (σ_p и $\sigma_{сж}$) достигается при формировании структуры типа СНС-1 и дисперсных систем с тетраэдрической решеткой (ТР) с оптимальными обобщенными и приведенными параметрами: $a_{cp}/d \approx 0,25-0,3$; $\theta \approx 0,5-0,55$ об.д.; $\theta/B \approx 2-2,5$ и $\theta/S_n \approx 0,8-1,0$, которые можно использовать в качестве критериев при разработке составов полимерных композиционных материалов дисперсной структуры.

Ниже приведен алгоритм создания ДНПКМ с максимальной прочностью:

- определить размер и получить кривую распределения частиц по размерам для выбранного наполнителя (критерий – d_{cp} от 0,5 до 5 мкм);
- определить (рассчитать) значение удельной геометрической поверхности наполнителя ($S_{уд.г}$) с известной плотностью (ρ_n);
- определить максимальное содержание наполнителя (параметр $\varphi_{н, об.д.}$) в ДНПКМ по известным методикам [5];

- рассчитать по приведенным формулам значения обобщенных (θ , B , M и S_n) и приведенных параметров (a_{cp}/d , θ/B и θ/S_n) структуры типа СНС-1 для выбранного наполнителя с известными характеристиками;

- найти оптимальное содержание дисперсного наполнителя ($\varphi_{н, опт}$ об.д.) из установленных критериев по обобщенным и приведенным параметрам структуры СНС-1 с максимальной прочностью ДНПКМ;

- рассчитать оптимальный состав ДНПКМ с максимальной прочностью [6].

Приведенные закономерности формирования дисперсной структуры и ее описание в обобщенных и приведенных параметрах позволяют прогнозировать и рассчитывать оптимальные составы ДНПКМ с максимальной прочностью, а также целенаправленно выбирать наполнители с заданными размерами и кривой распределения частиц по размерам (с d от 0,5 до 5 мкм) для полимерных матриц различной природы.

Литература

1. Пол Д., Бакнелл К. Полимерные смеси: рецептуры и свойства // М.: Научные основы и технологии. – 2009.
2. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия. 1990. с. 229.
3. Симонов-Емельянов И.Д. Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств // Конструкции из композиционных материалов. – 2019. – №3. – с. 37.
4. Симонов-Емельянов И.Д. Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // Пласт. массы. 2015. – № 9–10. – с.29.
5. Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Прокопов Н.И., Ушакова О.Б., Гервальд А.Ю., Суриков П.В., Марков А.В., Пашкин И.И. Методы технологических свойств наполнителей и полимерных материалов. Сборник, М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2014. 130 с.
6. Симонов-Емельянов И.Д. Расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур // Пласт. массы. – 2020. – №1–2. – С. 4–7.

Реологические свойства дисперсно-наполненных термопластов с разным типом структур при температурах переработки

Rheological properties of dispersion-filled thermoplastics with different types of structures at various processing temperatures

Д.Д. КРЕЧЕТОВ, А.Н. КОВАЛЕВА, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ

D.D. KRECHETOV, A.N. KOVALEVA, I.D. SIMONOV-EMELIANOV

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова)

MIREA – Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov)

simonov@mitht.ru

В статье приводятся результаты исследования реологических характеристик дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) на основе ПЭНП и стеклянных шариков марки ШСО-30 в широком диапазоне температур переработки. Впервые реологические свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов рассмотрены с позиций формирования дисперсной фазы с разным типом решеток, функционального деления полимерной матрицы ($\varphi_{\text{п}} = \Theta + B + M$) и построения дисперсных систем с разными типами структур (РС, ННС, СНС, ВНС) в терминах обобщенных параметров ($\Theta, a_{\text{ср}}/d$). Такой подход позволяет прогнозировать и описывать реологические свойства для всех ДНПКМ с различными типами дисперсных структур, с использованием дисперсной фазы (наполнителя) с известными геометрическими размерами (d), плотностью упаковки (параметр $k_{\text{уп}}$ и $\varphi_{\text{м}}$) на основе данной полимерной матрицы. Установлено влияние температуры на технологию переработки ДНПКМ с разными типами структур в изделия методом литья под давлением.

Ключевые слова: дисперсный наполнитель, полиэтилен, полимерный композиционный материал, структура, реологические свойства, вязкость, температура

The article presents the results of a study of the rheological characteristics of dispersion-filled polymer composite materials (DFPCM) based on LDPE and glass balls of the ШСО-30 brand in a wide range of processing temperatures. For the first time, the rheological properties of dispersion-filled polymer composite materials are considered from the standpoint of the formation of the dispersed phase with different types of lattices, functional division of the polymer matrix ($\varphi_{\text{p}} = \Theta + B + M$) and the construction of dispersed systems with different types of structures (DS, LFS, MFS, HFS) in terms of generalized parameters ($\Theta, a_{\text{mid}}/d$). This approach allows us to predict and describe the rheological properties for all DFPCMs with different types of dispersed structures, using a dispersed phase (filler) with known geometric dimensions (d), packing density (parameter k_{packing} and φ_{m}) based on this polymer matrix. The influence of temperature on the processing technology of DFPCM with different types of structures into products by injection molding has been established.

Keywords: dispersed filler, polyethylene, polymer composite material, structure, rheological properties, viscosity, temperature

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-19-22

Широкое использование полимерных композиционных материалов на основе термопластов требует постоянного повышения эффективности их переработки и качества выпускаемой продукции.

Введение в термопласты дисперсных наполнителей сопровождается формированием разных типов структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ), в зависимости от параметров структуры изменяется комплекс как технологических, так и эксплуатационных свойств [1].

Известно, что с введением твердого дисперсного наполнителя в термопластичную полимерную матрицу повышается вязкость и ухудшаются условия переработки ДНПКМ в изделия различными методами [2, 3].

Для улучшения перерабатываемости ДНПКМ методами литья под давлением, экструзией и другими методами в научно-технической литературе предлагается повышать температуру расплава в среднем на $\sim 15\text{--}20^\circ\text{C}$ по отношению к полимеру [4]. Такой эмпирический подход к назначению условий переработки всех наполненных термопластов никак не связан с параметрами и типом структуры ДНПКМ, их вязкостью и не гарантирует получения качественных изделий с разной толщиной стенки, особенно тонкостенных.

В научно-технической литературе отсутствуют данные по влиянию температуры переработки на реологические свойства расплавов ДНПКМ с разными типами дисперсной структуры. Вероятно,

для каждого типа структуры ДНПКМ следует рекомендовать свою температуру переработки с учетом термостабильности расплава полимера.

Ранее в работе [5] на количественном уровне по обобщенному параметру Θ была проведена классификация всех дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) по основным типам структуры:

- разбавленные – РС с $\Theta \geq 0,90$ об.д.;
- низко-наполненные – ННС с $0,90 \geq \Theta \geq 0,75$ об.д.;
- средне-наполненные – СНС с $0,75 \geq \Theta \geq 0,20$ об.д.;
- СНС-1 – до предела текучести с $0,75 \geq \Theta \geq 0,45$ об.д.;
- СНС-2 – с пределом текучести с $0,45 \geq \Theta \geq 0,20$ об.д.;
- высоконаполненные – ВНС с $0,20 \geq \Theta \geq 0,0$ об.д.

Для описания структуры и классификации ДНПКМ использовали модели и комплекс обобщенных и приведенных параметров, которые учитывают построение как решетчатых структур гетерогенных систем, так и деление полимерной матрицы (связующего) на три функциональные составляющие [6]:

$$\varphi_{\text{п}} = \Theta + B + M$$

Построение решетчатых гетерогенных структур характеризовали координационным числом (параметр Z) и плотностью упаковки ($k_{\text{уп}}$), а в качестве обобщенных параметров для описания структуры ДНПКМ использовали: обобщенный геометрический приведенный параметр $a_{\text{ср}}/d$ ($a_{\text{ср}}$ – среднестатистическое расстояние

между дисперсными частицами с диаметром d) и параметр Θ – доля полимерной фазы-матрицы (связующего) для формирования прослойки между дисперсными частицами.

В работе [7] нами были приведены данные по реологическим характеристикам расплавов ДНПКМ на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и стеклянных микрошариков марки ШСО-30 для разных типов дисперсных структур при постоянной температуре переработки.

Впервые была установлена связь вязкости расплавов ПЭНП + ШСО-30 с типом дисперсной структуры (разбавленные – РС, низко-наполненные – ННС, средне-наполненные – СНС (СНС-1 – до предела текучести и СНС-2 – с пределом текучести) и высоконаполненные системы – ВНС) и обобщенными параметрами структуры ($a_{cp}/d, \Theta$).

Однако вопрос о компенсации повышения вязкости в результате введения дисперсного наполнителя в полимер за счет повышения температуры переработки остается открытым.

В настоящей статье представлены данные по реологии ДНПКМ на основе ПЭНП и стеклянных шариков марки ШСО-30 разных составов, типов дисперсной структуры (РС, ННС, СНС и ВНС) в широком диапазоне температур переработки (180–280°C) и интервале скоростей и напряжений сдвига, что позволяет получить реальные данные для определения температурных условий переработки.

В качестве обобщенных параметров ДНПКМ рассматриваются: обобщенный геометрический параметр a_{cp}/d (a_{cp} – среднестатистическое расстояние между дисперсными частицами с диаметром d) и обобщенный параметр Θ , об.д. – доля полимерной фазы-матрицы (связующего) для формирования прослойки между дисперсными частицами.

Прослойка полимерной матрицы между твердыми частицами наполнителя определяет деформируемость и текучесть дисперсно-наполненной системы. Обобщенные параметры a_{cp}/d и Θ рассчитывали по известным формулам:

$$a_{cp}/d = (\varphi_m/\varphi_n)^{1/3} - 1 \text{ и } \Theta = (\varphi_m - \varphi_n)/\varphi_m$$

где φ_m и φ_n – максимальная доля наполнителя в ДНПКМ и содержание наполнителя соответственно.

Ниже приведены результаты исследования реологических характеристик дисперсных систем на примере термопластичного полимера – полиэтилена низкой плотности марки 10803-020 (фирма ОАО «Казаньоргсинтез», Россия) с ПТР = 1,3 г/10 мин и стеклянных шариков марки ШСО-30 (фирма ЗАО «Русстек», Россия) с диаметром частиц ~30 мкм.

Составы ДНПКМ с разными типами структур рассчитывали согласно алгоритму, приведенному в работе [5], при известном значении диаметра частиц $d \approx 30$ мкм. Максимальное содержание (упаковка) для стеклошариков определяли по трем методикам [8], и его значение составило $\varphi_m \approx 0,50$ об.д.

Составы ДНПКМ на основе ПЭНП + ШСО-30 с разными типами дисперсной структуры приведены ниже: РС – с содержанием наполнителя – φ_n (об.д.) – 0,01 об.д.; ННС – 0,05 об.д.; СНС-1 – 0,12 об.д.; СНС-1 – 0,2 об.д.; СНС-2 – 0,27 об.д.; СНС-2 – 0,32 об.д.; СНС-2 – 0,37 об.д. и ВНС – 0,39 и 0,44 об.д.

Композиции разного состава и типа дисперсной структуры на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) марки 10803-020 со стеклянными шариками марки ШСО-30 получали на пластогра-

фе «Брабендер» с объемом камеры 100 см³ при температуре 220°C, в течение 10 мин при скорости вращения роторов 60 об/мин.

В таблице 1 приведены данные по составам, типам решеток и обобщенным параметрам структуры ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры.

Реологические характеристики (вязкость) дисперсных систем на основе ПЭНП + ШСО-30 разных типов структур и составов определяли на приборе ИИРТ и капиллярном вискозиметре LCR7000 (фирма Dynisco, США) в широкой области скоростей и напряжений сдвига при различных температурах: 180, 200, 220, 240, 260 и 280°C.

Ограничения по температуре переработки (не более 280°C) связаны с началом процесса термоокислительной деструкции расплава ПЭНП марки 10803-020 (рис. 1 а).

Зависимость вязкости расплава ПЭНП марки 10803-020 от температуры приведена на рис. 1б, а энергия активации вязкого течения составляет $E_{акт} \approx 56$ кДж/моль. Повышение температуры переработки на 100°C со 180 до 280°C снижает вязкость ПЭНП в ~ 6 раз, что является эффективным параметром регулирования технологических режимов формования изделий с разной толщиной стенки.

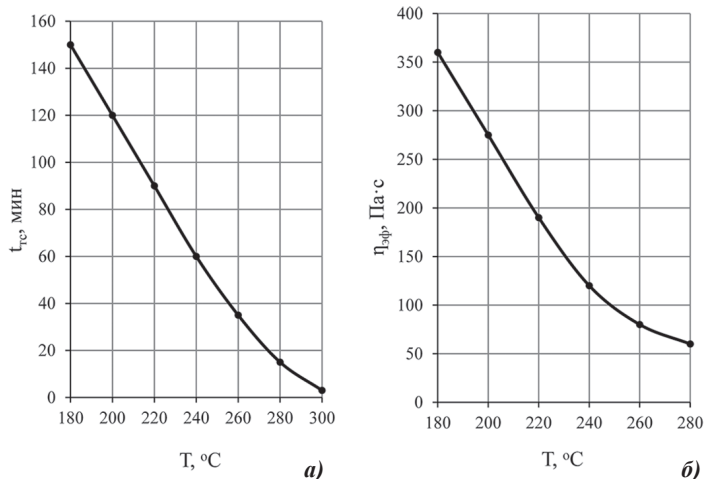


Рис. 1. Зависимость времени термостабильности (а) и эффективной вязкости (б) расплава ПЭНП марки 10803-020 от температуры.

Согласно термогравиметрическим исследованиям (при скорости нагрева 5 град./мин), интенсивное разложение ПЭНП марки 10803-020 начинается при ~ 300°C.

Для описания реологических характеристик ДНПКМ на основе ПЭНП + ШСО-30 использовали эффективную ($\eta_{эфф}$) и относительную вязкость $\eta_{отн} = \eta_{км}/\eta_{п}$ (где $\eta_{км}$ и $\eta_{п}$ – вязкость ДНПКМ и полимера-матрицы соответственно).

На рис. 2 представлены зависимости $\eta_{эфф}$ и $\eta_{отн}$ для ДНПКМ в интервале температур переработки полиэтилена (180–280°C) в традиционных координатах от объемной доли наполнителя φ_n .

Значение вязкости ПЭНП + ШСО-30 при 180 и 280°C изменяется с увеличением содержания наполнителя с 360 до 9000 Па·с и с 60 до 1500 Па·с соответственно (в ~25 раз). При введении до 0,20 об.д. наполнителя вязкость дисперсной системы возрастает в ~ 2 раза, а далее наблюдается ее резкий рост в ~ 12,5 раза.

Повышение температуры со 180 до 280°C сопровождается снижением вязкости, причем в области высоких концентраций наполнителя (более 0,20 об.д.) – в ~ 6 раз.

Таблица 1. Тип решетки, составы, структуры и обобщенные параметры ДНПКМ.

№ п/п	Тип структуры ДНПКМ	Содержание ШСО-30 (φ_n), об.д.	Тип решетки	Параметры решетки		Обобщенные параметры структуры	
				Z	k_{yn}	a_{cp}/d	Θ , об.д.
1	РС	0,01	ГР	< 1	< 0,076	5,3	0,98
2	ННС	0,05	БК	1	0,076	2,3	0,90
	ННС	0,12	БК	2	0,16	1,2	0,75
3	СНС-1	0,20	ТР	3	0,255	0,7	0,60
	СНС-1	0,27	ТР	4	0,34	0,45	0,45
4	СНС-2	0,32	ТР	–	–	0,32	0,35
	СНС-2	0,37	ТР	5	0,43	0,21	0,25
5	ВНС	0,39	КР	6	0,52	0,17	0,20
	ВНС	0,44	КР	6	0,52	0,09	0,10
	ВСН	0,5	КР	6	0,52	0,0	0,0

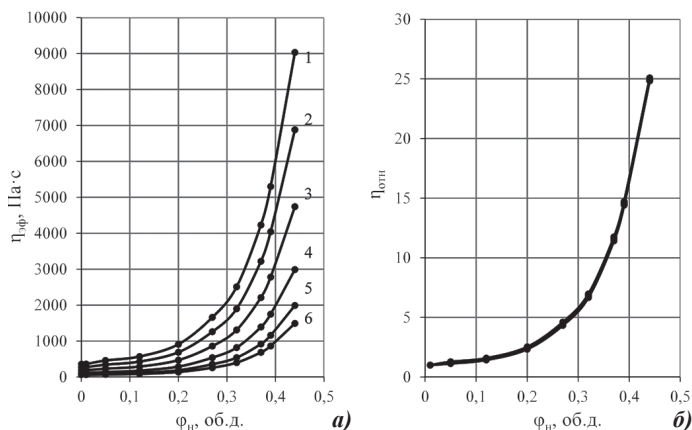


Рис. 2. Зависимость $\eta_{\text{эфф}}$ (а) и $\eta_{\text{отн}}$ (б) ДНПКМ на основе ПЭНП + ШСО-30 от объемной доли ШСО-30 при разных температурах: 1 – 180°C; 2 – 200°C; 3 – 220°C; 4 – 240°C; 5 – 260°C; 6 – 280°C.

Полученные данные по зависимости вязкости наполненной системы от содержания наполнителя при разных температурах невозможно связать с параметрами и типом гетерогенной структуры ДНПКМ (РС, ННС, СНС и ВНС) и установить их связь с реологическими свойствами.

В связи с этим полученные зависимости вязкости ДНПКМ были перестроены в координатах обобщенных параметров (a_{CP}/d и Θ), которые одновременно учитывают размер, форму, упаковку и содержание дисперсной фазы, а также функциональное построение полимерной матрицы.

В зависимости от среднего расстояния между частицами в дисперсной системе и обобщенного геометрического параметра a_{CP}/d вязкость ее будет изменяться.

На рис. 3 приведены зависимости эффективной и относительной вязкости для систем ПЭНП + ШСО-30 при разных температурах от геометрического обобщенного параметра структуры a_{CP}/d .

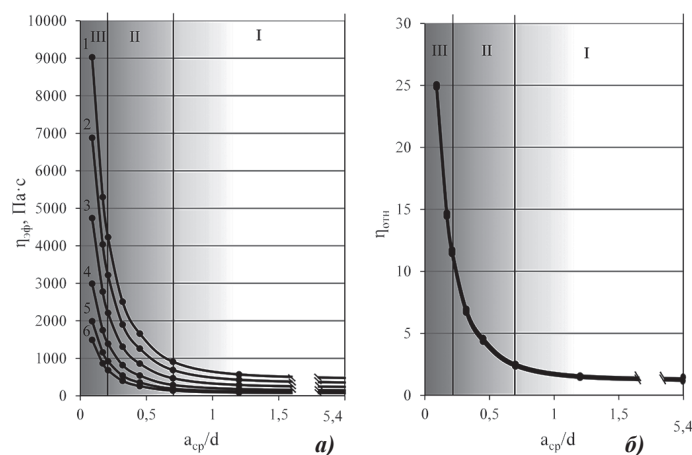


Рис. 3. Зависимость $\eta_{\text{эфф}}$ (а) и $\eta_{\text{отн}}$ (б) ДНПКМ на основе ПЭНП + ШСО-30 от приведенного обобщенного параметра a_{CP}/d при разных температурах: 1 – 180°C; 2 – 200°C; 3 – 220°C; 4 – 240°C; 5 – 260°C; 6 – 280°C.

С уменьшением приведенного параметра a_{CP}/d вязкость дисперсной системы возрастает, и на кривых наблюдаются характерные точки перегибов.

На кривых можно выделить три характерные области (I, II, III) изменения вязкости, что указывает на зависимость вязкости от структурных параметров дисперсных систем.

Классификация дисперсных систем по структурному принципу была проведена по обобщенному параметру Θ , и на рис. 4 показаны зависимости эффективной и относительной вязкости для систем ПЭНП + ШСО-30 при разных температурах от обобщенного параметра структуры Θ , что позволяет представить реологические данные для дисперсных систем с различными типами структур (РС, ННС, СНС и ВНС).

Вязкость ДНПКМ на основе ПЭНП + ШСО-30 при введении наполнителя и уменьшении значения обобщенного параметра Θ с 1,0 до 0,10 об.д. возрастает в ~25 раз по сравнению с вязкостью ПЭНП, как при температуре переработки 180°C, так и при 280°C.

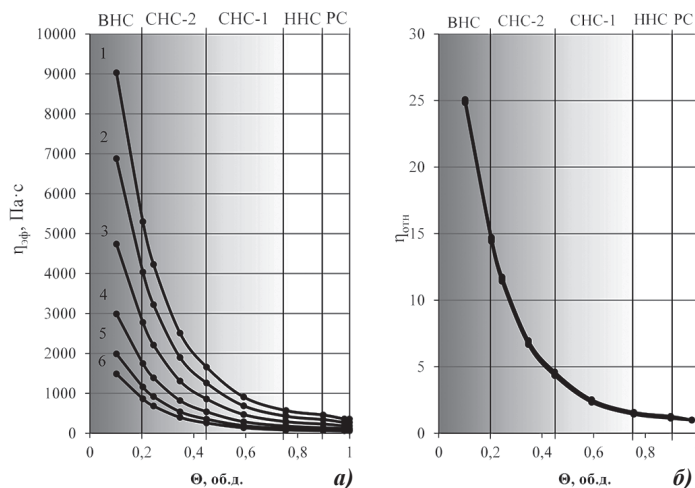


Рис. 4. Зависимость $\eta_{\text{эфф}}$ (а) и $\eta_{\text{отн}}$ (б) ДНПКМ на основе ПЭНП + ШСО-30 от обобщенного параметра Θ при разных температурах: 1 – 180°C; 2 – 200°C; 3 – 220°C; 4 – 240°C; 5 – 260°C; 6 – 280°C.

Для описания зависимости относительной вязкости ДНПКМ при разных температурах от обобщенного параметра структуры Θ нами предложено уравнение (1), которое хорошо работает для всех типов структур ДНПКМ (от РС до ВНС):

$$\eta_{\text{КМ}}/\eta_{\text{П}} = \eta_{\text{отн}} = \exp\left(\frac{1-\theta}{1-\varphi_{\text{H}}}\right)^2 \quad (1)$$

Представленные на рис. 4 реологические данные при различных температурах впервые можно отнести к разным типам структур ДНПКМ (РС, ННС, СНС и ВНС).

Так, в области разбавленных систем (РС) с $1,0 \geq \Theta \geq 0,90$ об.д. вязкость ДНПКМ (при $\Theta = 0,98$ об.д. и $\varphi_{\text{H}} = 0,01$ об.д.) практически не изменяется по сравнению с вязкостью ПЭНП. Частицы жесткого наполнителя в РС находятся на достаточно большом расстоянии друг от друга, не образуют решетчатых структур (гипотетическая решетка с параметрами – $Z \leq 1$ и $k_{\text{уп}} \leq 0,076$) и практически не оказывают влияния на изменение вязкости расплавов.

При переходе в область структур, характерных для низко-наполненных систем (ННС) с $\Theta \rightarrow 0,90$, $a_{\text{CP}}/d = 2,6$ и $\varphi_{\text{H}} = 0,04$ об.д. начинает формироваться структура бесконечного кластера ($Z = 1$ и $k_{\text{уп}} = 0,076$) и вязкость расплава возрастает, однако ее значение увеличивается всего на ~10–20% в зависимости от температуры.

В области низко-наполненных систем (ННС) с $0,90 \geq \Theta \geq 0,75$ об.д. при переходе от гипотетической решетки (ГР) к бесконечному кластеру (БК) с $Z = 1-2$ и $k_{\text{уп}} = 0,076-0,16$, $a_{\text{CP}}/d = 2,2-1,2$ и $\varphi_{\text{H}} = 0,05-0,12$ об.д. вязкость ДНПКМ возрастает в 1,3–1,6 раз при 180°C и в 1,1–1,4 раз при 280°C по отношению к вязкости полимерной матрицы.

Такое изменение вязкости для РС и ННС практически не оказывает существенного влияния на процессы переработки дисперсных систем в изделия и легко компенсируется повышением температуры всего на 5–10°C

На рис. 4 для типа дисперсной структуры СНС наблюдается переход от линейной зависимости вязкости расплава в сторону ее резкого экспоненциального возрастания.

В области средне-наполненных систем СНС с $Z = 3-5$, $k_{\text{уп}} = 0,255-0,43$ и $0,75 \geq \Theta \geq 0,20$ об.д., $a_{\text{CP}}/d = 1,2-0,17$ и $\varphi_{\text{H}} = 0,12-0,39$ об.д. при переходе от структуры бесконечного кластера (БК) к первой тетраэдрической решетке (ТР) построения дисперсной фазы наблюдается более значительное изменение вязкости ДНПКМ в ~1,6–15 раз при разных температурах переработки.

Причем для СНС-1 (до предела текучести) с $Z = 3-4$ и $k_{\text{уп}} = 0,255-0,34$ и $0,75 \geq \Theta \geq 0,45$ об.д., $a_{\text{CP}}/d = 1,2-0,45$ и $\varphi_{\text{H}} = 0,12-0,27$ об.д. вязкость возрастает в ~1,6–5 раз, а с появлением предела текучести и переходом структуры ДНПКМ к СНС-2 (с $Z = 4-5$ и $k_{\text{уп}} = 0,34-0,43$ и $0,45 \geq \Theta \geq 0,20$ об.д., $a_{\text{CP}}/d = 0,45-0,17$ и $\varphi_{\text{H}} = 0,27-0,39$ об. д.) она увеличивается в 5–15 раз.

Такое повышение вязкости дисперсных систем связано с увеличением числа касаний частиц жесткого наполнителя в единице объема, плотности упаковки, уменьшением доли полимерной матрицы между частицами и перестройкой структуры – от бесконечного кластера к тетраэдрической и кубической решетке.

Таблица 2. Составы, обобщенные параметры, тип структуры ДНПКМ на основе ПЭНП + ШСО-30 ($\phi_m = 0,5$ об.д., $d = 30$ мкм) и их вязкостные характеристики.

Составы, обобщенные параметры структуры ДНПКМ					Вязкость расплава ДНПКМ, Па·с		
ϕ_n , об.д.	θ , об.д.	a_{cp}/d	Координационное число Z	Плотность упаковки $k_{уп}$	$T, ^\circ\text{C}$		
					180	220	280
ПЭНП марки 10803-020							
–	–	–	–	–	360	190	60
Разбавленные ДНПКМ (РС) $\theta \geq 0,9$ об.д.							
0,01	0,98	5,3	< 1	< 0,076	360	190	60
Низконаполненные ДНПКМ (ННС) $0,9 \geq \theta \geq 0,75$ об.д.							
0,05	0,9	2,3	1	0,076	460	230	70
0,12	0,75	1,2	2	0,16	570	290	85
Средненаполненные ДНПКМ (СНС) $0,75 \geq \theta \geq 0,20$ об.д.							
СНС-1- $0,75 \geq \theta \geq 0,45$ об.д. (до предела текучести)							
0,2	0,6	0,7	3	0,255	910	470	140
0,27	0,45	0,45	4	0,34	1660	860	260
СНС-2 – $0,45 \geq \theta \geq 0,2$ об. д. (с пределом текучести)							
0,32	0,35	0,32	–	–	2510	1310	400
0,37	0,25	0,21	5	0,43	4230	2210	685
Высоконаполненные ДНПКМ (ВНС) $0,20 \geq \theta \geq 0$ об. д.							
0,39	0,2	0,17	6	0,52	5300	2780	900
0,44	0,10	0,09	–	–	9030	4740	1490

Формирование при $\theta \leq 0,45$ об.д. квазинепрерывного каркаса из дискретных частиц наполнителя в объеме полимерной матрицы приводит к появлению предела текучести и резкому увеличению (до 15 раз) вязкости наполненных систем (СНС-2).

Для высоконаполненных ДНПКМ (ВНС) с кубической решеткой (КР) и упаковкой дисперсных частиц при $Z = 6-8$ и $k_{уп} = 0,52-0,68$ и $0,20 \geq \theta \geq 0,0$ об.д., $a_{cp}/d \rightarrow 0$ и $\phi_n \rightarrow \phi_m$ об.д. вязкость продолжает возрастать (в 15–25 раз) и достигает своего максимума.

В таблице 2 представлены обобщенные экспериментальные данные по исследованию реологических характеристик ДНПКМ с различными типами структур (РС, ННС, СНС и ВНС) при разных температурах.

Как было указано выше, в результате повышения температуры переработки со 180 до 280°C вязкость ДНПКМ можно снизить только в ~6 раз по отношению к расплаву полимерной матрицы, и поэтому компенсировать рост вязкости в 15–25 раз для структур СНС-2 и ВНС с $\theta < 0,45$ об.д. не удастся (по отношению к полимерной матрице).

Для типов структур РС, ННС и СНС-1 с $\theta > 0,45$ об.д. таких проблем не возникает, и технолог достигает результата путем повышения температуры переработки в пределах 180–280°C, с учетом температуры деструкции и времени термостабильности расплава ДНПКМ.

Для получения качественных изделий методом литья под давлением с толщиной стенки от 0,5–5 мм на современных термопластавтоматах значение эффективной вязкости расплава полимеров или ДНПКМ можно принять равным ~1000 Па·с [4].

Тогда для компенсации повышения вязкости расплава ДНПКМ свыше 1000 Па·с следует повышать температуру переработки для структур типа СНС-1, СНС-2 и ВНС:

- для СНС-1 и СНС-2 с $\theta \geq 0,45$ об.д., $a_{cp}/d \geq 0,45$ и $\phi_n \leq 0,27$ об.д. – на ~ 40°C (со 180 до 220°C);

- для СНС-2 с $\theta = 0,35$ об.д., $a_{cp}/d = 0,32$ и $\phi_n = 0,32$ об.д. – на ~ 60°C (со 180 до 240°C);

- для СНС-2 с $\theta = 0,25$ об.д., $a_{cp}/d = 0,21$; $\phi_n = 0,37$ об.д. – на ~ 80°C (со 180 до 260°C);

- для ВНС с $\theta = 0,2$ об.д., $a_{cp}/d = 0,17$ и $\phi_n = 0,39$ об.д. – на ~ 100°C (со 180 до 280°C).

- для ВНС с $\theta = 0,10$ об.д., $a_{cp}/d = 0,09$ и $\phi_n = 0,44$ об.д. следовало бы повысить температуру расплава ДНПКМ до ~300°C (на 120°C), однако это представляется нецелесообразным в связи с началом термоокислительной деструкции полимера.

Высоковязкие расплавы полимеров с низкой термостабильностью и создание ДНПКМ с типом структур СНС и ВНС на их основе могут представлять значительные трудности в технологии переработки и получения изделий различными методами.

Снижение вязкости таких полимерных композиционных материалов достигается путем варьирования технологических параметров – повышением температуры переработки и давления (прессование) или изменением состава ДНПКМ (введение реологических добавок, смазок, пластификаторов и т.д.).

Заключение

Таким образом, впервые реологические свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов рассмотрены с позиций формирования дисперсной фазы с разным типом решеток, функционального деления полимерной матрицы ($\phi_n = \theta + B + M$) и построения дисперсных систем с разными типами структур (РС, ННС, СНС, ВНС) в терминах обобщенных параметров (θ , a_{cp}/d).

Такой подход позволяет прогнозировать и описывать реологические свойства для всех ДНПКМ с различными типами дисперсных структур, с использованием дисперсной фазы (наполнителя) с известными геометрическими размерами (d), плотностью упаковки (параметр $k_{уп}$ и ϕ_m) на основе данной полимерной матрицы.

Установлено влияние температуры на технологию переработки ДНПКМ с разными типами структур в изделия методом литья под давлением.

Представленные данные имеют общий теоретический характер и могут быть использованы при создании композиционных материалов с различными типами дисперсной структуры с матрицами разной природы (металлической, керамической и полимерной).

Литература

1. Полимерные композиционные материалы. Состав. Структура. Свойства. Под ред. акад. А.А. Берлина, гл. 7 «Технология получения дисперсно-наполненных пластических масс» / И.Д. Симонов-Емельянов. – СПб.: Профессия, 2009. – С. 314–354.
2. Кербер М.Л., Буканов А.М., Кандырин Л.Б. и др. // Физические и химические процессы при переработке полимеров. — СПб: Научные основы и технологии, 2013. – 314 с., ил.
3. Малкин А.Я., Леонов А.И. / Реология – концепции, методы, приложения – СПб: Профессия, 2007. – 557 с.
4. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. / Свойства и переработка термопластов: Справочное пособие. // Л.: Химия, 1983.
5. Симонов-Емельянов И.Д. / Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств // Конструкции из композиционных материалов. – 2019. – №3. – С. 37–46.
6. Симонов-Емельянов И.Д. / Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // Пластические массы. – 2015. – № 9–10. – С. 29–36.
7. Кречетов Д.Д., Симонов-Емельянов И.Д. / Структура, обобщенные параметры и реологические свойства дисперсно-наполненных термопластов. // Материаловедение. – 2020. – № 9. – С. 38–44.
8. Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Прокопов Н.И., Ушакова О.Б., Гервальд А.Ю., Суриков П.В., Марков А.В., Пашкин И.И. / Сборник «Методы технологических свойств наполнителей и полимерных материалов» // М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2014. – 130 с.

Исследование растрескивания листового поликарбоната методом воздействия на его поверхность адсорбционно-активных жидких сред

The study of cracking of sheet polycarbonate by the method of exposure to its surface of adsorption active liquid media

А.В. МАРКОВ, Д.И. ДЕРИВОЛКОВ, Д.С. ДУВАНОВ

A.V. MARKOV, D.I. DERIVOLKOV, D.S. DUVANOV

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова)

MIREA – Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov)

markovan@bk.ru

Изучено влияние состава жидкой смеси пропанола-1 с толуолом на скорость растрескивания в напряженных поликарбонатных листах. Показано, что зависимость времени растрескивания от напряжения может быть описана с использованием уравнений, в которых величины коэффициентов зависят от соотношения компонентов этой тестовой смеси. Способ смачивания поверхности листа монолитного поликарбоната тестовой адсорбционно-активной смесью (пропанол-1 с толуолом) может быть использован не только для оценки качества поликарбонатных изделий, но и для измерения остаточных напряжений в них. Сделан вывод о многофакторности влияния исследованных тестовых жидких смесей на процесс растрескивания поликарбоната.

Ключевые слова: листовый монолитный поликарбонат, остаточные напряжения, трещиностойкость, тестовая жидкость, толуол, пропанол

The effect of the composition of a liquid mixture of n-propanol with toluene on the rate of cracking in stressed polycarbonate sheets was studied. It is shown that the dependence of cracking time on stress can be described using equations in which the coefficient values depend on the ratio of the components of this test mixture. The method of wetting the surface of a sheet of monolithic polycarbonate with a test adsorption-active mixture (n-propanol with toluene) can be used not only to assess the quality of polycarbonate products, but also to measure the residual stresses in them. The conclusion is made that the influence of the investigated test liquid mixtures on the cracking of polycarbonate is multifactorial.

Keywords: monolithic polycarbonate sheets, stretching, residual stresses, crack resistance, thermal shrinkage, test fluid, toluene, propanol

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-23-27

Введение

В последнее десятилетие увеличение потребления листового поликарбоната (особенно в строительстве) вызвало прирост его ежегодного производства на ~10% [1, 2]. Это обусловлено его высокими эксплуатационными характеристиками. Однако на листах монолитного поликарбоната и объемных изделий из них в процессе эксплуатации (как и у изделий из других оргстеклов) могут появляться так называемые трещины серебра. Такое микрорастрескивание не только приводит к ухудшению оптических и прочностных характеристик изделий, но и к их разрушению вследствие ускоренного роста трещин [3, 4]. Ускорению растрескивания изделий из оргстеклов способствуют механические напряжения и деформации, которые возникают при их неправильном монтаже и эксплуатации. Дополнительной причиной ускоренного растрескивания могут быть остаточные напряжения, возникающие в процессе формования изделий [5–8] по разнообразным причинам [9, 10].

Существуют различные методы оценки уровня остаточных напряжений в органических стеклах, в том числе неразрушающие методики. К последним могут быть отнесены оптико-поляризационные методы [9, 11–14]. Но эти методики можно считать количественными только для поликарбонатных дисков [12–14]. Существуют методики, связанные с ускорением растрескивания при повышенных температурах [15, 16], а также при контакте с тестовыми жидкостями [5, 6, 17]. Последняя методика может быть использована для количественной оценки остаточных напряжений в поликарбонатных изделиях. Явление ускоренного разрушения твердых тел, находящихся в контакте с адсорбционно-активными жидкими средами, было обнаружено советским ученым Ребиндером и

получило название «эффект Ребиндера». Контакт с адсорбционно-активными жидкими средами приводит к значительному снижению поверхностной энергии и ослаблению связей между атомами и молекулами твердого тела. Это ослабление обеспечивает ускоренный рост поверхностных микротрещин при минимальных внешних или остаточных напряжениях. Подобные методики нашли применение при исследовании как полиакрилатных оргстеклов [5, 6, 18] (при этом испытании изделие помещается в тестовую жидкость [6]), так и поликарбонатных оргстеклов и изделий из них [19]. Важную роль в данном методе играет правильный выбор тестовой жидкости. Так, производители поликарбонатных оргстеклов предлагают использовать для этой цели смесь пропанола с 25% толуола [19]. Другие исследователи [6] рекомендуют ту же смесь с 10% толуола. Критерием качества при этом является время начала ускоренного растрескивания испытуемого образца или изделия, которое не должно превышать определенного значения, при превышении которого изделие считается непригодным к использованию. В недавних работах [20, 21] были приведены значения напряжений, при которых поликарбонатные листы и изделия из них могут эксплуатироваться без растрескивания в течение различных прогнозируемых периодов эксплуатации. Однако использование этих данных при экспресс-анализе долговечности требует установления количественной связи между реальными напряжениями и временами растрескивания поликарбонатных стекол в контакте с различными тестовыми жидкостями.

Целью данной работы является установление количественной связи между напряжениями в листовом монолитном поликарбонате и временами его растрескивания в контакте с тестовыми жидкостями на основе смесей толуола и пропанола-1 различного состава.

Объекты и методы исследования

Объектом исследований являлся листовый монолитный поликарбонат (со светостабилизированным верхним слоем) Novattro производства ООО "СафПласт", Казань (ТУ 2246-03-81057157-2008). Образцы в виде пластин толщиной $3,0 \pm 0,1$ мм и шириной 30 ± 1 мм, вырезанные вдоль направления экструзии листа.

В качестве тестовых жидкостей использовали смеси толуола (х.ч. ТУ 2631-065-44493179-01) и пропанола-1 (х.ч. ТУ 2632-106-4449379-07). Их характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики тестовых жидкостей [22, 23].

Характеристика	толуол, хч	пропанол-1, хч
Нормативный документ	ГОСТ 5789-78	ТУ 2632-106-44493179--07
Молекулярная масса (M), г/моль	92,1	60,1
Параметр растворимости* (δ), (МДж/м ³) ^{1/2}	18,2	24,3
Поверхностное натяжение** при 20°C (γ), мН/м	28,5	23,8
Плотность (ρ), кг/м ³	867	804
Давление насыщенных паров (P_n), кПа	3,4	2,1

* – параметр растворимости поликарбоната $20,3$ (кДж/м³)^{1/2},

** – поверхностное натяжение поликарбоната $42,0$ мН/м.

Нагружение образцов проводили в горизонтальном положении в зажимах специальной приставки к универсальной испытательной машине AI-7000-LA5 (Instron) фирма GOTECH Testing Machines Inc., Тайвань.

С учетом величины кратности растяжения (λ), равной отношению длины рабочего участка деформированного образца (l) к его начальной длине ($l_0 = 100$ мм): $\lambda = l/l_0$, истинное напряжение растяжения σ рассчитывалось как:

$$\sigma = \frac{P\lambda}{S_0} \quad (1)$$

где P – усилие (Н), S_0 – площадь поперечного сечения исходного образца (м²).

Перед испытанием поверхность образцов обезжиривалась. Испытуемый образец располагался светостабилизированным слоем вверх. Капля тестовой жидкости наносилась с помощью шприца на центральную часть образца на расстоянии капли от краев образца – не менее 5 мм. При случайном попадании тестовой жидкости на край образца результаты опыта не учитывались.

Время начала растрескивания определяли, анализируя изображения, полученные цифровой фотокамерой Nikon с микрообъективом, автоматически фиксирующей изображения капли через промежутки времени от 1 с. Время начала растрескивания (t_c) фиксировалось при появлении первой трещины.

Результаты эксперимента и их обсуждение

При отработке методики испытания листового поликарбоната нами были проведены предварительные опыты с погружением исходных образцов, вырезанных из листового поликарбоната, в толуол и пропанол, смеси которых были далее использованы в качестве компонентов тестовых жидкостей. В соответствии с ГОСТ 12020 [17], предварительно взвешенные образцы погружали в указанные жидкости (без нагружения), через заданные промежутки времени их вынимали и удаляли остатки жидкостей (промокали дважды с двух сторон фильтровальной бумагой). После этого их взвешивали повторно. Фотографии обработанных таким образом образцов представлены на рис. 1.

После погружения в толуол образцы размягчались, набухали и становились матовыми. Исследование поверхности показало, что появление матовости (побеления) образцов не связано с микро-растрескиванием. Причиной этого являлась инклюзия толуола в поликарбонат. Крупные трещины появлялись только при высыхании матовых образцов (рис. 1а). Аналогичные ПК образцы, помещенные в пропанол, сохраняли форму и прозрачность (рис. 1б). То есть толуол проявляет большую адсорбционную активность, чем пропанол. Это подтверждается данными по поглощению толуола поликарбонатными образцами, представленными на рис. 2.

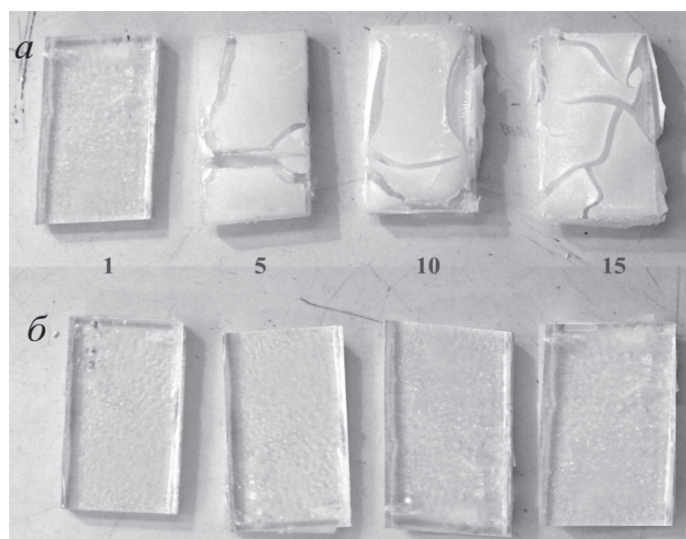


Рис. 1. Образцы листового монолитного поликарбоната, выдержанные в толуоле (а) и пропаноле (б) 1, 5, 10 и 15 мин (числа рядом с образцами).

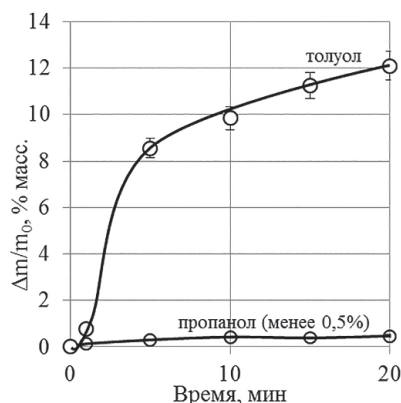


Рис. 2. Зависимость относительного увеличения массы образца от времени выдержки в компонентах тестовых жидких смесей: толуоле и пропанол-1.

Таким образом, «активным» компонентом исследуемых тестовых смесей является толуол, имеющий более близкие к поликарбонату величины параметра растворимости и поверхностного натяжения (таблица 1). Именно он активно диффундирует в полимер, изменяя межмолекулярное взаимодействие в поликарбонате.

Методика погружения при тестировании изделия целиком в тестовую жидкость вряд ли может быть использована для испытания крупногабаритного изделия, кроме того, она может привести к его разрушению или порче. Следует также учитывать, что при вырезании из листа образца для испытания на его краях могут возникать дефекты и значительные остаточные напряжения [9], которые влияют на процесс растрескивания, ускоряя его при погружении в тестовую жидкость. Для неразрушающей экспресс-оценки напряженного состояния изделия более адекватной является методика обработки небольшой области поверхности изделия нанесением на нее прозрачной капли тестовой жидкости. Однако быстрое испарение тестовой жидкости может не позволить осуществить эксперимент до начала растрескивания. В процессе испарения с открытой поверхности капли толуол испаряется с большей, чем пропанол, скоростью. Это связано с разницей молекулярных масс и давлений насыщенных паров этих жидкостей (таблица 1). Интенсивность испарения (W) жидкости определяется, как:

$$W = m/St \quad (2)$$

где W – масса испарившейся жидкости с поверхности S за время t , в кг/(м²с)

Интенсивность испарения со свободной поверхности жидкости можно рассчитать по формуле:

$$W = D\sqrt{MP_n} \quad (3)$$

где P_n – давление насыщенных паров, M – молекулярная масса жидкости, D – коэффициент (табл. 1).

Из данных, приведенных в таблице 1, следует, что параметр $\sqrt{MP_n}$ у толуола примерно в два раза больше, чем у пропанола. Поэтому и

скорость испарения капли толуола оказалась больше почти вдвое. Смешение толуола с пропанолом приводит к замедлению интенсивности испарения смеси при увеличении содержания пропанола в смеси. Чем дольше не высыхает капля, тем больше запас времени для исследования процесса при больших временах растрескивания. На основании данных по кинетике высыхания одной из тестовых смесей, представленных на рис. 3, можно оптимизировать размер капли, наносимой на испытуемые образцы или изделия из поликарбоната. При объеме капли от 0,3 до 0,5 мл время высыхания оказалось достаточным для проведения данных исследований.

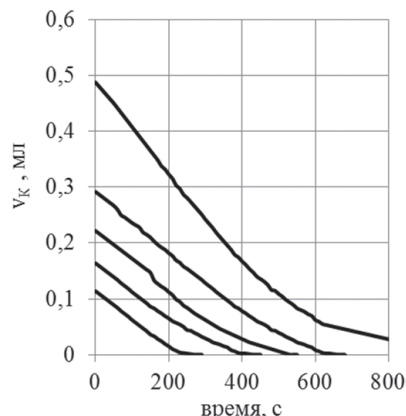


Рис. 3. Зависимость изменения объема капли смеси пропанола и 25% толуола при испарении на поверхности листа поликарбоната от времени наблюдения (начальный объем указан на шкале ординат V_k при времени 0 с).

В ходе описанных выше экспериментов было обнаружено несколько дополнительных существенных ограничений использования чистого толуола. Это быстрое помутнение капли вследствие частичного растворения полимера в тестовой жидкости и побеление центральной части обработанного толуолом участка образца (рис. 4), имеющее ту же природу, что и побеление образцов в толуоле, описанное выше (рис. 1а).

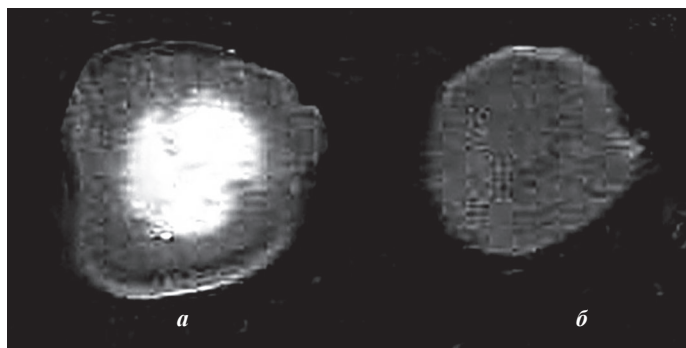


Рис. 4. Фотографии капель толуола (а) и пропанола (б), через 1 мин после их нанесения на ненагруженный образец поликарбоната.

Эти явления мешают проведению тестирования образцов на растрескивание при больших содержаниях толуола, так как они уменьшают допустимое время тестирования, маскируя появление микротрещин на образце. При использовании смесей толуола и пропанола указанные явления отмечались тем позже, чем меньше было содержание толуола в смеси. Поэтому для длительных испытаний, во избежание преждевременного помутнения капли и побеления образца, следует рекомендовать смеси с содержанием толуола 50% и менее.

Следующее важное наблюдение касается выбора размера испытуемого образца. Оказалось, что случайное попадание тестовой жидкости на край нагруженного образца вызывает быстрое преждевременное появление и разрастание трещин от края к середине образца. Такое нежелательное ускорение растрескивания (в несколько раз) связано не только с дефектностью краев образцов, но и с появлением в них дополнительных остаточных напряжений после механической обработки краев [9]. Поэтому размеры испытуемых образцов должны обеспечивать расстояние капли от краев не менее 5 мм.

На следующем этапе, прикладывая к образцам растягивающие напряжения, исследовали растрескивание нагруженных образцов.

Так как ранее [20, 21] было показано, что безопасный уровень напряжения в листовом монолитном поликарбонате (с точки зрения эксплуатации без растрескивания в течение гарантийного срока 10 лет) составляет менее 10 МПа, для исследований были выбраны напряжения в диапазоне 7–20 МПа. Через 3 минуты после нагружения на поверхность нагруженного образца наносили каплю тестовой жидкостью объемом 0,5 мл. Первоначальные исследования показали, что при высоких содержаниях толуола (выше 50%) воспроизводимая фиксация малых времен начала растрескивания затруднительна. Использование смесей с меньшим содержанием толуола позволяет увеличить время растрескивания и, следовательно, увеличить точность измерения. С другой стороны, при малых содержаниях толуола в смеси (менее 10%) растрескивание не успевало произойти до полного высыхания капли. Увеличение содержания пропанола в смеси не только замедляет растрескивание, но и делает его менее интенсивным, о чем свидетельствуют фотографии на рис. 5. Это можно считать положительным фактором, так как менее интенсивное растрескивание при тестировании уровня остаточных напряжений в меньшей степени ослабит испытуемое изделие и не повлияет на его дальнейшую эксплуатацию.

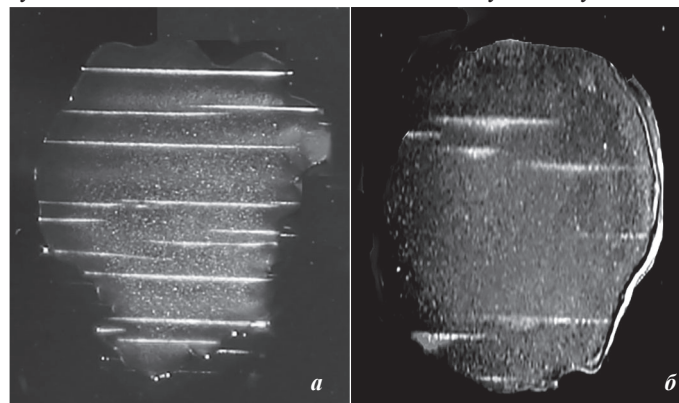


Рис. 5. Фотографии трещин «серебра» на поверхности образца поликарбоната под каплями пропанола с 50% толуола (а) и с 25% толуола (б) через 1 мин после нанесения капли при напряжении 12 МПа.

Можно предположить, что при увеличении содержания толуола тестовая смесь воздействует на меньшие дефекты в поликарбонате, которые не «активируются» при малых содержаниях толуола (на рис. 5а трещин в несколько раз больше, чем на рис. 5б).

Результаты экспериментов по растрескиванию в контакте с тестовыми жидкостями обрабатывались, как и ранее [20, 21], с использованием уравнения, аналогичного уравнению Журкова [24]:

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E_c - \alpha\sigma}{RT}\right) \quad (4)$$

где τ_c – время начала растрескивания поликарбоната (с); E_c – температурный коэффициент, трактуемый как энергия активации растрескивания (Дж/моль), зависящая от прочности разрушаемых химических связей полимера (при термической деструкции поликарбоната $E_{гд} = 150–160$ кДж/моль [25, 26]); σ – приложенное напряжение в Па; T – температура испытания в градусах (293 К); τ_0 – постоянная, связанная с частотой колебаний атомов молекул в тепловом движении, предлагаемая величина которой [24] составляет от 10^{-12} до 10^{-14} с; α – структурно-чувствительный коэффициент, трактуемый как «активационный объем» разрушения с размерностью объема в $\text{м}^3/\text{моль}$; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/(К·моль).

На рис. 6 представлены обработанные с использованием уравнения (4) результаты наших экспериментов. Штриховая линия соответствует растрескиванию ПК без тестовой жидкости [20]. Контакт поверхности образцов с исследованными тестовыми жидкостями заметно ускоряет процесс растрескивания.

Анализ этих данных показал, что в сравнении со штриховой линией, описывающей растрескивание ПК без тестовой жидкости, у полученных нами зависимостей $\tau_{cf} = f(\sigma)$, описывающих растрескивание ПК образцов в контакте с тестовыми жидкостями, изменяется не только положение линий относительно оси τ_{cf} , но и их наклон к оси σ . Имея экспериментально полученные линейные зависимости $\tau_{cf} = f(\sigma)$, можно рассчитать коэффициенты уравнения (4):

$$E_c = RT \ln \frac{\tau_c}{\tau_0}, \text{ при } \sigma = 0 \quad (5)$$

$$\alpha = -RT \operatorname{tg} \theta \quad (6)$$

где $\operatorname{tg} \theta$ – тангенс угла наклона прямых линий $\tau_{cf} = f(\sigma)$ на рис. 6 к оси σ .

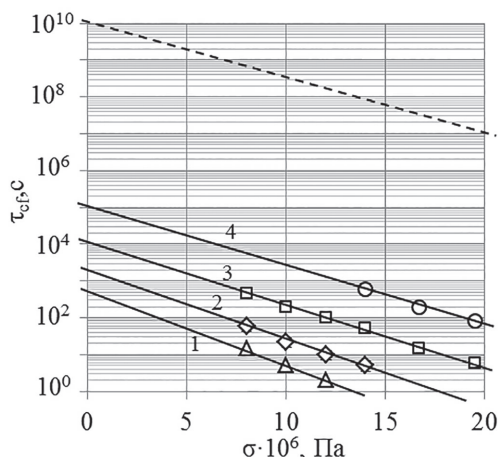


Рис. 6. Зависимость времени начала растрескивания от приложенного к образцу напряжения в полулогарифмических координатах (штриховая линия соответствует растрескиванию ПК без тестовой жидкости). Содержание толуола в тестовых жидкостях на основе пропанола составляло: 1 – 75%, 2 – 50, 3 – 25, 4 – 10%.

Зависимость $\tau_c = f(\sigma)$ растрескивания монолитного листового ПК без контакта с тестовыми жидкостями была проанализирована ранее [20, 21]. Структурный коэффициент α составил при этом 0,00087 м³/моль, а величина энергии активации растрескивания $E_c = 130\text{--}135$ кДж/моль. Снижение E_c по сравнению с указанной выше E_{Td} , равной 150–160 кДж/моль [25, 26], можно связать с влиянием термоокислительной и гидролитической деструкции поликарбоната (для приближения условий испытаний к условиям эксплуатации образцы перед испытанием при 20°C не сушили).

Для растрескивания образцов в контакте с адсорбционно-активной тестовой жидкостью уравнение (4) можно записать в следующем виде:

$$\tau_{cf} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{cf} - \alpha_f \sigma}{RT}\right) \quad (7)$$

где τ_{cf} – время (с) до начала растрескивания в контакте с тестовой жидкостью при напряжении σ (Па) и температуре $T = 293$ К; E_{cf} – энергия активации растрескивания ПК в контакте с тестовой жидкостью, связанная с прочностью химических связей поликарбоната (E_{cf} составила 95–105 кДж/моль в зависимости от состава тестовой жидкости на рис. 7а), α – структурно-чувствительный параметр – в данном случае зависит от состава ($\alpha_f = 0,00093\text{--}0,00105$ м³/моль на рис. 7б).

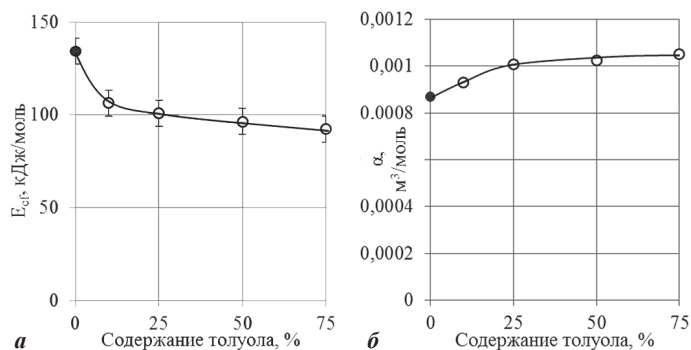


Рис. 7. Влияние состава тестовой смеси пропанола и толуола на величины коэффициентов уравнения (7): E_{cf} (а) и α_f (б) (черные точки соответствуют значениям, полученным при испытании без тестовой жидкости).

Указанная на рис. 7а погрешность E_{cf} учитывает, в том числе, различные значения прогнозируемого времени τ_0 в диапазоне от 10¹² до 10¹⁴ с. Отметим, что величина τ_0 не влияет на расчетные величины α_f (τ_0 сокращается при делении). Для анализа представленных выше результатов можно использовать несколько возможных механизмов воздействия тестовых смесей пропанола и толуола на

напряженный поликарбонат. Так, для описываемой уравнением (7) модели в качестве основной причины ускорения растрескивания поликарбонатных образцов можно считать эффект Ребиндера. При таком подходе коэффициенты уравнения (7): E_{cf} и α_f – это энергия активации и активационный объем зарождения микротрещин соответственно. Контакт с тестовой адсорбционно-активной жидкой средой приводит к снижению поверхностной энергии и уменьшению величины E_{cf} . Одновременно растет активационный объем α_f , что также имеет физический смысл. Данные, представленные на рис. 7б, можно пересчитать в условные объемы v в нм³ элементарных актов зарождения субмикротрещин, разделив величины коэффициентов α_f на число Авогадро $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹:

$$v = \alpha/N_A, \text{ нм}^3 \quad (8)$$

Результаты расчета представлены на рис. 8.

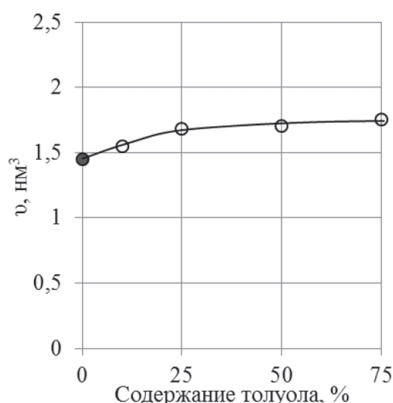


Рис. 8. Влияние состава тестовой смеси пропанола и толуола на величину объема v в уравнении (8).

Можно сделать вывод, что объемы v , равные 1,5–1,75 нм³, соответствуют размерам неких напряженных межмолекулярных областей. Эти объемы изменяются мало, и влияние коэффициента α_f на процесс растрескивания незначительно. В этом случае основную роль играет снижение энергии активации процесса растрескивания E_{cf} .

Другой подход к описанию процесса растрескивания может быть связан с локальным увеличением напряжения за счет усадочных явлений, связанных с испарением тестовой жидкости. Именно с этим было связано появление трещин на образцах на рис. 1а. Можно, как и ранее, считать, что эффект Ребиндера снижает величины E_{cf} , но не влияет на величину α_f . В этом случае локальное напряжение в месте растрескивания увеличивается за счет усадочного напряжения (σ_y), возникающего при испарении тестовой жидкости. Это соответствует данным, представленным на рис. 1, так как удаление толуола из поликарбоната должно приводить к локальной усадке материала. Приняв коэффициент α_f равным α из уравнения (4), можно записать:

$$\tau_{cf} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{cf} - \alpha(\sigma + \sigma_y)}{RT}\right), \text{ тогда } \frac{\sigma_y}{\sigma} = \left(\frac{\alpha_f}{\alpha} - 1\right) \quad (9)$$

где σ_y – дополнительное локальное усадочное напряжение, возникающее при испарении тестовой жидкости. Результаты пересчета приведены на рис. 9.

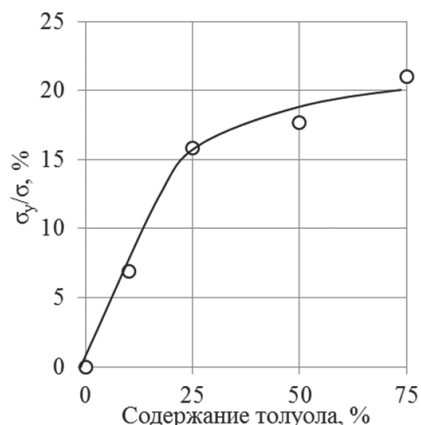


Рис. 9. Влияние состава тестовой смеси пропанола и толуола на величины σ_y/σ в уравнении (9).

Рост содержания толуола в смеси с пропанолом на рис. 9 вызывает, в соответствии с уравнением (9), рост напряжения σ за счет σ_y на 5–20%. Хотя это может вносить свой вклад в ускорение процесса растрескивания поликарбоната, однако вклад невелик. Это не позволяет, как и ранее, считать данный механизм основным.

Рассмотрим третий возможный механизм, при котором ускорение растрескивания образцов однозначно связано с возникновением усадочных напряжений при высыхании тестовой жидкости. В этом случае уравнение (9) принимает вид:

$$\tau_{cf} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_c - \alpha(\sigma + \sigma_y)}{RT}\right) \quad (10)$$

Пересчет экспериментально полученных (рис. 6) зависимостей $\tau_{cf} = f(\sigma)$ с использованием этой модели в соответствии с уравнением (10) позволил определить расчетные значения этих возможных «усадочных напряжений». Указанные на рис. 10 времена сравнения выбраны в диапазоне от 1 до 1000 с, что соответствует реальным временам растрескивания τ_{cf} .

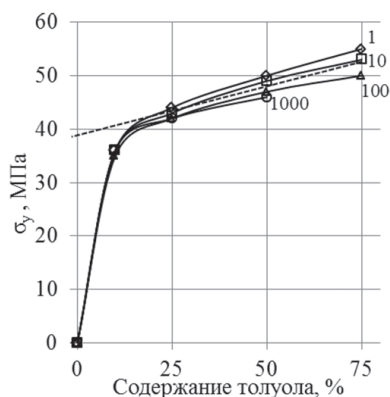


Рис. 10. Влияние состава тестовой смеси пропанола и толуола на величину σ_y в уравнении (10) (числа у кривых соответствуют временам растрескивания в секундах на рис. 6). Пунктирная линия соответствует средним значениям σ_y .

Увеличение содержания толуола в смеси с пропанолом вызывает рост напряжения σ_y при постоянстве коэффициента α . Это делает уравнение (10) более универсальным. Однако расчетные значения «усадочных напряжений» настолько велики (например, для тестовой смеси пропанола с 25% толуола это расчетное «напряжение» составляет 48 МПа), что без дополнительных экспериментов, подтверждающих эти значения σ_y , нельзя считать указанный подход единственным. Также следует отметить, что растрескивание образцов часто (особенно при малых временах) начиналось без заметного испарения и уменьшения размеров капель. Правильным будет считать, что реальный процесс растрескивания монолитного напряженного поликарбоната при воздействии на его поверхность адсорбционно-активных жидких сред является многофакторным, и на его результат оказывают влияние все рассмотренные выше факторы.

Заключение

Исследовано влияние контакта тестовой смеси толуола с пропанолом-1 в широком диапазоне составов на процесс растрескивания листового поликарбоната, находящегося под действием внешнего механического напряжения. Показано, что зависимость времени растрескивания от напряжения может быть описана уравнениями, аналогичными уравнению Журкова, в котором величины коэффициентов зависят от соотношения компонентов смеси. Сделан вывод о многофакторности влияния исследованных тестовых жидких смесей на процесс растрескивания поликарбоната.

Работа выполнена при поддержке государственной субсидии (базовая часть) № 496332017/54 от 1.02.2017 г.

Литература

1. Бажева Р.Ч., Башоров М.Т., Хараев А.М., Микитаев А.К. Листовой атмосферостойкий светопрозрачный поликарбонат – новый материал авиационного остекления. – М.: Все материалы. Энциклопедический справочник 2017. № 4. С. 28–33.

2. Америк В.В., Радзинский С.А., Золкина И.Ю. и др. Поликарбонат – анализ рынка и перспективы развития. // Пластические массы. 2013. № 11. С. 10–13.

3. Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло – М.: Химия. 1981. 215 с.

4. Гудимов М.М. Образование неориентированных трещин серебра в органическом стекле под действием внутренних растягивающих напряжений. // Авиационная промышленность. 1997. № 5–6. 13 с.

5. Гудимов М.М. Трещины серебра на органическом стекле. – М.: Изд. ЦИПКК АП. 1997. 260 с.

6. Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Климова С.Ф., Богатов В.А. Новые «серебростойкие» органические стекла. // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 4. С. 45–48.

7. Исаенкова Ю.А., Мекалина И.В., Айзатулина М.К., Сентюрин Е.Г. Исследование влияния эксплуатационных воздействий на свойства поликарбоната для деталей авиационного остекления. / В сб. Материалы остекления в авиационной промышленности. ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ. 2016. С.11.

8. Ефимов А.В., Щерба В.Ю., Бакеев Н.Ф. Структурные параметры микротрещин, образующихся при растяжении поликарбоната на воздухе и в жидкой среде. // Высокомолек. Соед. Б. 1989. Т.31. № 11. С. 715–718.

9. Власов С.В., Марков А.В. Ориентационные явления в процессах переработки полимерных материалов. – М.: Изд. МИТХТ. 2014. 138 с.

10. Чернышев Г.Н. и др. Остаточные напряжения в деформируемых твердых телах. – М.: Наука, 1996. 239 с.

11. Шарифутдинов Г.З., Мартынова Е.Д. Поляризационно-оптический метод исследования напряжений. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2011. 28 с.

12. Герасимов С.В. Применение метода фотоупругости для анализа остаточных напряжений в поликарбонатных дисках. // Прикладная механика и техн. физика. 2004. Т. 45. № 3. С. 176–180.

13. Gerasimov S.I. Photoelastic method for analyzing residual stresses in compact disks. // J. Appl. Mech. Tech. Phys. 2004. Vol. 45, No 3. P. 453–456.

14. Ke J., Ma Y., Zhao C. Measurement of residual stresses by modern optical methods. // Proc. SPIE. 1985. Vol. 599. P. 216–223.

15. Pechersky M.J., Miller R.F., Vikram C.S. Residual stress measurement with laser speckle correlation interferometry and local heat treating. // Opt. Eng. 1995. Vol. 34. No.10. P. 2964–2971.

16. Vikram C.S., Pechersky M.J., Feng C., Engelhaupt D. Residual stress analysis by local laser heating and speckle correlation interferometry. // Exp. Techniques. 1996. Vol. 20. No. 6. P. 27–30.

17. ГОСТ 12020. Методы определения стойкости к действию химических сред.

18. Сентюрин Е.Г., Гудимов М.М., Руднев В.П., Тригуб Т.С., Кушлина Л.С. Старение органического стекла // Авиационная промышленность. 1993. № 5–6.

19. Руководство по практической работе компании EVONIK-RÖHM GmbH. 2011. С. 7. (<http://orgsteklo-shop.ru/articles/>)

20. Марков А.В., Семеняк П.А. Растрескивание листового монолитного поликарбоната в напряженном состоянии // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13. № 3. С. 72.

21. Марков А.В., Дериволков Д.И., Дуванов Д.С. Исследование напряженного состояния и оценка остаточных напряжений в термомодеформированном листовом поликарбонате / Пластические массы. 2019. № 3–4. С. 21–24.

22. ТУ 2631-065-44493179-01 с изм. 1 Толуол (метилбензол) ХЧ.

23. ТУ 2632-106-4449379-07 Пропанол (пропиловый спирт) ХЧ.

24. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. – М.: Лабиринт. 1994. 367 с.

25. Смирнова О.В., Ерофеева С.Б. Поликарбонаты. – М.: Химия. 1975. 288 с.

26. Задорина Е.Н., Вишневецкий Г.Е., Зеленев Ю.В. О релаксационной природе процессов термической деструкции полимеров. // Высокомолек. соед. 1981. Т. А23, № 5. С. 1159–1165.

Негорючие, оптически прозрачные композиции на основе поликарбоната Non-combustible, optically transparent polycarbonate compositions

И.Ю. ЗОЛКИНА¹, С.А. РАДЗИНСКИЙ¹, Т.И. АНДРЕЕВА¹, Д.Х. САФИН²,
А.В. ПРЕСНЯКОВ², А.Р. ВАЛИДОВ², И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ³

I.U. ZOLKINA¹, S.A. RADZINSKY¹, T.I. ANDREEVA¹, D.KH. SAFIN²,
A.V. PRESNYAKOV², A.R. VALIDOV², I.D. SIMONOV-EMELIANOV³

¹Акционерное общество «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова» (АО «Институт Пластмасс»).

²Казанское публичное акционерное общество «Органический синтез» (ПАО «Казаньоргсинтез»).

³ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова)

¹ Institute of Plastics named after G.S. Petrov Joint Stock Company (Institute of Plastics JSC).

² Organicheskyy Sintez Kazan Joint Stock Company (Kazanorgsintez PJSC).

³ MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies)

andreeva@instplast.ru

В работе представлен краткий обзор результатов исследования по снижению горючести модифицированных материалов на основе поликарбоната, влиянию антипиренов и добавок, снижающих каплепадение, а также влияющих на комплекс свойств поликарбоната.

Определены оптимальные концентрации модифицирующих добавок для получения трудногорючих композиций с высокими оптическими характеристиками.

Показано, что для достижения максимальной категории горючести (ПВ-0 при толщине 2 мм) и кислородного индекса (42,3%) для тонкостенных изделий необходимо использовать высоковязкую марку поликарбоната (ПТР 2,5±1,0 г/10 мин), а в качестве антипирена – сульфонаты щелочных металлов и антидрипинговую добавку.

Ключевые слова: поликарбонат, антипирены, категория горючести, кислородный индекс, сульфонаты щелочных металлов, антидрипинговая добавка.

A brief review of the results of research on reducing the flammability of modified materials based on polycarbonate, the effect of flame retardants and additives that reduce dripping, as well as affecting the complex of properties of polycarbonate is presented. The optimal concentrations of modifying additives for obtaining fire-resistant compositions with high optical characteristics have been determined. It is shown that to achieve the maximum flammability category (PV-0 at a thickness of 2 mm) and oxygen index (42.3%) for thin-walled products, it is necessary to use a high-viscosity grade of polycarbonate (MFI 2.5±1.0 g/10 min), alkali metal sulfonates as a fire retardant and an anti-dripping additive.

Keywords: polycarbonate, retardants, category for resistance to burning, oxygen index, alkali metal sulfonates, antistripping additive

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-28-30

Творческое содружество на протяжении многих лет АО «Институт пластмасс» с кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова) позволяет готовить квалифицированные кадры для отрасли переработки пластмасс и решать многие научно-технологические задачи.

Развитие высокотехнологичных отраслей промышленности инициирует совершенствование и разработку новых марок конструкционных полимерных материалов.

Поликарбонат (ПК) является самым теплостойким среди прозрачных термопластов. Важной особенностью ПК является способность сохранять высокие деформационно-прочностные свойства в широком диапазоне температур и скоростей испытания, то есть в широком диапазоне условий эксплуатации (от минус 100 до плюс 135°C). Благодаря высокой механической прочности, сочетающейся с малым водопоглощением, а также способности изделий из него сохранять стабильные размеры в широком диапазоне рабочих температур, ПК успешно используется в различных отраслях. Его стойкость к горению существенно выше по сравнению с другими оптически прозрачными органическими стеклами. Кроме того, стойкость ПК к горению может быть существенно повышена при введении в него антипиренов.

Можно выделить два основных направления повышения огнестойкости поликарбонатов:

- химическая модификация путем введения в макроцепи фрагментов на основе галоидзамещенных производных бисфенола А [1–2], солей сульфокислот [3], либо блокирование концевых групп гидроксилсодержащими органическими солями сульфокислоты [4];
- физическая модификация за счет введения антипиренов различного строения [5–21].

Необходимыми условиями для получения прозрачной огнестойкой композиции являются:

- растворимость добавки в полимерной матрице либо близость коэффициентов рефракции добавки и матрицы;
- высокая эффективность добавки, обеспечивающая улучшение огнестойкости при сравнительно малых концентрациях (до 1 масс.%);
- стабильность добавки в условиях переработки композиции и эксплуатации изделий.

Наибольший практический интерес для создания оптически прозрачных композиций на основе поликарбоната с особым поведением при горении (категория горючести V-0) представляют сульфонаты щелочных металлов. Принцип действия перфторалкилсульфоновых кислот основан на том, что сульфонаты щелочных металлов в случае горения инициируют протекание перегруппировки Фриса, которая лежит в основе действия антипиренов и

приводит к сшивке или разветвлению макромолекул [22, 23, 24]. Таким образом, за фронтом огня образуется экранирующий коксовый слой, который исключает каплепадение.

Наибольший практический интерес в настоящее время представляет линейка антипиренов фирмы Unibrom corp. (Китай), таких как калиевая соль 3-фенилсульфонилбензен сульфоновой кислоты (S-336), калиевая соль нанофторбутен-1 сульфоновой кислоты (S-338) и смесь металлических солей ароматических сульфонов (S-2000). Введение этих добавок в ПК в диапазоне концентраций 0,02–0,5 масс.% приводит к получению оптически прозрачного материала с категорией горючести V-0 по UL-94 для образцов толщиной 4 мм [25, 26, 27]. Сочетание таких антипиренов как сульфонаты щелочных металлов с добавками, снижающими каплепадение, приводит к повышению стойкости к горению (V-0 для $h = 2$ мм) [28].

В качестве базового полимера для разработки трудногорючего оптически прозрачного ПК использован модифицированный поликарбонат марки ВТП-8/ПК-ЭА-7,0 (ТУ 2226-537-00209349), изготовленный на базе отечественной марки РС-007U (Казаньоргсинтез) путем введения специальной комплексной стабилизирующей системы.

Для исследований использовали антипирены фирмы Unibrom (Китай):

- калиевая соль нанофторбутан-1 сульфокислоты Eco-Flame S-338;
- смесь солей металлов ароматических сульфокислот Eco-Flame S-2000;
- калиевая соль фторбутан-1 сульфокислоты реактивного качества CAS NO 29420-49-3.

В данной работе в качестве антидрипинговой добавки была использована кремнийорганическая добавка, которая характеризуется превосходной совместимостью с поликарбонатом.

Модифицированные материалы на основе ПК получали на комплектной линии компаундирования на базе двухшнекового экструдера с диаметром шнеков 20 мм и отношением $L/D = 40$ (Lab Tech Eng.Co.), имеющего широкие возможности по вариации параметров переработки.

Сушку полученных композиций ПК осуществляли либо на сушилке с принудительной вентиляцией Gerco TLE12 (Германия), либо в термошкафу с естественной вентиляцией до остаточной влажности не более 0,02%.

Стандартные образцы отливали на термопластавтомате марки Allrounder 320K (Arburg Maschinenfabrik Hehl&Sohne, Германия).

Физико-механические показатели полученных материалов определяли в соответствии с ГОСТ 11262, кислородный индекс – по ГОСТ 21793-76, категорией горючести – по ГОСТ 221207-75, который соответствует международному стандарту UL-94.

Интегральное значение коэффициента светопропускания и индекс желтизны определяли на образцах толщиной 2 мм на приборе «Спектротон 19» (Чирчикское ОКБА НПО «Химавтоматика») по ГОСТ 15875-80.

В качестве импортного аналога по применению (КИ 43%, категория горючести при толщине 2 мм V-0) была выбрана марка Makrolon FR6717 (Covestro, Германия) с показателем текучести расплава (ПТР) 2,3 г/10 мин.

Известно, что введение различных добавок в ПК обычно приводит к изменению его оптических и физико-механических свойств. В настоящей работе исследовано влияние содержания сульфонов щелочных металлов на комплекс свойств ПК для определения оптимальных концентраций антипиренов, которые обеспечат существенное повышение кислородного индекса и категории горючести модифицированного материала при сохранении высоких оптических характеристик ПК.

Зависимость кислородного индекса от содержания антипирена в ПК проходит через максимум (рис. 1).

Установлено, что качество антипирена, чистота продукта влияют на количество, которое необходимо использовать для достижения требуемого эффекта. Увеличение содержания антипирена в композиции оказывает негативное влияние на оптические и физико-механические характеристики материала. Использование смеси двух антипиренов – S-2000 + S-338 – существенно снижает оптические показатели ПК. Категория горючести при толщине образцов 4 мм для всех композиций модифицированного ПК одинаковая – ПВ-0.

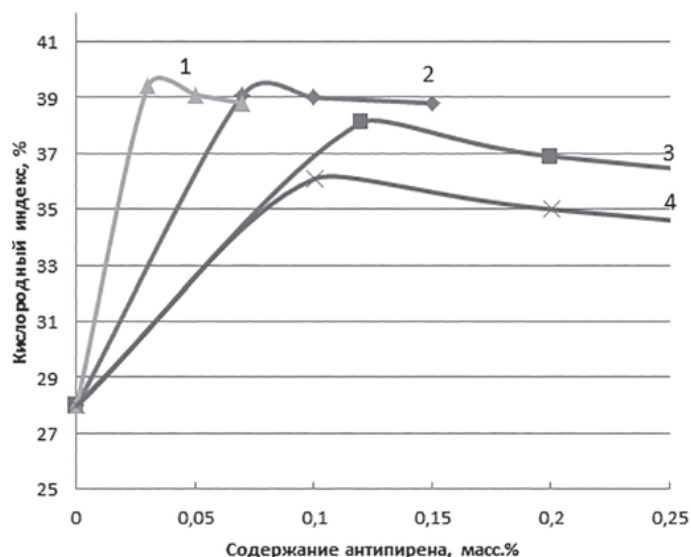


Рис. 1. Зависимость кислородного индекса от содержания антипирена: 1 – калиевая соль фторбутан-1 сульфокислоты реактивного качества CAS NO 29420-49-3, 2 – S-338, 3 – S-2000, 4 – смесь антипиренов (0,1 масс.% S-2000 + 0,003 масс.% S-338).

Для оценки эффективности действия антипиренов проведено определение категорий горючести на образцах толщиной 2 мм (таблица 1).

Таблица 1. Категория горючести композиций АПК с антипиренами на образцах различной толщины.

Содержание антипирена в композициях на основе ПК марки ВТП-8/ПК-ЭА-7,0	Категория горючести образцов с толщиной	
	$h = 4$ мм	$h = 2$ мм
ВТП-8/ПК-ЭА-7,0	ПВ-2	ПВ-2
0,07 масс.% S-338	ПВ-0	ПВ-2
0,12 масс.% S-2000	ПВ-0	ПВ-2
0,2 масс.% S-2000	ПВ-0	ПВ-2
1 масс.% S-2000	ПВ-0	ПВ-2
0,1 масс.% S-2000 + 0,003 масс.% S-338	ПВ-0	ПВ-2
Makrolon FR6717	ПВ-0	ПВ-0

Как следует из таблицы 1, используемые антипирены не позволяют получить максимальную категорию горючести при изготовлении тонкостенных изделий.

Для создания полимерных материалов с особым поведением при горении используют не только антипирены, но и добавки, снижающие каплепадение, так называемые антидрипинговые добавки.

Таблица 2. Свойства композиций с комплексом добавок на базе ПК (ПТР = 2,2 г/10 мин).

Состав композиций	ПТР, г/10 мин	Категория горючести	
		$d = 4$ мм	$d = 2$ мм
ПК	2,2	ПВ-2	ПВ-2
0,12 масс.% S-2000	2,4	ПВ-0	ПВ-2
2,0% АД + 0,12% масс. S-2000	5,3	ПВ-0	ПВ-0
1,5 масс.% АД + 0,12 масс.% S-2000	3,8	ПВ-0	ПВ-0
0,5 масс. % АД + 0,12 масс.% S-2000	3,0	ПВ-0	ПВ-0
0,5 масс. % АД + 0,07 масс.% S-338	3,2	ПВ-0	ПВ-0
Makrolon FR6717	2,3	ПВ-0	ПВ-0

Дополнительное введение 1,5–2,0 масс.% антидрипинговой добавки в модифицированный ПК (0,12 масс.% S-2000) приводит к значительному повышению кислородного индекса – до 44,8, при этом категория горючести не изменяется: ПВ-0 – для образца толщиной 4 мм и ПВ-2 – для 2 мм.

Отмечено, что введение добавки 40-001 Additive приводит к снижению вязкости расплава и, соответственно, к увеличению показателя текучести расплава (ПТР) модифицированного ПК.

Для оценки влияния ПТР на категорию горючести были изготовлены композиции с выбранным комплексом добавок на базе ПК с ПТР = 2,2 г/10 мин (таблица 2).

Из данных, приведенных в таблице 2, видно, что использование в качестве базовой марки высоковязкого полимера приводит к увеличению категории горючести тонкостенных образцов.

Таким образом, для получения трудногорючих листов ПК толщиной менее 4 мм с категорией горючести ПВ-0 необходимо использовать в качестве базового полимера ПК с низким значением ПТР ($2,5 \pm 1,0$ г/10 мин), например, марку РС-003 ПАО «Казаньоргсинтез», и комплекс функциональных добавок, не влияющих на оптические характеристики.

Литература

1. Патент 2049358 (ФРГ).
2. J. of Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1980, 18, №2, p. 245.
3. Патент 4195156 (США).
4. Заявка 54-85-247 (Япония).
5. Flame Retard Polym. Mater. V. 1, 2. Eds., Kuryla WS. Papa AG New-Jork, 1973, p. 344.
6. J. Polymer Mater, 1974, 3, N 2, p. 81–98.
7. Патент 3855277 (США).
8. Заявка 2115552 (ФРГ).
9. Патент 1495968 (Великобритания).
10. Патент 3919617 (США).
11. Патент 4039509 (США).
12. Патент 52-125121 (Япония).
13. Патент 52-125132 (Япония).
14. Высокомолек. соед., 1968, ХА, с. 1103.
15. Родэ В./ Новые поликонденсационные полимеры/ М.: Мир, 1969, с. 207–272.
16. Carter R.P., Reiner G.E. / Tech. Conf. Soc. Plast. Eng. NY Sect./ 1980, p. 5–8.
17. Thomas L.S., Ogoe S.A. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng., Baltimor – Washington Sect, 1985, p. 1000–1002.
18. Weil E.D. and Choudhary V./ J. of Fire Sciences/ (1995)13, p. 104–126.
19. Lu S.Y., Hamerton I. /Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. / Prog Polym Sci/ 2002/ 27:1661-712.
20. Ishli K., Shimomai K. /Flame-retardent polycarbonate resin composition and a molded product/ US Patent 6342550, 2002.
21. Periadurai T., Vijayakumarb C.T., Balasubramanian M/ Thermal decomposition and flame retardant behavior of SiO₂-phenolic nanocomposite/ J. Anal Appl Pyrol. 2010;89:244-9.
22. Yuan D.D., Yin H.Q., Cai X.F./ Effect of a novel flame retardant containing silicon and nitrogen on the thermal stability and flame retardancy of polycarbonate/ J. Therm Anal Calorim. 2012.
23. Schnell H. / Angwe. Chem., 68 (1956) 633–640.
24. Schell H. / Polym. Rev. 9 (1964).
25. Михайлов Ю.А. / Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов/ СПб.: НОТ, 2011 г., с. 216–221.
26. Hugard M. / J. of Fire Sciences/ (1996)14, p. 393–408.
27. Green G. / J. of Fire Sciences/ (1996)14, p. 426–442.
28. Schell H. / Ind. Ehg. Chem. 51 (1959) 157.

Влияние введения органических растворителей разной природы на время гелеобразования связующего на основе метилфенильного кремнийорганического олигомера при отверждении

Influence of introducing organic solvents of different nature on the gelation time of a binder based on methylphenyl organosilicon oligomer during curing

Н.В. АПЕКСИМОВ¹, А.А. САЛЬНИКОВ²

N. V. APEKSIMOV¹, A. A. SAL'NIKOV²

¹ МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова)

² ООО «Суперпласт», г. Клин, Россия

¹ MIREA – Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov)

² Superplast LTD, Klin, Russia

heknegative@mail.ru

Рассматривается влияние типа органического растворителя, показателя кислотности и содержания на время гелеобразования при поликонденсации метилфенильного кремнийорганического олигомера марки МФ-12 для изготовления термостойких электроизоляционных материалов. Обоснован выбор типа растворителя, обеспечивающего наилучшие вязкостные характеристики при пропитке и наибольшую стабильность свойств связующего, предназначенного для применения в сочетании с селективными латентными катализаторами поликонденсации, которые исключают эффекты нежелательных процессов при получении и хранении предварительно пропитанных материалов.

Ключевые слова: кремнийорганическое связующее, растворитель, препрег, время гелеобразования, структура полимера

The influence of the type of organic solvent, the acidity index, and the content of MF-12 methylphenyl organosilicon oligomer on the gelation time during polycondensation for the manufacture of heat-resistant electrical insulating materials is considered. The choice of the type of solvent that provides the best viscosity characteristics during impregnation and the greatest stability of the properties of the binder intended for use in combination with selective latent polycondensation catalysts, which exclude the effects of undesirable processes in the production and storage of pre-impregnated materials, has been justified.

Keywords: organosilicon binder, solvent, prepreg, gelation time, polymer structure

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-31-34

В настоящее время быстрое развитие техники и технологии ставит новые актуальные задачи для полимерного материаловедения по созданию термостойких электроизоляционных материалов, способных функционировать в экстремальных тепловых условиях, например, в условиях пожара. Такие полимерные материалы могут быть использованы в электрической изоляции двигателей, генераторов и сопутствующих электрических аппаратов, устойчивых к воздействию высоких температур.

Наиболее популярными типами кремнийорганических полимеров для получения полимерных композиционных материалов (ПКМ) являются полиметилсилоксаны и полиметилфенилсилоксаны [1]. На основе растворов кремнийорганических полимеров в органических сольвентах с введением целевых добавок получают широкий ряд ПКМ, применяющихся в различных областях наукоемкого машиностроения.

Однако следует отметить, что высокая чувствительность кремнийорганических связующих к химической природе среды, в которой проводится их растворение и последующая поликонденсация, отличает их от большинства других типов полимеров, например, эпоксидных, фенольных. В связи с этим исследование влияния органических растворителей на процессы, происходящие при переработке композиционных материалов на основе кремнийорганических полимеров, является важной технологической задачей.

Проведение подобных исследований позволит улучшить технологию пропитки армирующих наполнителей кремнийорганическими связующими и получить изделия с повышенным уровнем как электрофизических, так и физико-механических характеристик.

Целью данной работы является исследование влияния органических растворителей различной природы на время гелеобразования кремнийорганического олигомера марки МФ-12.

В качестве объекта исследований выбран кремнийорганический олигомер (КОО) марки МФ-12 (ООО «Суперпласт», Россия, ТУ 2228-028-17411121-2017), который представляет собой продукт конденсации силанолов, получаемых гидролизом из фенилсилантриола и метилсилантриола в среде, нормированной по показателю pH неводной среды. Механизм структурирования внутренней сетки полимера – конденсационный по гидроксильным и остаточным алкоксильным группам с выделением реакционной воды, а также с частичным участием остатков бутоксильных групп с выделением воды и реакционного бутанола. Массовая доля гидроксильных групп – 9% (теор.), средняя ММ = 1000–1200 а.е.м. В отсутствие катализатора сшивка и рост её плотности происходит до температуры 300°C и выше. Смола в основном используется для получения предварительно пропитанных материалов (препрегов, прессматериалов).

Использованный в качестве объекта исследования кремнийорганический олигомер марки МФ-12 был синтезирован по технологии, разработанной в ООО «Суперпласт».

На рис. 1 представлены химические реакции, происходящие во время процесса синтеза метилфенильного кремнийорганического полимера.

Полученная технология позволяет получать КОО с устойчивыми показателями, кроме того, технология может быть адаптирована для работы с алкоксисиланами в качестве сырья вместо хлорсиланов.

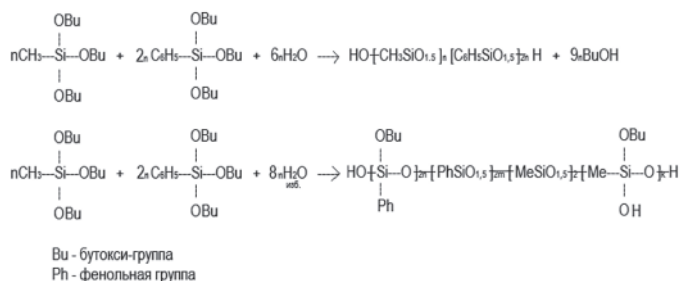
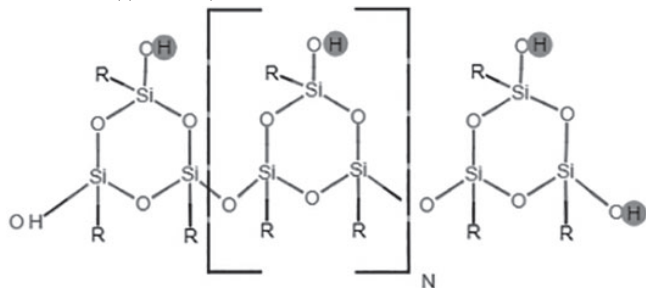


Рис. 1. Обобщенная схема химических реакций при синтезе кремнийорганического олигомера марки МФ-12.

Известно, что КОО полимеризуется по механизму поликонденсации.

На рис. 2 показана структура получаемого после отверждения кремнийорганического полимера марки МФ-12, активные атомы водорода, участвующие в основном процессе поликонденсации, показаны выделены цветом.



где R = (-C₆H₅), (-CH₃), (-O-C₄H₉).

Рис. 2. Структура кремнийорганического полимера марки МФ-12.

Химический механизм процесса его поликонденсации (в порядке повышения температурного интервала протекания реакции) состоит из следующих стадий [2]:

1. Дегидратационная поликонденсация R-OH + R-OH = R-O-R + H₂O (1);
2. Поликонденсация алкоксигрупп R-O-C₄H₉ + R-OH = R-O-R + C₄H₉OH(2);
3. R-OH + C₄H₉OH <=> R-O-C₄H₉ + H₂O (3).

Следует отметить, что на второй стадии возможно протекание различных побочных реакций переэтерификации и гидролиза выделяющимися продуктами реакции *in situ*, что может оказывать влияние на процесс полимеризации [2] и, соответственно, на время гелеобразования связующего на его основе.

Так как пропитка препрегов ведется в основном при повышенных температурах, это может иметь важное значение при проектировании технологии инфузии данными связующими.

Современные кремнийорганические связующие, используемые для получения предварительно пропитанных композиционных материалов (препрегов, прессматериалов), применяемых в электротехнике, должны обладать следующим комплексом технологических свойств:

- технологичностью получения, стабильностью показателей и длительным временем хранения;
- вязкостью менее 1 Па·с и высокой смачивающей способностью по отношению к поверхности наполнителя;

Таблица 1. Время гелеобразования связующих на основе КОО марки МФ-12 и различных растворителей.

Растворитель	ε вещества при 25°C	pKa вещества в воде 25°C	Время гелеобразования, τ _г с		
			150°C	180°C	200°C
Без растворителя (исходная смола)	-	15,3	31020,0	17433,3	8460,0
Протонные растворители					
Метанол ХЧ ГОСТ 6995-77	32,6	15,5	405,0	262,3	171,3
Спирт этиловый абсолютный ТУ 9182-116-11726438-2003	24,3	15,9	402,3	285,3	192,7
Спирт этиловый гидролизный ГОСТ Р 55878-2013 (массовая доля влаги по К.Фишеру 3,1%)	26,0	16,1	77,7	25,0	17,7
Бутанол ЧДА ГОСТ 6006-78	17,8	17	424,3	310,7	174,0
Апротонные растворители					
Ацетон ЧДА ГОСТ 2603-79	20,7	20	32333,3	12300,0	4773,3
Толуол ЧДА ГОСТ 5789-78	2,3	41	35000,0	16133,3	7233,3
Толуол нефтяной (технический) ГОСТ 14710-78	2,3	41	35166,7	16000,0	7300,0

- составом, позволяющим минимизировать энергозатраты при удалении растворителей и/или разбавителей без снижения эксплуатационных свойств получаемого ПКМ;

- сочетанием длительной жизнеспособности предварительно пропитанного материала с контролируемым временем его отверждения.

Для ряда традиционных связующих на основе кремнийорганических полимеров (лаки КО-3, КО-39, К-42 и др., связующие К-9ФА, К-9ХК) в качестве растворителей применяются спирты (чаще всего этиловый), простые эфиры спиртов, кетоны, ароматические углеводороды. Однако, как известно из проводившихся ранее исследований [1–5], практически все типы растворителей являются для кремнийорганических олигомеров активной средой, оказывающей сильное каталитическое влияние на кинетику отверждения.

С другой стороны, современные технологии предполагают сочетание высокой скорости проведения процесса пропитки с интенсивной сушкой получаемого препрега, в том числе с применением жестких температурных режимов, близких к температурам поликонденсации КОО (более 120°C).

Для обеспечения необходимой скорости реакции поликонденсации при переработке материалов широкое распространение получили различные катализаторы, например, элементоорганических внутрикомплексных соединений переходных металлов [6].

При проведении пропитки волокнистых наполнителей время гелеобразования связующего должно быть достаточным для реализации равномерного заполнения межволоконного пространства, в данном случае применение растворителей, имеющих каталитический эффект, нежелательно вследствие ускорения реакции поликонденсации и, соответственно, получения дефектного изделия.

Для определения качественного влияния природы растворителя с различным показателем логарифма константы диссоциации кислоты (pKa), являющейся показателем наличия гидроксония в среде, на времена гелеобразования (τ_г) были использованы 50 об.% растворы КОО марки МФ-12 на их основе, представляющие собой низковязкие жидкости, используемые в качестве теплостойких и электроизоляционных пропиточных компаундов и лаков в промышленности.

Результаты измерений, представленные в таблице 1, получены методом полимеризационной плитки при различных температурах переработки КОО, рекомендуемых производителем в зависимости от технологии производства изделия на его основе. Испытания проводились в изотермическом шкафу при непрерывном быстром перемешивании для удаления летучих веществ без вакуумирования.

Предполагаемые химические механизмы процессов катализа в среде с различными растворителями представлены на рисунках 3 и 4 [3, 4].

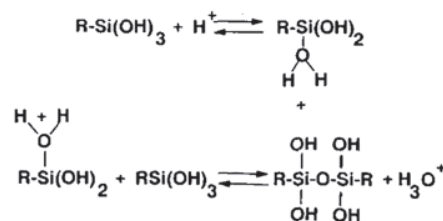


Рис. 3. Формирование гидроксония в среде протонного растворителя.

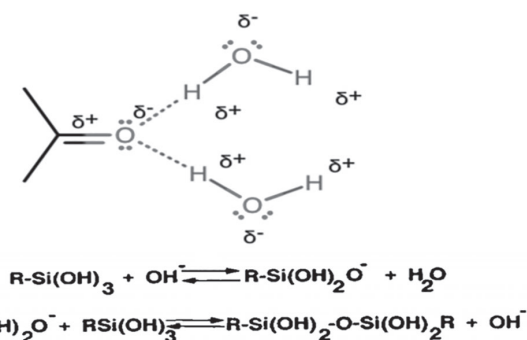


Рис. 4. Формирование гидроксид-иона в среде апротонного растворителя (кетон).

При использовании протонных растворителей происходит формирование комплексного иона гидроксония за счет полярных связей (рис. 3, 4), что приводит к усилению сольватации продуктов в переходной стадии и, соответственно, к снижению энергии активации химической реакции. Результатом подобного воздействия является резкое уменьшение времени гелеобразования. Наличие следов воды также ускоряет данный процесс, что подтверждается данными, представленными в таблице 1 для гидролизного и абсолютизированного этилового спирта.

В случае апротонных растворителей влияние образования гидроксид-ионов на сольватацию веществ в промежуточной стадии менее существенно, что выражается в меньшей каталитической способности подобных растворителей.

На основании данных, представленных в таблице 1, была построена зависимость времени гелеобразования (τ_r) связующего на основе КОО марки МФ-12 от показателя кислотности протонных (а) и апротонных (б) растворителей, представленная на рис. 5.

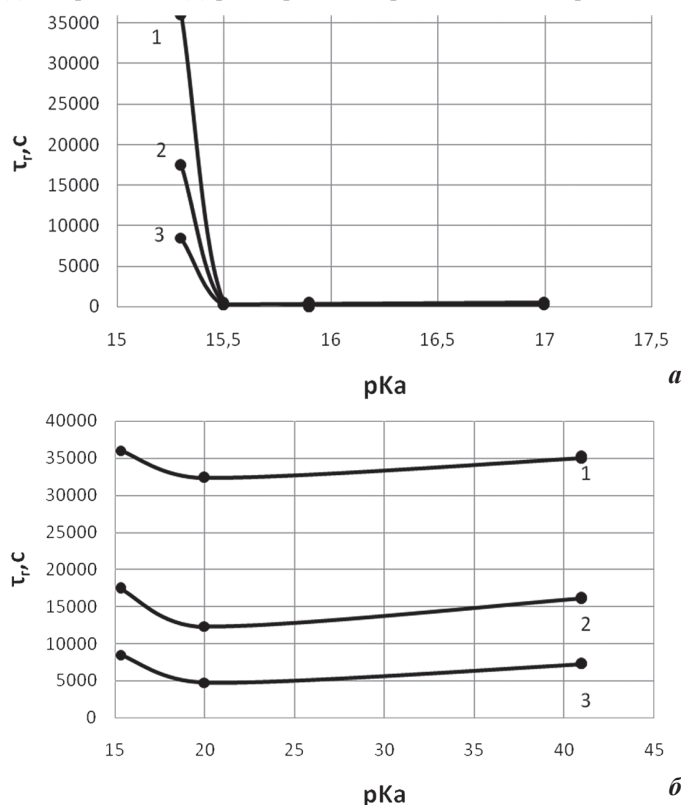


Рис. 5. Зависимость времени гелеобразования связующего на основе КОО марки МФ-12 от показателя кислотности протонных (а) и апротонных (б) растворителей при 150 (1), 180 (2) и 200°С (3).

Зависимости, изображенные на рис. 5, четко иллюстрируют отличие в каталитической активности протонных (а) и апротонных (б) растворителей, что приводит к значительной разнице во временах гелеобразования. Введение протонных растворителей при любой температуре отверждения приводит к резкому снижению времени гелеобразования, причем минимум данной зависимости наблюдается для рКа, равного 16,0, отвечающего гидролизному этиловому спирту, изначально содержащему 3,1 об.% воды. При 200°С оно составляет 17,7 секунд.

Кривые, изображенные на рисунке 5б, симбатны относительно друг друга, это является показателем того, что в случае апротонных растворителей их природа и рКа не оказывают сильного воздействия на τ_r , основное влияние в данном случае будет иметь температура отверждения. Так, при повышении температуры отверждения от 150 до 180°С время гелеобразования уменьшается ~ в 2,6 раз, а при увеличении от 150 до 200°С ~ в 6,7 раз.

Следует отметить, что при использовании протонных растворителей образуемые в процессе комплексы обеспечивают каталитический эффект даже при практически полном испарении.

Эффективность пропитки данными связующими напрямую будет зависеть от вязкости связующего и, следовательно, содержания в нем растворителя и температуры.

Для того, чтобы оценить влияние содержания разбавителей и вязкости связующего на время гелеобразования, были выбраны два вещества разного типа: протонный бутанол и апротонный толуол, как имеющие близкие температуры кипения и позволяющие вести импрегнирование межволоконного пространства при температурах до 110°С.

На рис. 6 представлены зависимости τ_r от содержания протонного растворителя – бутанола и апротонного растворителя – толуола в связующем на основе КОО марки МФ-12 при температуре 150°С.

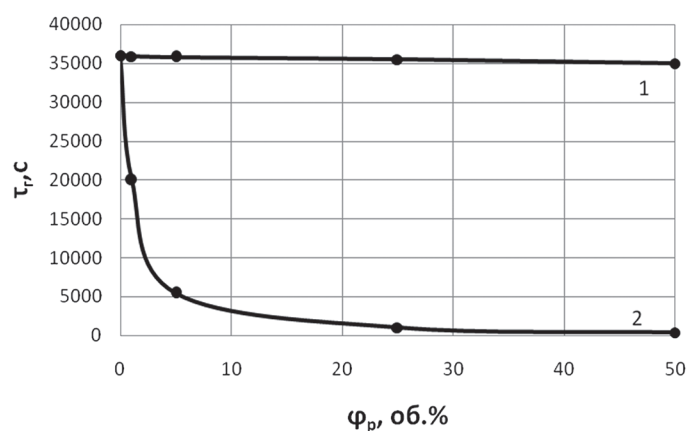


Рис. 6. Зависимость времени гелеобразования связующего на основе КОО марки МФ-12 от содержания апротонного (1) и протонного (2) растворителей при 150°С.

На зависимостях, представленных на рис. 6, четко видно, что уже малые добавки протонного растворителя приводят к резкому снижению времени гелеобразования, причем до содержания в 5 об.% наблюдается резкое падение ~ в 6 раз, а затем кривая практически выравнивается. Применение апротонных растворителей практически не влияет на время гелеобразования.

Для того, чтобы оценить возможность качественной пропитки связующими на основе КОО марки МФ-12 и апротонного, и протонного растворителей, была построена зависимость времени гелеобразования при 150°С от вязкости связующего, полученного методом ротационной вискозиметрии, при температуре пропитки 100°С, представленная на рис. 7.

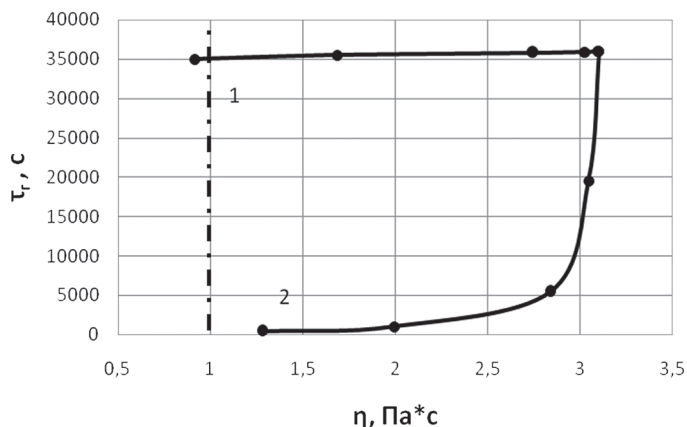


Рис. 7. Зависимость времени гелеобразования связующего на основе КОО марки МФ-12 апротонного (1) и протонного (2) растворителей от вязкости при пропитке.

Из представленных данных можно заключить, что к пропиточным композициям могут относиться связующие с содержанием 50 об.% и выше толуола ($\eta = 0,91$ Па·с) и, условно, бутанола ($\eta = 1,3$ Па·с). Использование в качестве разбавителя толуола будет предпочтительнее из-за большей стабильности его свойств и лучшей разбавляющей способности.

Таким образом, для решения задач селективного катализа с целью ускорения процессов переработки кремнийорганического олигомера метилфенильного типа марки МФ-12 можно рекомендовать применение протонных ароматических углеводородов в качестве растворителей.

В случае, когда необходимо получить стабильные при хранении и отверждении связующие с наибольшими временами гелеобразования, следует использовать апротонные (толуол) растворители, имеющие наименее выраженную активность по отношению к поликонденсации.

Литература

1. Истратов В.В., Андреева Е.В., Гомзяк В.И., Васнев В.А./ Силатрансодержащие полиметакрилаты // Тонкие химические технологии, том 14, №1, с. 82–89.
2. Grubb W.T. /A rate study of the silanol condensation at 25°C in alcoholic solvents. //Journal of the American Chemical Society, p.76, 1954.
3. Issa A.A., Luyt A.S. /Kinetics of alkoxy silanes and organoalkoxy silanes polymerization: a review //Polymers 2019, 11(3), 537; <https://doi.org/10.3390/polym11030537>.
4. Arkles B., Steinmetz J.R., Zazyczny J., Mehta P. / Factors contributing to the stability of alkoxy silanes in aqueous solution // Silanes and other coupling agents, pp.91–104. 1992.
5. C.J. Brinker. /Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure // Journal of non-crystalline solid, s pp.31–50. 1998.
6. Патент РФ № RU 2 038 359 C1, 09.04.1992. Способ отверждения термореактивных полиорганосилоксановых смол// Патент России № RU 2 038 359 C1. 1992. / Фомина Н.И., Астахов П.А., Завин Б.Г., Блюменфельд А.Б. [и др.].

Влияние процесса разложения порофора азодикарбонамида на процесс вспенивания полимерных композиций

The effect of the decomposition of porophore azodicarbonamide on the foaming process of polymer compositions

A.B. MARKOV¹, TAHSEEN A. SAKI^{1,2}, E.V. TOKAREVA¹

A. V. MARKOV¹, TAHSEEN A. SAKI^{1,2}, E. V. TOKAREVA¹

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова)

² Басра университет, Басра, Ирак

¹ MIREA – Russian Technological University, Moscow (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies)

² University of Basrah, Basrah, Iraq

markovan@bk.ru

Исследованы и сопоставлены процессы разложения порофора (азодикарбонамида) и вспенивания с его использованием поливинилхлоридных композиций с различной вязкостью расплава. Изменение вязкости ПВХ расплавов в диапазоне от 5000 до 70000 Па·с осуществляли наполнением (мелом) и пластификацией (диоктилфталатом). Разработана общая математическая модель, описывающая и связывающая кинетику процессов газовыделения при разложении порофора и вспенивания полимерных расплавов с различной вязкостью.

Ключевые слова: вспенивание, поливинилхлорид, азодикарбонамид, вязкость расплава, скорость вспенивания, мел, диоктилфталат

The processes of decomposition of a porophore (azodicarbonamide) and foaming with its use of polyvinyl chloride compositions with different melt viscosities have been investigated and compared. The change in the viscosity of the PVC melts in the range from 5000 to 70,000 Pa·s was carried out by filling (with chalk) and plasticization (with dioctylphthalate). A general mathematical model that describes and relates the kinetics of gas evolution during the decomposition of porophore and foaming of polymer melts with different viscosities has been developed.

Keywords: foaming, polyvinylchloride, azodicarbonamide, foaming rate, melt viscosity, dioctylphthalate, chalk

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-35-39

Введение

Процесс вспенивания полимерных материалов делает их использование высокоэффективным, поэтому объем производства пенопластов из различных полимеров постоянно растет [1]. При этом в настоящее время основные объемы полимерных пен производятся с использованием физических порообразователей (низкокипящих жидкостей и газов). Однако значительные объемы пеноматериалов на основе жесткого и пластифицированного поливинилхлорида, полиэтилена и сополимеров этилена с винилацетатом, каучуков вспенивают с использованием химических порообразователей (порофоров), среди которых основным является азодикарбонамид (ADC) [1, 2]. Следует отметить, что после принятия ряда мер по ограничению использования озоноразрушающих и парниковых физических порообразователей (под эти ограничения попадают практически все основные порообразователи, включая фреоны, углеводороды и углекислый газ) [3] значение азодикарбонамида должно возрасти. Его использование при вспенивании высоковязких полимерных расплавов, к которым относятся расплавы ПВХ, связано с определенными трудностями.

При повышении вязкости расплавов ПВХ-композиций процесс роста пузырьков подавляется, что становится особенно заметным при вспенивании наполненных ПВХ-композиций [4]. Этот недостаток можно устранить введением во вспениваемые ПВХ-композиции лубрикантов и пластификаторов (обычно диоктилфталата) [6, 7]. Известно, что введение пластификаторов в состав композиций позволяет снизить вязкость и плотность вспененного ПВХ [8]. Однако технологические добавки в зависимости от своей природы могут по-разному влиять на процесс разложения азодикарбонамида [2, 8–11], что влияет на процесс вспенивания полимеров. Кроме

того, на его разложение могут оказывать влияние продукты термодеструкции ПВХ и некоторых других полимеров [13], что затрудняет прогнозирование результатов процесса вспенивания таких композиций.

Целью данной работы являлось установление связи кинетики процесса вспенивания расплавов поливинилхлоридных композиций с различной вязкостью и кинетики разложения азодикарбонамида.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись полимерные композиции, приготовленные на основе суспензионного поливинилхлорида ПВХ С-6359, ГОСТ 14332-78 (ЗАО «Каустик», Россия). ПВХ-композиции стабилизировали трехосновным сульфатом свинца ТОСС марки Akstab PB KLSS (Akdeniz, Турция), который был ранее использован при вспенивании жестких ПВХ-композиций [3, 5], в количестве 4 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ (далее сокращенно «мас.ч.»).

В качестве наполнителя, повышающего вязкость расплавов ПВХ-композиции [6, 7], использовали порошок природного обогащенного мела марки ММОР, ГОСТ 12085-88 (ОАО «Щебекинский меловой завод») в количествах 5, 10, 20 мас.ч.

В качестве пластификатора, снижающего вязкость расплава ПВХ-композиции, использовали диоктилфталат (ДОФ) ГОСТ 8728-88 (ЗАО «Русхимсеть», Россия) в количествах 1, 5, 10, 15, 20 мас.ч.

В качестве химического порообразователя (порофора) использовали азодикарбонамид (ADC) [2] марки Azobul (Arkema, Франция) в количестве 1 мас.ч., так как при таком содержании ADC используется наиболее эффективно [12, 14].

Смеси приготавливали в пластографе Брабендер при 170°C в течение 3 минут после гомогенизации композиции. Это позволяет

считать, что процессы изготовления образцов для испытаний не повлияли на вспенивающую способность ADC, имеющего температуру начала разложения выше 180°C. Исследование кинетики вспенивания проводили на приборе ИИРТ-2 (ГОСТ 11645-73), снабженном устройством для регистрации вертикального перемещения штока, как описано в работе [12]. Образец исследуемой ПВХ-композиции в виде предварительно сформованной таблетки вспенивался в разогретом рабочем канале прибора (предварительно обработанном силиконовой жидкостью, инертной по отношению к ADC [8]) между двумя фторопластовыми прокладками. Во время вспенивания фиксировалось текущее значение вертикального перемещения штока прибора ИИРТ (h). Приращение объема образца за счет вспенивания, равно $V_{\text{ТР}} = \pi h D^2 / 4$, где D – внутренний диаметр рабочего канала прибора.

Для обеспечения сопоставимости экспериментов по вспениванию, проводимых при различных температурах и давлениях, результаты вспенивания материала пересчитывали с целью приведения измеренных $V_{\text{ТР}}$ к нормальным условиям ($P_0 = 0,1$ Па и $T_0 = 298$ К):

$$V_g = V_{\text{ТР}} \frac{T_0 P}{P_0 T} \quad (1)$$

где V_g – приращение объема таблетки за счет вспенивания при выделении газа, приведенное к нормальным условиям; $V_{\text{ТР}}$ – измеренное приращение объема (м^3) таблетки за счет выделения газа порофором при температуре (T , К) и давлении (P , Па) испытания.

Для учета разницы в массах и объемах испытуемых образцов объемы V_g дополнительно приводили к единице исходного объема образца:

$$v = \frac{V_g}{V_p} = \frac{V_g}{\rho_p m_p} \quad (2)$$

v – «приведенный» объем вспенивания образца – объем выделяющегося газа, приведенный к нормальным условиям и единице объема полимерной композиции ($\text{м}^3/\text{м}^3$); m_p и V_p – масса (кг) и объем (м^3) таблетки из исследуемой полимерной композиции до вспенивания; ρ_p – плотность полимерной композиции (м^3). Следует отметить, что, зная величину v , можно рассчитать такую важную характеристику процесса вспенивания, определяющую плотность пеноматериала [14], как кратность вспенивания материала (K):

$$K = \frac{V_p + V_g}{V_p} = 1 + v \quad (3)$$

где K – отношение объема вспененного материала к объему заготовки до вспенивания.

Кинетика разложения ADC является основным фактором, влияющим на скорость вспенивания исследуемых полимерных композиций. На рис. 1 приведены кинетические зависимости выделения газов при разложении ADC, предоставленные его производителем [15]. Величины q (в $\text{м}^3/\text{кг}$) – это объемы газов, выделяющихся при разложении 1 кг ADC, приведенные к нормальным условиям. Далее эти данные использовали при анализе процесса вспенивания.

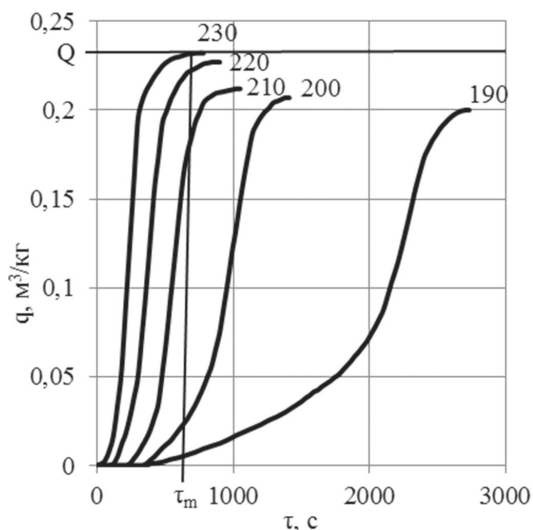


Рис. 1. Кинетические зависимости газовой выделенности (q) от времени нагрева (τ), представленные его производителем [15] (числа у кривых соответствуют температурам разложения в °C).

Условно можно разделить s -образную зависимость $q = f(\tau)$ на три участка (периода): «индукционный» период без газовой выделенности в течение времени τ_i ; период медленного роста объема q с ускорением и период вспенивания с замедлением до постоянного значения $q = Q$ за время τ_m (на рис. 1 показаны Q и τ_m при 230°C). Величина Q (0,20–0,23 $\text{м}^3/\text{кг}$) называется газовым числом порофора. С понижением температуры становится все более заметной незавершенность процесса последнего этапа разложения. Для завершения разложения ADC и достижения Q требуется все большее время. Следует отметить, что и продолжительность «индукционного» периода при низких температурах точно зафиксировать становится сложнее.

Значения q можно пересчитать в приведенные к единице объема полимерной композиции с содержанием порофора объема (v_{ADC}), соразмерные со значениями v в уравнении (2):

$$v_{\text{ADC}} = q \rho_p \omega \quad (4)$$

где q – выделяющийся из 1 кг порофора объем газов ($\text{м}^3/\text{кг}$), приведенный к нормальным условиям; ω – массовая доля порофора в композиции; ρ_p – плотность полимерной композиции до вспенивания ($\text{кг}/\text{м}^3$), измеренная в соответствии с ГОСТ 15139-69 (3). Величины v_{ADC} соответствуют v в «идеальном» случае, когда полимерная матрица не оказывает никакого влияния на процесс вспенивания и определяется только кинетикой разложения ADC.

Показатели текучести расплавов композиций (ПТР) в г/10 мин (ГОСТ 11645-73) и объемные расходы при течении (j) в $\text{м}^3/\text{с}$ измеряли при массе груза $M = 21,6$ кг и температуре $T = 210^\circ\text{C}$, но с сокращенным временем фиксации объема вытекающего расплава в пределах времени термостабильности ПВХ. Эффективную вязкость расплавов (η , Па·с) рассчитывали как отношение напряжения сдвига (τ_η , Па) к скорости сдвига ($\dot{\gamma}_\eta$, 1/с), которые, в свою очередь, рассчитывали по формулам [19]:

$$\tau_\eta = \frac{PD}{2l} \quad \text{и} \quad \dot{\gamma}_\eta = \frac{j}{\pi r^3}, \quad \text{где} \quad P = 4M/\pi D^2 \quad \text{и} \quad j = \pi H D^2 / 4 \quad (5)$$

где P – давление на расплав в рабочем канале прибора при течении (Па); D – диаметр рабочего канала прибора (м); l и r – длина и радиус канала капилляра ($l = 0/008$ м, $r = 0/002$ м); M – масса груза (кг); H – перемещение штока при течении расплава через капилляр (м).

Результаты эксперимента и их обсуждение

Кинетика разложения азодикарбонамида

В нашем случае выделяющиеся при разложении порофора газы вспенивают расплавы с различной вязкостью, поэтому нужно предусмотреть, чтобы описывающее процесс вспенивания уравнение $v = f(\tau)$ учитывало влияние вязкости вспениваемого полимерного расплава. Для описания процесса вспенивания жидких сред обычно используется такое уравнение, предложенное Букановым С.П. и др. [13 с. 63]:

$$R_\tau = R_m \left(1 - \exp\left(-\frac{P\tau}{\eta}\right) \right) \quad (6)$$

где R_τ и R_m – текущее в момент времени t (с) и конечное равновесное значения радиуса растущего пузырька (м) соответственно; P – давление газов в пузырьке (Па); η – вязкость вспениваемой жидкой среды (Па·с).

Так как изменение объема материала при вспенивании обусловлено суммарным изменением размеров всех газовых пузырьков, от этого уравнения можно перейти к уравнению для описания процесса газовой выделенности:

$$v^{1/3} = V_m^{1/3} (1 - \exp(-A\tau)) \quad (7)$$

где v – приведенный объем выделяющегося газа за время τ (с) при данной температуре; V_m – предельное значение v при завершении процесса; η – вязкость вспениваемого расплава (Па·с); A – постоянная, зависящая от вязкости вспениваемой среды, которую при разложении ADC (при нормальных условиях в воздушной среде на рис. 1) можно принять равной 0 (Па).

Однако предварительный анализ показал, что уравнение с $v^{1/3}$ плохо описывает данные, приведенные на рис. 1. Адекватно описывающим зависимости $v = f(\tau)$ разложения ADC оказалось уравнение:

$$v = V_m (1 - \exp(-A\tau)), \quad \text{где} \quad v = 0 \quad \text{при} \quad \tau = 0 \quad \text{и} \quad v = V_m \quad \text{при} \quad \tau_m \quad (8)$$

Помимо указанных выше уравнений $v = f(\tau)$ в [6, 7] для описания зависимости скорости вспенивания от вязкости вспениваемого расплава предлагается использовать уравнение:

$$v_{\text{всп}} = v_0 \exp(-c\eta) \quad (9)$$

где $v_{\text{всп}} = dv/dt$ – скорость увеличения объема расплава при вспенивании (в м³/с); η – вязкость вспенивания расплава (Па·с); c – постоянная, измеряемая в 1/(Па·с); v_0 – величина $v_{\text{всп}}$ при η расплава равной 0. Было установлено [4, 6], что величина v_0 , получаемая экстраполяцией зависимости, при $\eta \rightarrow 0$ приближается к скорости выделения газов порофором. То есть при $\eta = 0$ уравнение (9) описывает процесс газовой выделении при разложении порофора. По аналогии с этим уравнением для изменения объемов газовой выделении можно использовать уравнения:

$$v = V_m \exp\left(-\frac{C}{\tau}\right) \text{ или } v = V_m \exp\left(-\frac{1}{B\tau}\right), \quad (10)$$

где $v = 0$ при $\tau = 0$ и $v = V_m$ при τ_m .

Для дальнейшего описания процесса газовой выделении при разложении порофора были выбраны уравнения, аналогичные уравнениям (8, 10). При этом было учтено, что разложение ADC начинается не сразу, а по окончании индукционного периода τ_i (рис. 1), поэтому далее исследовались уравнения:

$$v = V_m (1 - \exp(-A(\tau - \tau_i))) \text{ или } -\ln\left(1 - \frac{v}{V_m}\right) = -\ln\left(1 - \frac{q}{Q}\right) = A(\tau - \tau_i) \quad (11)$$

$$v = V_m \exp\left(-\frac{1}{B(\tau - \tau_i)}\right) \text{ или } -1/\ln\frac{v}{V_m} = -1/\ln\frac{q}{Q} = B(\tau - \tau_i) \quad (12)$$

где v – приведенный объем выделяющегося газа за время τ от начала выдержки ADC при заданной температуре ($q \sim v$); V_m – предельное значение v при завершении процесса разложения ADC, соответствующее газовому числу ADC ($Q \sim V_m$); A и B – постоянные (1/с).

Далее было проведено сравнение адекватности этих двух математических моделей реальному процессу газовой выделении на рис. 1. На рис. 2а и 2б приведены кривые, описывающие эти реальные зависимости газовой выделении ADC в соответствующих уравнениям (11) и (12) координатах. Анализ полученных результатов показал, что обе расчетные зависимости имеют протяженные линейные участки, для которых были рассчитаны коэффициенты уравнений (11) и (12): A и B (тангенсы углов наклона касательных к линейным участкам соответствующих кривых) и величины τ_i (в точках на этих касательных при $q = 0$), последние практически совпадают в обоих случаях.

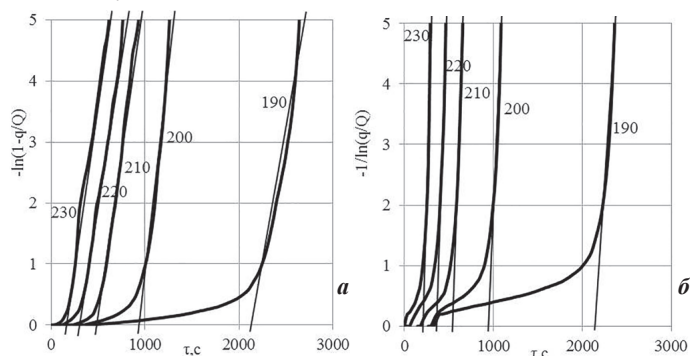


Рис. 2. Обработанные в соответствии с уравнениями (11) на 2а и (12) на 2б результаты, представленные на рис. 1.

С использованием этих коэффициентов были построены расчетные штриховые кривые $v = f(\tau)$ (показаны на рис. 3а и 3б). Эти кривые наложены на сплошные кривые реальных зависимостей газовой выделении v_{ADC} .

Оказалось, что предложенные для расчета $v = f(\tau)$ уравнения (каждое в отдельности) не описывают реальные зависимости целиком. Уравнение (11) хорошо работает при временах, превышающих время периода индукции, а уравнение (12) – при временах, близких к нему. В протяженной средней части кривых (при устойчивом росте газовой выделении) обе расчетные кривые совпадают как между собой, так и с кривыми, описывающими реальные зависимости.

Таким образом, предлагаемые уравнения описывают процесс газовой выделении при разложении ADC только совместно. Однако

для прогнозирования результатов вспенивания описание начальной стадии процессов не представляет существенного интереса, что позволяет ограничиться лишь знанием времени индукционного периода τ_i . Поэтому предпочтительно использовать уравнение (11), немного упростив описание первых минут процесса, включающих период индукции, но хорошо описывающее основной период газовой выделении. Поэтому далее основное внимание было сконцентрировано на этой математической модели.

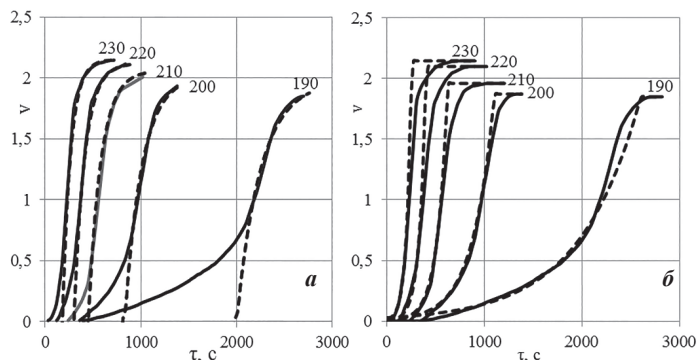


Рис. 3. Сопоставление реальных (сплошные линии) и расчетных (штриховые линии) в соответствии с уравнениями (11) на 3а и (12) на 3б зависимостей $v = f(\tau)$.

Обозначим как F текущие значения ординаты на рис. 2а и 3а $-\ln(1 - v/V_m) = -\ln(1 - q/Q)$. Тогда $1 - q/Q = 1/e^F$ (e – основание натурального логарифма), из чего следует, что $q = (1 - 1/e^F)/Q$. Это позволяет наглядно охарактеризовать экспоненциальный рост v . Например, на рис. 2а значение $F = 2,3$ соответствует $q = 0,90Q$ (90% от V_m), а $F = 4,6$ соответствует $q = 0,99Q$ (99% от V_m). Тангенсы углов к временной оси линейных участков кривых на рис. 2а (коэффициенты A) рассчитывались как отношение $\Delta F/\Delta \tau$. Так как величина ординаты F равна 0 при τ_i и достигает 1 при времени, которое можно обозначить как τ_e (при $F = 1$, $(1 - q/Q) = e^{-1}$), тогда коэффициент A , характеризующий скорость процесса, можно рассчитать как:

$$A = \frac{\Delta F}{\Delta \tau} = \frac{1 - 0}{\tau_e - \tau_i} = \frac{1}{\Delta \tau_e} \quad (13)$$

где A – характеристика скорости газовой выделении при разложении порофора (1/с); τ_e – это время (с), при котором q достигает $(1 - 1/e)/Q = 0,63Q$ или (63% от V_m). Тогда уравнения (11) можно записать в следующем виде:

$$q = Q(1 - \exp(-\frac{\tau - \tau_i}{\tau_e - \tau_i})) \text{ или } v = V_m(1 - \exp(-\frac{\tau - \tau_i}{\tau_e - \tau_i})) \quad (14)$$

где $\tau_e - \tau_i = 1/A$ (с). Отметим, что уравнение (14) может быть использовано и для других порофоров после определения значений кинетических параметров Q , τ_i и τ_e с использованием зависимостей их разложения, имеющих в литературе, например, в [16].

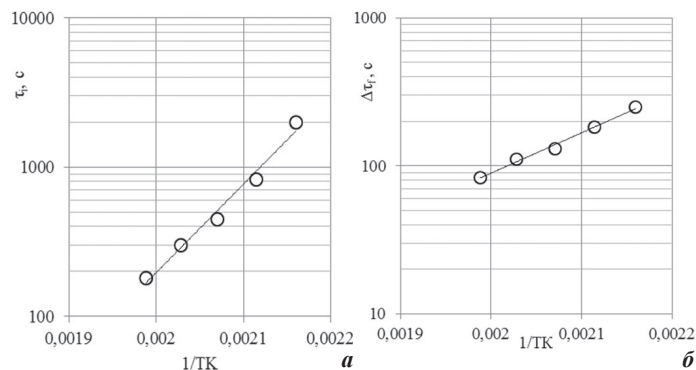


Рис. 4. Температурные зависимости величин τ_i (а) и $\Delta \tau_e$ (б), использованные для расчета коэффициентов уравнений Аррениуса.

Влияние температуры на временные параметры химических процессов (в нашем случае это реакции без выделения газов, протекающие в индукционный период, и реакции разложения ADC с выделением газов) можно описать известным уравнением Аррениуса:

$$\tau_T = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (15)$$

где τ_T – временной параметр (с), E – энергия активации процесса (Дж/моль); T – температура (К); R – универсальная газовая постоянная 8,31 Дж/(К·моль), τ_0 – временная константа (с).

Расчеты этих коэффициентов проводились с использованием результатов, представленных на рис. 4. Энергии активации соответствующих процессов разложения ADC составляют: $E_1 = 117 \pm 3$ кДж/моль (рис. 4а) и $E_c = 52 \pm 1$ кДж/моль (рис. 4б), что закономерно.

Кинетика вспенивания

Существует оптимальное значение вязкости расплава, обеспечивающее наилучшие условия для вспенивания. Пластификация, понижая вязкость расплава, ускоряет процесс вспенивания, но может сделать его неоднородным. Высокие вязкости наполненных полимеров замедляют процесс вспенивания, снижая достигаемые кратности вспенивания и даже подавляя процесс [4, 6]. У поливинилхлоридных расплавов вследствие особенностей их надмолекулярной структуры эти тенденции проявляются особенно заметно [17, 18]. Это хорошо иллюстрируют приведенные в табл. 1 и на рис. 5 величины ПТР и вязкости (η).

Изменение величины η почти на порядок делает результаты данных исследований более объективными и позволяет распространить сделанные заключения на большее число объектов.

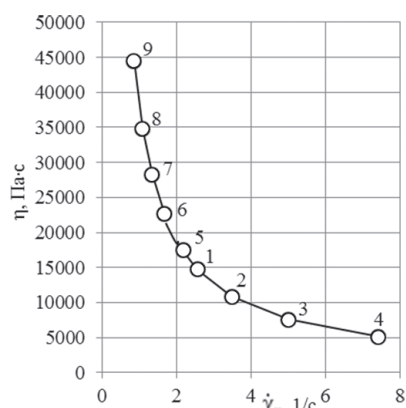


Рис. 5. Зависимости эффективной вязкости (η) расплавов исследованных композиций при 210°C от скорости сдвига при течении (числа у точек – номера композиций из табл. 1).

Следует отметить, что эксперимент по определению вязкости проводился при малых скоростях сдвига, поэтому с определенной степенью достоверности можно считать, что значения η при сдвиговом течении, приведенные на рис. 5, соответствуют наибольшим ньютоновским вязкостям или близки к ним. Это позволяет далее связать их простым соотношением с величинами продольных вязкостей при двухосном растяжении (η_s) стенок пузырьков при вспенивании: $\eta = 6\eta_s$.

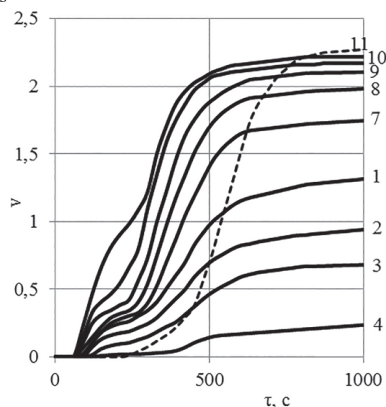


Рис. 6. Кинетические зависимости вспенивания при 210°C поливинилхлоридных композиций различного состава (числа у кривых соответствуют номерам композиций в табл. 1, а штриховая линия характеризует газовыделение ADC на рис. 1).

Таблица 1. Состав наполненных и пластифицированных ПВХ композиций.

№№ образцов	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Добавка к базовой ПВХ композиции	нет	мел			ДФФ				
мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ	0	5	10	20	1	5	10	15	20
ПТР (210°C, 21,6 кг), г/10 мин	1,10	0,90	0,75	0,55	1,40	1,65	2,20	3,10	4,50

Результаты экспериментов по вспениванию расплавов ПВХ композиций, которые были проанализированы с использованием предлагаемых математических моделей, приведены на рис. 6.

Отметим, что в ПВХ композициях время индукции τ'_i (~240 с) заметно ниже времени индукции разложения ADC (~450 с у штриховой линии). Это обусловлено каталитическим влиянием продуктов дегидрохлорирования ПВХ [5, 6]. С использованием уравнения (14) были рассчитаны параметры $\Delta\tau'_e = (\tau_e - \tau'_i)$ процесса вспенивания исследованных полимерных расплавов с различной вязкостью. Результаты расчета $\Delta\tau'_e = f(\eta)$ представлены на рис. 7.

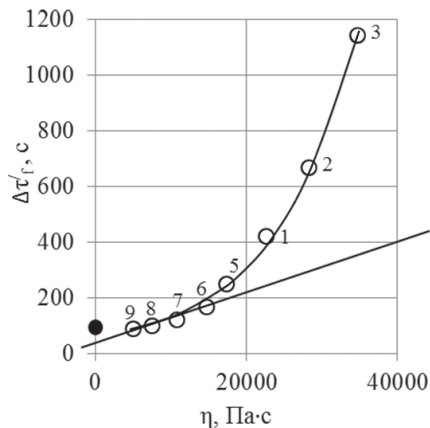


Рис. 7. Зависимость величины τ/f в уравнении (14) от вязкости (η) расплавов исследованных композиций при 210°C (числа у точек – номера композиций из табл. 1, выделенная черным точка соответствует значению $\Delta\tau'_e$ разложения ADC).

Коэффициент V_m сохранили без изменения. Подставив в уравнение (13) реальные значения коэффициента $A = 1/\Delta\tau'_e$, приведенные на рис. 6, и $\tau'_i = 240$ с (с уменьшением τ_i связано отклонение реальных значений при низких вязкостях от черной точки, полученной для ADC) получили расчетные штриховые кривые на рис. 8, которые при временах до 600 с неплохо описывают реальные кинетические зависимости $v = f(\tau)$.

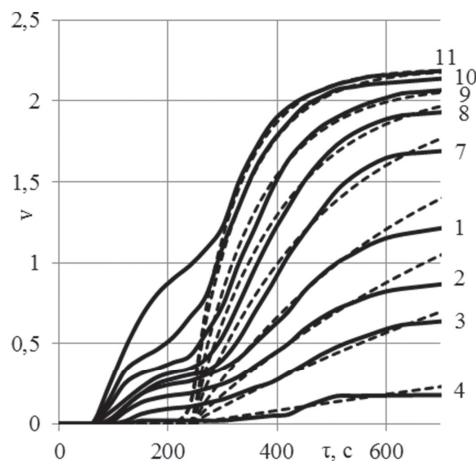


Рис. 8. Кинетические зависимости вспенивания при 210°C поливинилхлоридных композиций различного состава (числа у сплошных линий соответствуют номерам композиций в табл. 1, а штриховые линии соответствуют расчетным зависимостям).

При больших временах вспенивания (как указывалось выше – более 600 с) рост реальных значений v начинает отставать от расчетных (штриховые линии) в связи с нарастающей вязкости расплавов при превышении времени термостабильности ПВХ [5, 6].

Анализ зависимости $\Delta\tau_e = f(\eta)$ позволяет на рис. 7 выделить линейный участок при $\eta < 20000$ Па·с. Следует отметить, что такие вязкости характерны для поливинилхлоридных пластификатов и пластизолов, а также для большинства крупнотоннажных термопластов. При этом зависимость $v = f(\tau)$ может быть описана уравнением:

$$v = V_m \left(1 - \exp\left(-\frac{\tau - \tau'_i}{\Delta\tau'_e + \eta/b}\right) \right), \quad (16)$$

где τ'_i , $\Delta\tau'_e$ – характеристики разложения порофора, коэффициент $b = 120 \pm 2,5$ Па, $V_m = 2,25$, как и ранее, а τ'_i снижается до 240 ± 5 . Как указывалось выше, это уравнение описывает процесс вспенивания расплавов с вязкостью менее 20000 Па·с. Для наполненных композиций с большой вязкостью расплава, исходя из данных, представленных на рис. 7, можно использовать уравнение (16) со степенной зависимостью от вязкости η^n с n около 2.

Приведенные выше уравнения могут быть применены к беспрессовому методу вспенивания полимеров, при котором газ-выделение при разложении порофора приводит к «свободному» увеличению объема расплава при внешнем давлении $\sim 0,1$ МПа. Беспредельным методом вспенивают ПВХ-композиции на основе пластизолой при изготовлении линолеума, а также пенополиуретаны, пенополистирол, и другие полимерные пеноматериалы. При прессовом методе вспенивания термопластов, а также при одностадийной экструзии и литье процесс разложения порофора происходит при повышенном давлении (20–50 МПа), обеспечивающем полное растворение газов в расплаве полимеров. То есть процесс разложения порофора проходит при этом давлении без вспенивания, которое происходит только в момент сброса давления до атмосферного [13, 14].

В другом случае также можно использовать предлагаемые уравнения. Так, приняв в уравнении (16) равными 0 времена τ_i и τ_e , связанные с разложением порофора, можно написать уравнение для вспенивания расплавов газами:

$$v = V_m \left(1 - \exp\left(-\frac{b\tau}{\eta}\right) \right) \quad (17)$$

Важно отметить, что уравнение (17) аналогично процитированному в начале статьи уравнению (5).

Заключение

В результате исследования процессов разложения порофора (азодикарбонамида) и вспенивания с его использованием наполненных и пластифицированных поливинилхлоридных композиций разработаны математические модели, хорошо описывающие кинетику выделения газов при разложении азодикарбонамида и кинетику вызываемого этими газами вспенивания расплавов полимерных композиций с различной вязкостью расплава в диапазоне от 5000 до 70000 Па·с.

Исследование проводили в рамках выполнения Государственного задания Минобрнауки РФ. Шифр «Экстрим», код проекта № 496332017/54 от 01.02.2017/БЧ.

Литература

1. Klemppner D., Sendjarevic V. Polymeric Foams and Foam Technology, 2nd edn – Munich: Hanser Publishers. 2004.
2. Чухланов В.Ю., Панов Ю.Т., Синявин А.В., Ермолаева Е.В. Газонаполненные пластмассы. – Владимир: Изд-во ВГУ. 2008. 152 С.

3. Марков А.В., Гречищева Н.Ю., Мещеряков С.В., Есипов Ю.Л., Краснова О.Ю. Перспективы использования метилформиата в качестве вспенивающего агента при производстве пенополиуретана и других пенопластов // Пластические массы. 2014. № 5–6. С. 56–61.
4. Tahseen A.Saki, Markov A.V., Tokareva E.V., Vatskova E.Y. Study the influence of filling on foaming of rigid poly(vinyl chloride) composites // Vestnik MITHT. 2015. V.10. N.2. P.78–82.
5. Simonov-Emelianov I.D., Markov A.V., Prokopov N.I., Gritskova I.A., Munkin N.I., Heksel L. Effect of self-heating during processing on the thermal stability of rigid and plasticized PVC // J. Polimery. 2013. № 9. С. 703–705.
6. Марков А.В., Тахсин А.Саки, Токарева Е.В., Вацкова Е.Ю. Исследование процесса вспенивания наполненных поливинилхлоридных композиций, модифицированных диоктилфталатом // Пластические массы. 2015. № 9–10. С. 41–46.
7. Velickovic S.J., Stojkov D., Popovic W.G., Brankov K., Cvorkov L. The effects of plasticizers on the properties of poly(vinyl chloride) foams // J. Vinyl and Add. Tech. 2002. V. 8. N. 2. P. 159–165.
8. Марков А.В., Тахсин А.Саки. Влияние технологических добавок на вспенивание жестких поливинилхлоридных композиций // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. №3. С. 79–85
9. Reyes-Labarta J.A., Marcilla A.. Kinetic study of the decompositions involved in the thermal degradation of commercial azodicarbonamide // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V.107. N.1. P.339–346.
10. Zoller A., Marcilla A.. DSC study of foamable poly (vinyl chloride-co-vinyl acetate) plastisols of different commercial plasticizers // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 121. P. 3314–3321.
11. Sahin E., Mahlicli F.Y., Yetgin S., Balkoese D.. Preparation and Characterization of Flexible Poly(vinyl chloride) Foam Films // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 125. P.1448–1455.
12. Марков А.В., Тахсин А.Саки, Угличева А.Ю. Особенности вспенивания жестких ПВХ композиций азодикарбонамидом // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 6. С. 103–107.
13. Берлин А. А., Шутков Ф. А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров – М.: Наука, 1980. 504 С.
14. Симонов-Емельянов И.Д., Марков А.В. Вспенивание пластмасс: Основы технологии переработки пластмасс: уч. пособие для вузов / под ред. В.Н. Кулезнева // М.: Химия.– 2004. С. 225–242.
15. Exelby J.H., Puri R.R., Henshaw D.M. 20 Blowing Agent // AZO Presentation ICOD Associates. 1991. P. 26. http://www.icodassociates.com/docs/AZO_Presentation.pdf
16. Панов Ю.Т. Научные основы создания пенопластов второго поколения. Владимир: Изд. ВГУ. 2003. 176 С.
17. Марков А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И. и др. Исследование жестких ПВХ композиций с различными наполнителями // Пластические массы. 2012. №8. С. 46–49.
18. Марков А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И. и др. Исследование технологических свойств наполненных жестких ПВХ композиций // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. No 4. С. 101–106.
19. Han Ch.D. Rheology in Polymer Processing – New York: Academic Press. 1976. P. 367.

Исследование стойкости к гидроабразивному износу полимерных и стальных труб. Оценка основных параметров, влияющих на интенсивность износа гидротранспортных систем.

Research of resistance to water-jet wear of plastic and steel pipes. Assessment of the main parameters that affect the wear rate of hydraulic transport systems.

В.И. СКРЕБНЕВ¹, С.Л. СЕРЖАН², Е.В. КАЛУГИНА³

V.I. SKREBNEV¹, S.L. SERJAN², E.V. KALUGINA³

¹ МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова)

² Санкт-Петербургский Горный университет

³ Группа ПОЛИПЛАСТИК

¹ MIREA – Russian Technological University, Moscow (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies)

² Saint-Petersburg Mining University

³ POLYPLASTIC Group

vladimir.skrebnev@polyplastic.ru

Установлено, что применение определенных видов термопластичных эластомеров в качестве соэкструдированного покрытия внутренней поверхности полимерных трубных систем позволяет значительно увеличить время жизни трубопроводного гидротранспорта при воздействии гидросмесей, в частности, хвостов обогащения железных руд. Произведено сравнение стойкости к гидроабразивному износу с полиэтиленовых и стальных труб. Оценено влияние на интенсивность износа концентрации, дисперсности и скорости гидросмесей.

Ключевые слова: пульпа, гидротранспорт, пульпопроводы, износостойкость, эрозия труб, гидроабразивный износ, гидросмеси, хвосты обогащения

It has been found that the use of certain types of thermoplastic elastomers as a co-extruded coating of the inner surface of plastic pipe systems can significantly increase the lifetime of pipeline hydrotransport when exposed to hydraulic mixtures, in particular tailings of iron ore processing. The comparison of polyethylene and steel pipes resistance to water-jet wear is made. The influence of the concentration, dispersion, and speed of hydraulic mixtures on the wear rate is estimated.

Keywords: pulp, hydraulic transport, pulp pipelines, wear resistance, pipe erosion, water-jet wear, hydraulic mixtures, enrichment tails

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-40-44

Введение

Ввиду высокой экономической эффективности большое значение в мире сегодня придается развитию промышленных транспортных систем непрерывного действия. Широкое распространение для транспортировки минерального сырья и продуктов его переработки в химической промышленности, в частности, в горнодобывающем секторе, получил гидравлический трубопроводный транспорт. К основным аспектам, обуславливающим эффективность использования гидротранспортных систем, относятся трудоемкость работ при строительстве и эксплуатации, энергоемкость транспортировки гидросмесей и надежность трубопроводов. К одному из наиболее негативных факторов можно причислить простой производства по причине быстрого изнашивания транспортных трубопроводных систем взвесями абразивных минеральных частиц, что приводит к уменьшению производительности и увеличению стоимости эксплуатации.

Использование в условиях гидротранспорта хвостовой пульпы трубопроводов, изготовленных с применением специальных полимерных материалов, способно повысить стойкость к гидроабразивному износу и повысить долговечность гидротранспортных систем.

Целью данной работы является оценка работоспособности полимерных труб с внутренним слоем из термопластичного эластомера в сравнении с традиционно используемыми для обустройства пульпопроводов трубами со стальными и полиэтиленовыми внут-

ренними стенками в условиях интенсивного гидроабразивного износа гидросмесями хвостов обогащения железных руд.

Работа выполнена совместно с кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА и кафедрой транспортно-технологических процессов и машин Санкт-Петербургского Горного университета.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали образцы напорной многослойной трубы с наружным несущим слоем из композиции полиэтилена высокой плотности и внутренним слоем повышенной износостойкости из термопластичного вулканизата (ТРПВ), разработанного Научно-исследовательским институтом Группы ПОЛИПЛАСТИК; образцы трубы напорной однослойной из композиции полиэтилена высокой плотности с минимальной длительной прочностью MRS = 10 МПа (ПЭ 100), выпущенной в соответствии с требованиями ГОСТ 18599; образцы из трубы стальной Ст3сп электросварной прямошовной по ГОСТ 10704-91.

Исследуемые образцы были изготовлены в двух вариантах:

1. В виде секции трубопровода с внутренним диаметром 50 мм, длиной 200 мм и фланцевым соединением;
2. В виде вставки, монтируемой в специальную секцию трубопровода, с внутренним диаметром 25 мм и длиной 70 мм.

Испытания проводились на 6 образцах:

- образец №1 – секция трубопровода напорная многослойная;
- образец №2 – секция трубопровода напорная однослойная;
- образец №3 – секция трубопровода стальная;
- образец №4 – вставка напорная многослойная;
- образец №5 – вставка напорная однослойная;
- образец №6 – вставка стальная.

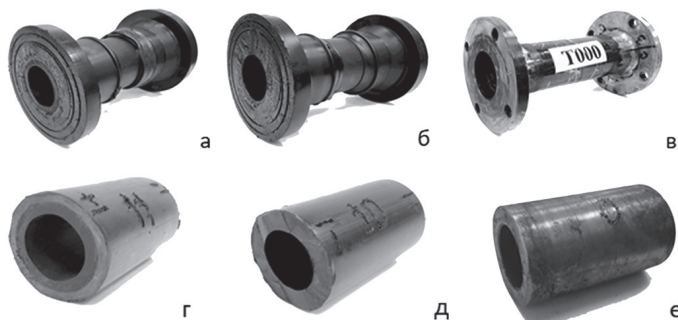


Рис. 1. Образцы для испытаний. а – образец №1, б – образец №2, в – образец №3, г – образец №4, д – образец №5, е – образец №6.

Испытания проводили на лабораторном стенде, разработанном в Санкт-Петербургском горном университете (рис. 2), который состоит из расходного бака 1, заполняемого исследуемой жидкостью, двух центробежных (песковых) насосов 2 типа П12,5/12,5СП, приводимых в движение асинхронными двигателями, системы трубопроводов и запорной арматуры (3, 6, 10) и измерительных приборов (4, 5, 7, 8, 9, 12). Исследуемая жидкость из расходного бака 1 подается в насосы 2 по всасывающему трубопроводу через шаровые краны 10 и далее по напорному трубопроводу, состоящему из секций трубопроводов, попадает обратно в бак. Наличие в системе двух насосов позволяет реализовать параллельную схему подключения.

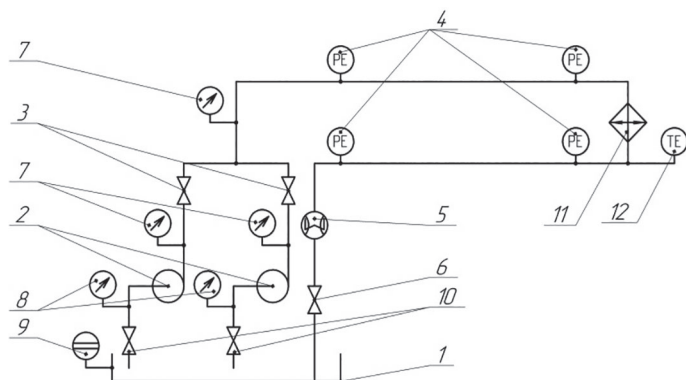


Рис. 2. Принципиальная гидравлическая схема лабораторного стенда. 1 – расходный бак; 2 – песковые насосы центробежного типа; 3, 6, 10 – шаровые краны; 4 – реле давления; 5 – расходомер; 7 – манометры с разделителями сред; 8 – вакуумметры с разделителями сред; 9 – указатель уровня; 11 – теплообменник; 12 – датчик температуры.

Испытуемые образцы № 4, 5 и 6 вставляли в подготовленную секцию трубопровода, которая вместе с образцами № 1, 2 и 3 монтировалась в систему трубопроводов посредством фланцевых соединений, образующих замкнутый гидравлический контур между насосом и расходным баком. В расходном баке подготавливалась гидросмесь из водопроводной воды и твердого абразивного материала. После запуска насоса гидросмесь, перемещаясь по системе трубопроводов, изнашивала внутреннюю поверхность образцов в ходе испытания. Величина гидроабразивного износа оценивалась

через потерю массы образцов [1, 2, 3, 4]. Для измерения массы образцов лабораторная установка останавливалась, производился демонтаж образцов и их просушка (искусственная и естественная).

Для получения гидросмеси в качестве абразивного материала были взяты отвальные хвосты обогащения железной руды двух видов с отличающимся средневзвешенным диаметром частиц:

- гидросмесь №1 – вода и хвосты обогащения со средневзвешенным диаметром частиц $d_{cp} = 0,07789$ мм;
- гидросмесь №2 – вода и хвосты обогащения со средневзвешенным диаметром частиц $d_{cp} = 0,491$ мм.

Лабораторные испытания проводились при следующих условиях:

- температура среды – до 40°C;
- давление в системе – до 0,125 МПа;
- скорость потока в образцах №1, 2 и 3 – до 3,5 м/с;
- скорость потока в образцах №4, 5 и 6 – до 8 м/с;
- массовая концентрация гидросмеси варьировалась в диапазоне 10–50%;
- время одного цикла испытания составляло от 50 до 300 часов.

Перед монтажом образцов в систему трубопроводов лабораторного стенда осуществлялось первичное взвешивание образцов с помощью высокоточных весов A&D DL-5000. Давление в системе трубопроводов лабораторного стенда измерялось с помощью реле давлений Wika PSD-4 (поз. 4, рис. 2), а расход и объем прокачанной гидросмеси – с помощью доплеровского расходомера PortoFlow D550 (поз. 5, рис. 2). После отключения насоса секции трубопровода демонтировались, затем проводилась промывка, очистка и естественная (при комнатной температуре 25°C в течение 24 часов) и/или искусственная (в печи при температуре 70–90°C в течение 20 часов) сушка образцов. Для изучения внутренней поверхности исследуемых образцов использовался световой микроскоп Leica DMILM. После сушки образцы взвешивались, и проводился запуск следующего цикла испытаний.

Лабораторные испытания проводили в несколько циклов, отличающихся временем наработки, массовой концентрацией гидросмеси, способом сушки образцов и видом используемой гидросмеси (табл. 1).

Общий объем прокачанной гидросмеси №1 для образцов №1 и №2 составил 4635 м³, для образцов №4 и №5 – 5704 м³, для образцов №3 и №6 – 6400 м³. Общий объем прокачанной гидросмеси №2 для всех образцов составил 840 м³.

Результаты и обсуждение

По завершении эксперимента с использованием гидросмеси №1 испытание образцов было продолжено на гидросмеси №2, характеризующейся большим размером частиц. По результатам проведенных испытаний построены графические зависимости массы исследуемых образцов от объема прокачанной пульпы (рис. 3, 4).

Представленные графические зависимости (рис. 3) демонстрируют, что образцы №3 и №6, выполненные из материала Сталь 3сп, на протяжении всего эксперимента теряют массу, причем зависимость потери массы от объема – линейная. Наиболее интенсивная потеря массы наблюдается у образца №6. При переходе на гидросмесь №2 для обоих образцов наблюдается увеличение интенсивности износа. Масса образцов №2 и №5 (рис. 3, 4), изготовленных из полиэтилена высокой плотности (ПЭ 100), линейно уменьшается в процессе эксперимента. При переходе на вторую гидросмесь интенсивность износа образца №5 также возрастает, а масса образца №2 остается практически неизменной. Для образцов №1 и №4 (рис. 3, 4) с внутренним слоем из термопластичного вулканизата наблюдается увеличение массы в процессе эксперимента, при этом для обоих образцов существует

Таблица 1. Этапы проведения лабораторных исследований.

№ цикла	Наработка, ч / Объем прокачанной гидросмеси, м ³	Гидросмесь	Массовая концентрация, %	Исследуемые образцы	Способ сушки
1	50/369	№1	10–25	№3, 6	Естественная
2	50/372	№1	30	№, 6	Естественная
3	100/1069	№1	38–42	№3, 4, 5, 6	Естественная
4	100/1279	№1	38–42	№1, 2, 3, 4, 5, 6	Естественная
5	300/3356	№1	40–50	№1, 2, 3, 4, 5, 6	Искусственная и естественная
6	100/840	№2	40–50	№1, 2, 3, 4, 5, 6	Искусственная и естественная

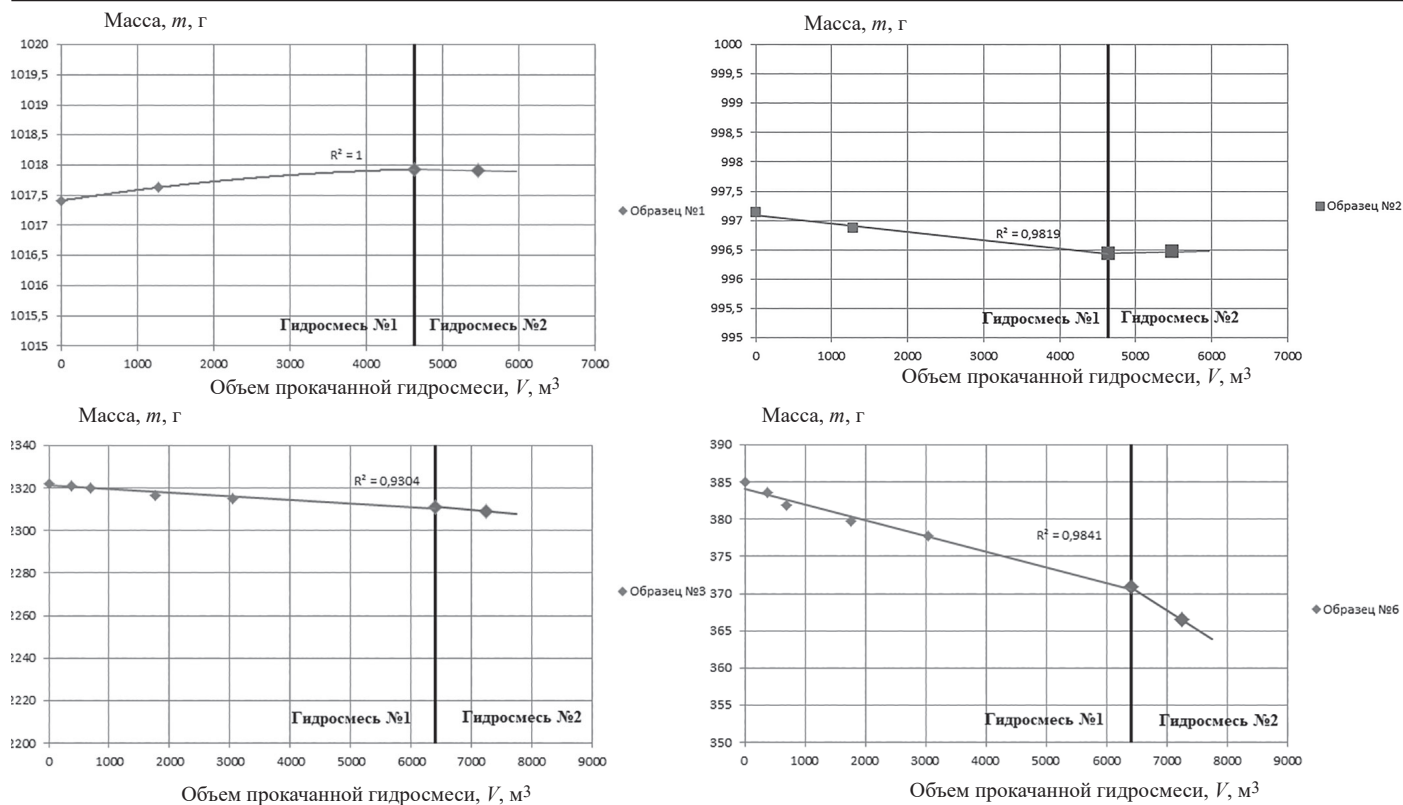


Рис. 3. Зависимость массы испытываемых образцов от объема прокачанной гидросмеси.

точка, в которой достигается максимальное значение массы (в рамках данного исследования эта точка совпадает с переходом на гидросмесь №2). При объеме прокачанной гидросмеси более 5000 м³ видимой потери массы не наблюдается, однако набор массы для обоих образцов останавливается.

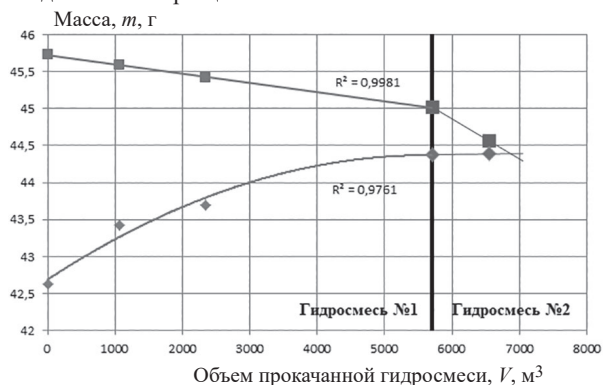


Рис. 4. Зависимость массы образцов №4 и №5 от объема прокачанной гидросмеси.

Абсолютное значение износа определяется взвешиванием образцов до и после проведения эксперимента [1, 2]:

$$\Delta m = m_1 - m_2, \quad (1)$$

где m_1 и m_2 – массы исследуемого образца до и после цикла испытания, г.

Зависимость абсолютного износа от объема перекачанной гидросмеси представлена на рис. 5. Поскольку плотность стали примерно в 8 раз больше плотностей полиэтилена и термопластичного вулканизата, абсолютный износ (рис. 5) представлен в объёмных потерях ($\Delta m/\rho$, см³).

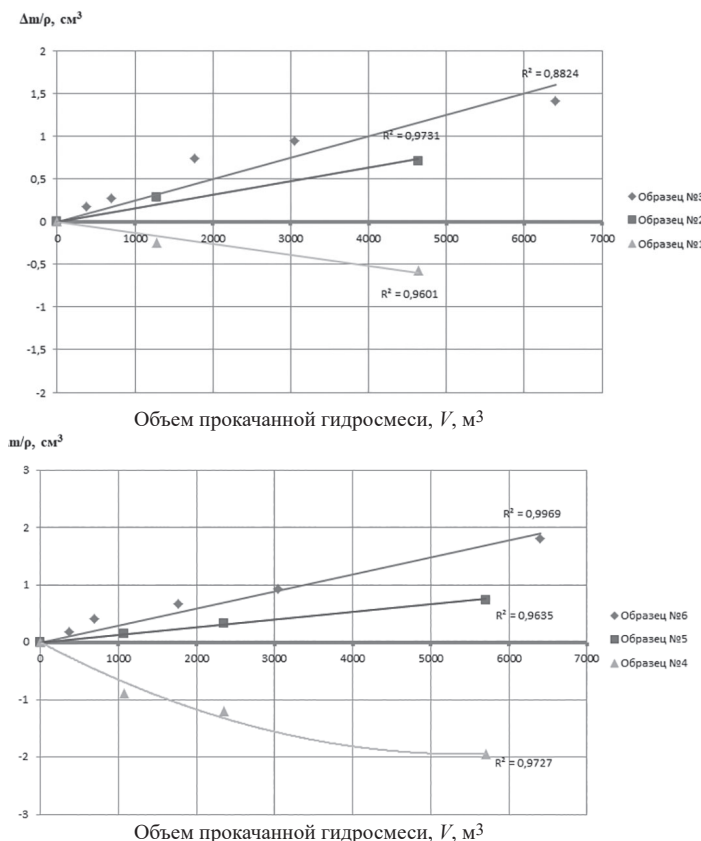


Рис. 5. Зависимость абсолютного износа образцов от объема прокачанной гидросмеси №1.

Таблица 2. Результаты расчета удельного гидроабразивного износа.

Образец	Объем прокачанной гидросмеси №1 V_1 , м³	Объем прокачанной гидросмеси №2 V_2 , м³	Плотность образца ρ , г/см³	Удельный гидроабразивный износ I_1 , см³/м³	Удельный гидроабразивный износ I_2 , см³/м³
№1	4635	840	0,900	–	–
№2	4635	840	0,959	$0,15 \cdot 10^{-3}$	–
№3	6400	840	7,85	$0,22 \cdot 10^{-3}$	$0,32 \cdot 10^{-3}$
№4	5704	840	0,900	–	–
№5	5704	840	0,959	$0,13 \cdot 10^{-3}$	$0,57 \cdot 10^{-3}$
№6	6400	840	7,85	$0,28 \cdot 10^{-3}$	$0,66 \cdot 10^{-3}$

Абсолютное значение износа может быть представлено в объемной величине с учетом объема перекачанной гидросмеси и плотности ρ исследуемых образцов. Тогда удельный износ, выраженный в $\text{см}^3/\text{м}^3$, может быть определен по формуле:

$$I = \Delta m / \rho V, \quad (2)$$

где Δm – убыль массы исследуемого образца (абсолютный износ), г; ρ – плотность материала исследуемого образца, $\text{г}/\text{см}^3$; V – суммарный объем гидросмеси, прошедший через испытываемый образец, м^3 .

Результаты расчета удельного гидроабразивного износа испытываемых образцов при транспортировании гидросмесей №1 и №2 представлены в таблице 2.

Наибольшая величина удельного гидроабразивного износа наблюдается у стальных труб, в частности, у образца №6 – $0,28 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{м}^3$ при работе на гидросмеси №1 и $0,66 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{м}^3$ при работе на гидросмеси №2. Для образцов №1 и №4 с внутренним слоем из термоэластопласта удельный гидроабразивный износ не был определен, так как фактически представленные образцы имели отрицательную убыль массы, т.е. увеличивали свою массу на протяжении всего отведенного для эксперимента временного интервала. В работе [5] было установлено, что под ударным воздействием металлических шариков у хрупких полимеров, таких как полистирол, массовые потери можно было наблюдать с самого начала эксперимента, а отделение фрагментов материала у более пластичных полимеров начиналось только спустя определенный промежуток времени, при этом наблюдалось увеличение массы образцов вследствие внедрения эрозионных частиц. Однако по прошествии инкубационного периода масса образцов начинала линейно уменьшаться. В рамках настоящего исследования также был установлен факт внедрения частиц твердой фракции гидросмеси в материал внутреннего слоя образцов №1 и №4 (рис. 6, 7), а отсутствие весового износа в течение длительного времени объясняется наличием продолжительного инкубационного периода процесса разрушения, который обычно характерен для высокостойких при работе в контактно-динамическом режиме нагружения марок резин и резиноподобных материалов, таких как определенные виды термоэластопластов [3].

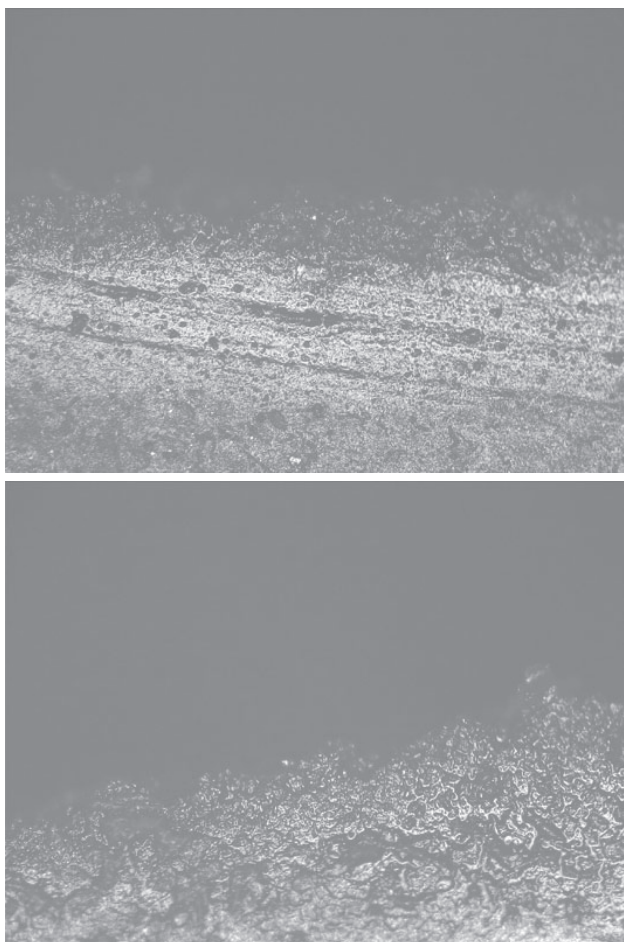


Рис. 6. Внутренняя поверхность образцов №1 и №4 до взаимодействия с гидросмесью (увеличение в 200 раз).

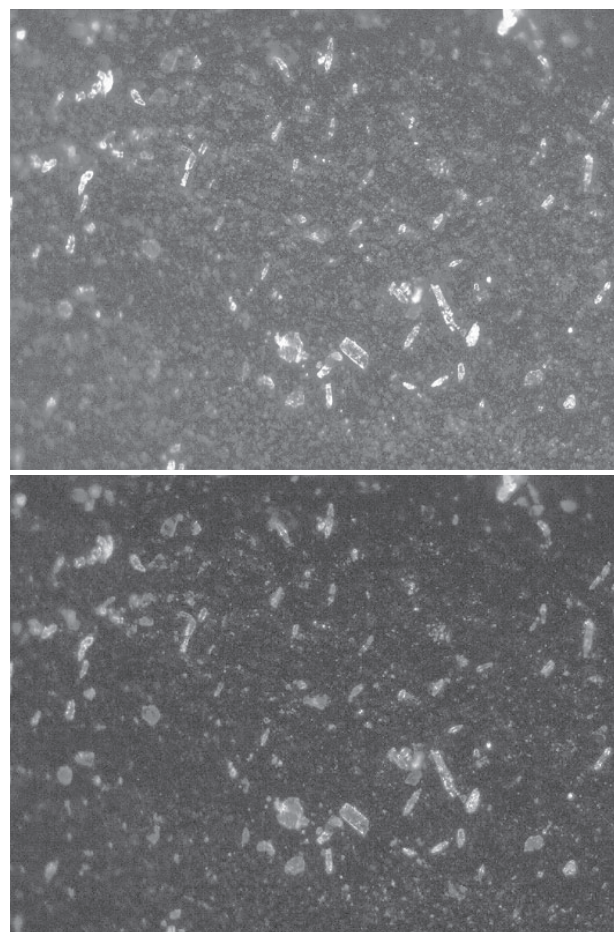


Рис. 7. Внутренняя поверхность образцов №1 и №4 после взаимодействия с гидросмесью (увеличение в 100 раз).

В общем виде на гидроабразивный износ оборудования трубопроводного транспорта, в том числе пульпопроводов, влияют следующие факторы [1, 2, 3, 6, 7]: минералогический и гранулометрический состав транспортируемого материала, скорость прохождения частиц, угол воздействия частиц на поверхность, форма частиц, концентрация гидросмеси, время воздействия частиц, свойства изнашиваемого материала.

По результатам ряда исследований доказано, что работа, вызывающая износ от воздействия частиц твердого материала, пропорциональна кинетической энергии частиц [3, 8], причем авторы [3] отмечают, что если величина износа пропорциональна количеству поглощенной энергии, то жизненный цикл стали должен быть выше, чем у резины, но на практике, как правило, наблюдается обратная картина. В связи с чем в [3] сообщается о необходимости учитывать деформированный объем, для чего предлагается использовать удельную характеристику – плотность поглощенной энергии:

$$e_n = \chi W_k / V_d \quad (3)$$

где e_n – плотность поглощенной энергии, W_k – кинетическая энергия частиц, V_d – деформированный объем, χ – коэффициент механических потерь.

В работе [9] представлено следующее обобщенное уравнение, отражающее физическую сущность процесса износа:

$$I = c \cdot k \cdot E_{кин} \cdot t, \quad (4)$$

где I – износ (количество разрушенного материала); c – коэффициент, учитывающий свойства материала детали и свойства твердых частиц; k – коэффициент пропорциональности, указывающий долю кинетической энергии, истраченную на разрушение; $E_{кин}$ – кинетическая энергия твердых частиц, t – время воздействия частиц.

При прочих равных условиях кинетическая энергия твердых частиц определяется их скоростью в потоке гидросмеси, что позволяет говорить о зависимости износа от скорости потока гидросмеси. Так, в работе [1] представлена следующая функциональная зависимость интенсивности износа от скорости:

$$I \sim s \cdot u^n, \quad (5)$$

где s – концентрация гидросмеси; u – скорость потока; n – показатель степени.

Показатель степени n для прямых труб по данным [1] равняется 3, по данным [8] – находится в пределах 2,5–3. В работе [3] интенсивность изнашивания резиновых материалов предлагается определять по эмпирической формуле $I = a \cdot u^{2,3}$, где a – коэффициент пропорциональности. С другой стороны, количество твердых частиц, соприкасающихся с изнашиваемой поверхностью, увеличивается пропорционально с первой степени расхода или скорости гидросмеси [7].

Результаты представленных экспериментальных исследований подтверждают зависимость интенсивности износа от скорости потока гидросмеси для стальных образцов. Так для образца №6 удельный износ составляет $0,28 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{м}^3$ (диаметр вставки – 25 мм), а для образца №3 – $0,22 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{м}^3$ (диаметр образца – 50 мм). Интенсивность износа для образца, имеющего меньший диаметр, в 1,3 раза выше при скорости потока, большей в 4 раза. На второй гидросмеси для образца №6 также наблюдается более высокий уровень износа.

В работе [7] предлагается следующая эмпирическая формула, связывающая скорость изнашивания с концентрацией твердых частиц в гидросмеси:

$$I = k \cdot c^m, \quad (6)$$

где k – коэффициент, зависящий от материала; c – концентрация абразивных частиц в гидросмеси.

Результаты исследований [10, 11] показывают, что с увеличением концентрации износ возрастает линейно, т.е. показатель степени $m = 1$. Однако стоит отметить, что износ прямо пропорционален концентрации при значениях c только в диапазоне от 0 до 0,25% [1], а дальнейшее увеличение концентрации сказывается на износе значительно меньше. В работе [7] для образцов, изготовленных из различных марок чугунов и сталей (в т.ч. Ст3), рост интенсивности износа от концентрации по линейному закону наблюдается до концентраций 4–6%, а при значениях более 10–12% концентрация не оказывает влияния на износ. Среди возможных причин замедления скорости изнашивания при определенных значениях концентраций рассматриваются такие, как увеличение частоты соударений частиц друг с другом и экранирующий эффект по причине осаждения абразивного материала в трубопроводе [3, 12].

В наших исследованиях минимальная концентрация гидросмеси составляла 10%, а максимальная – 50%, и по полученным зависимостям массы от объема (рис. 3, 4) видно, что характер кривой, описывающей потерю массы, не менялся при разной концентрации, что подтверждает теорию.

Результаты исследований, представленные в работе [3], показывают влияние дисперсности на износ: интенсивность изнашивания возрастает с уменьшением дисперсности – увеличением содержания крупных частиц. На графических зависимостях (рис. 3 и 4), полученных согласно данным настоящего исследования, видно, что при переходе от гидросмеси №1 (средневзвешенный диаметр частиц $d_{cp} = 0,07789 \text{ мм}$) на гидросмесь №2, имеющую средневзвешенный диаметр абразивных частиц $d_{cp} = 0,491 \text{ мм}$, наблюдается увеличение потери массы образцами. Так, для образца №3, изготовленного из Ст3сп, интенсивность износа возрастает с $0,22 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{м}^3$ до $0,32 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{м}^3$, а для образца №6 – с $0,28 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{м}^3$ до $0,66 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{м}^3$. Для образца №5, изготовленного из композиции полиэтилена высокой плотности интенсивность возрастает с $0,13 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{м}^3$ до $0,57 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{м}^3$. В литературе отмечается, что при достижении определенных значений размера абразивных частиц может наблюдаться и снижение интенсивности износа [3, 12, 13, 14].

Заключение

После прокачивания гидросмеси объемом более 5700 м³ и общей наработки более 600 часов образцы многослойной напорной трубы с TPV-покрытием продемонстрировали высокую стойкость к гидроабразивному износу. Сравнительный анализ интенсивности изнашивания показал, что в условиях потока гидросмесей хвостов обогащения железных руд стойкость к гидроабразивному износу напор-

ной полимерной трубы с внутренним слоем из термопластичного вулканизата значительно превышает износостойкость напорной трубы из полиэтилена высокой плотности (ПЭ 100) и трубы из стали Ст3сп, причем полиэтилен высокой плотности и сталь 3 характеризуются близкими значениями объемных потерь. Результаты исследований показали, что специально разработанная экструзионная марка TPV для работы в условиях ударно-динамического нагружения является одним из ближайших аналогов резины, что подтверждается наличием достаточно продолжительного инкубационного периода процесса разрушения. В рамках настоящего исследования также была проведена оценка основных параметров, влияющих на скорость изнашивания. Отделение фрагментов материала для стальных и полиэтиленовых образцов можно было наблюдать с самого начала эксперимента. Длительный инкубационный период разработанного TPV обуславливает долговечность труб, изготовленных с применением данного материала, но для установления фактических значений степени износа в текущих условиях эксперимента требуется воздействие использованных в данной работе гидросмесей в течение значительно более длительного времени, выходящего за рамки инкубационного периода.

Литература

- Смолдырев А.Е. Трубопроводный транспорт. Изд. 3, перераб. и доп. – М.: Недра, 1980. – 293 с.
- Долганов А.В., Тимухин С.А. Гидроабразивный износ насосов рудничного водоотлива: научная монография. – М.: Издательский дом Академии Естествознания, 2016. – 180 с.
- Пенкин Н.С., Копченков В.Г. и др. Гуммированные детали машин. Изд. 2, перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 2013. – 245 с.
- Долганов А.В. Влияние гидроабразивного износа элементов проточной части на эксплуатационные качества центробежных насосов медно-колчеданных рудников // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2015. – №8. – С. 181–186.
- Klaus Frisdrich. Erosive wear of polymers surfaces by steel ball blasting // Journal of Materials Science. – 1986. – V. 21 (9). – P. 3317–3332.
- Волгина Л.В., Медзвелья М.Л., Чемерис О.Г. Влияние мелкодисперсных включений на расчет критической скорости двухфазного потока // Вестник МГСУ. – 2014. – №11. – С. 145–153.
- Борохович А.И. и др. Некоторые вопросы износа, расчета и конструирования углесосно-насосного оборудования. – Новокузнецк, 1968. – 148 с.
- Тимербулатов М.Г. Роторная установка для испытания металлов на гидроабразивный износ // Заводская лаборатория. – 1964. – Т. XXX. – №1. – С.95.
- Кашеев В.Н. Абразивное зерно и абразивное разрушение поверхности твердого тела. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. Наук. Томский государственный университет им. В.В. Куйбышева, 1953 г.
- Козырев С.П. Гидроабразивный износ металлов при кавитации. – М.: Машиностроение, 1964. – 139 с.
- Смолдырев А.Е., Архипова Л.А. Гидравлический напорный транспорт угля с высокими концентрациями // Уголь. – 1963. – №2.
- Barkoula N.-M., Karger-Kocsis J. Review. Processes and influencing parameters of solid particle erosion of polymers and their composites// Journal of materials science. – 2002. – № 37. – P. 3807–3820.
- Zhang S.W., Wang Deguo, Yin Weihua. Investigation of abrasive erosion of polymers // Journal of materials science. – 1995. – №30. – P. 4561–4566.
- Кашеев, В.Н. Износ при наличии абразива / В.Н. Кашеев, Г.Я. Ямпольский // Трение, изнашивание и смазка: Справочник: в 2-х т. / ред. И.В. Крагельский, В.В. Алисина. – М.: Машиностроение, 1978. – 2 т. – С. 323–337.

120 лет МИТХТ имени М.В. Ломоносова

МИТХТ им. М. В. Ломоносова – один из ведущих химико-технологических вузов России – основан в 1900 году.

В 2015 году МИТХТ им. М.В. Ломоносова органично вошел в состав МИРЭА – Российский технологический университет.

Традиционно коллектив МИТХТ имени М.В. Ломоносова отмечает свой день рождения в ноябре – месяце, на который приходится даты рождения по старому и новому стилю великого русского ученого Михаила Васильевича Ломоносова.

120-летняя история МИТХТ берет свое начало 1 июля 1900 г., когда в Москве по высочайшему повелению были учреждены Высшие женские курсы (МВЖК) университетского типа, готовившие женщин для преподавательской, научной и практической работы.

В 1918 г. МВЖК были преобразованы во 2-ой Московский Государственный университет, химико-фармацевтический факультет которого начал готовить специалистов-химиков.

В 1930 году из второго МГУ были образованы три самостоятельных вуза, преемником химико-фармацевтического факультета стал химико-технологический институт, получивший в 1931 г. название Московский институт тонкой химической технологии (МИТХТ).

Перед институтом ставилась задача подготовки специалистов для отраслей промышленности, отличающихся особой сложностью технологических процессов, в современной терминологии – наукоемких технологий. В МИТХТ впервые в стране была начата подготовка инженеров химиков-технологов для производства тонких неорганических продуктов, тонких органических и лекарственных препаратов, искусственного жидкого топлива и элементоорганических соединений. В институте создавались новые кафедры, которые вели подготовку специалистов по приоритетным направлениям науки и техники. В мае 1940 г. за научные достижения и подготовку высококлассных специалистов институту было присвоено имя М.В. Ломоносова – МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

Во время Великой отечественной войны институт продолжал готовить специалистов для оборонной промышленности. Ряд подразделений МИТХТ были эвакуированы в г. Березняки. Преподаватели, ученые и работники МИТХТ в суровые годы войны внесли достойный вклад в достижение Победы. За научные разработки для оборонной промышленности они были награждены семью Сталинскими премиями.

В 1971 году за заслуги в деле подготовки высококвалифицированных кадров коллектив МИТХТ им. М.В. Ломоносова был награжден орденом Трудового Красного Знамени.

По итогам государственных аттестаций МИТХТ в 1993 г. получил статус академии, а в 2011 году – университета – Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (МИТХТ им. М.В. Ломоносова). В ноябре 2015 года МИТХТ вошел в состав Московского, ныне Российского технологического университета МИРЭА – Российский технологический университет.

МИТХТ и сегодня сохраняет и развивает лучшие университетские традиции: фундаментальность химико-технологического образования, единство учебного и научного процессов, сочетание высокого теоретического уровня подготовки с углубленной инженерно-технологической и практической подготовкой, а также демократизм общения, взаимопонимание, объединение в коллектив единомышленников.

Гордостью МИТХТ и его интеллектуальным потенциалом является высокопрофессиональный коллектив преподавателей, ученых и сотрудников. Коллектив института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова сегодня насчитывает около 3500 студентов, аспирантов, слушателей, 627 работников, в том числе 442 преподавателя и 50 научных сотрудников. В институте преподают известные в России и за рубежом академики, члены-корреспонденты, профессора, ведущие доктора и кандидаты наук. Среди преподавателей до 80% имеют ученые степени и звания, в том числе 25% – доктора наук и профессора.

Сегодня преподавательский состав института заметно помолодел. Этому способствуют специальные программы поддержки молодых докторантов, аспирантов и студентов, которые по целевым программам готовятся к преподавательской деятельности в Университете и МИТХТ. Подрастает достойная смена!

МИТХТ многие годы являлся лидером среди вузов Российской Федерации в области разработки передовых образовательных технологий и многоуровневой подготовки кадров. Одним из первых в стране в 1997 году МИТХТ перешел на подготовку кадров по многоуровневой системе: бакалавр-магистр (специалист). За 23 года МИТХТ выпустил более 5 тысяч магистров. За вклад в разработку многоуровневой системы образования трем авторским коллективам МИТХТ им. М.В. Ломоносова были присуждены премии Правительства РФ в области образования (2005, 2007 и 2009 гг.).

Для подготовки элитных кадров в МИТХТ был создан исследовательский университет, объединяющий магистратуру, высшую инженерную школу, аспирантуру, докторантуру и 16 научно-образовательных центров с институтами РАН, ГИЦ, промышленными компаниями.

Преподаватели и учёные МИТХТ вносят весомый вклад в интеллектуальную копилку страны. Ими за последние годы издано более 350 учебников и монографий, которые стали основополагающими для подготовки специалистов в области химии и химической технологии. Учебники по процессам и аппаратам химической технологии (авторский коллектив под руководством проф. В.Г. Айнштейна), по аналитической химии (авторский коллектив под руководством проф. А.А. Ищенко), отмечены премиями Правительства РФ в области образования.

Инновационные технологии и фундаментальность образования в сочетании с углубленной инженерной и практической подготовкой позволяет готовить молодых специалистов, которые всегда востребованы для работы в различных отраслях промышленности с высоким уровнем наукоемких технологий. Свыше 80% выпускников работают по выбранной специальности.

МИТХТ им. М.В. Ломоносова развивается как учебно-научный комплекс. В институте создана эксклюзивная система подготовки кадров, включающая и объединяющая ведущих преподавателей, ученых, бакалавров, магистров и аспирантов в единую научно-исследовательскую цепочку по выполнению проектов, грантов в приоритетных направлениях химии, химической технологии и во многих смежных областях.

Особое внимание на протяжении многих лет МИТХТ уделяет процессам интеграции на различных уровнях взаимодействия со стратегическими партнерами: профильные институты РАН, Российские научные центры, отраслевые НИИ, ведущие концерны и корпорации, научно-производственные объединения, заводы, фирмы и т.д.

Необходимость интеграции образовательной, научной и производственной деятельности в единый процесс была сформулирована нашими выдающимися предшественниками, создателями научных и научно-педагогических школ. В разное время в МИТХТ работала плеяда выдающихся учёных и педагогов, получивших мировую известность: В.И. Вернадский, Н.Д. Зелинский, А.Н. Несмеянов, С.С. Намёткин, Г.Г. Уразов, С.С. Медведев, И.П. Алимарин, И.Н. Назаров, Я.К. Сыркин, К.А. Андрианов, И.Л. Кнунянц, И.В. Тананаев, Н.П. Федоренко, Н.Н. Некрасов, В.И. Гольдманский, К.А. Большаков, А.Н. Башкиров, О.Н. Цубербиллер, Н.А. Преображенский и др.

Научно-исследовательская работа всегда остается, наряду с образованием, одним из важнейших направлений деятельности МИТХТ. Тематика научных работ соответствует приоритетным направлениям развития науки, техники и технологий. Это в первую очередь – биокаталитические, биосинтетические и биосенсорные технологии, геномные и постгеномные технологии создания лекарственных средств, биотехнология, нанотехнологии и

наноматериалы, новые функциональные полимеры и композиционные материалы, энергоэффективные технологии разделения многокомпонентных реакционных смесей, технологии создания мембран и каталитических систем, технологии новых и возобновляемых источников энергии, технологии обработки, хранения, передачи и защиты информации.

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова обеспечивает подготовку специалистов высшей квалификации – кандидатов и докторов наук по 25 специальностям через докторантуру и аспирантуру. На базе МИТХТ работают 8 диссертационных советов по разным направлениям химико-технологической науки. Многие годы МИТХТ издает на английском и русском языках собственный научный журнал «Тонкие химические технологии» («Вестник МИТХТ»), включенный в перечень журналов, рекомендованных ВАК.

МИТХТ им. М.В. Ломоносова располагает современной материально-технической базой, обеспечивающей инновационное развитие учебного процесса и научных исследований на высоком конкурентном уровне.

Большое внимание МИТХТ уделяет привлечению и образованию школьников. В 2019 году в МИТХТ открыт технопарк «Альтаир», оснащенный по последнему слову науки и техники, работа которого нацелена на формирование мотивированного контингента школьников-абитуриентов.

Сегодня многое сделано для воссоздания исторического облика уникальных аудиторий А-61 и А-63 на Малой Пироговской. В кампусе на пр. Вернадского, 86 осуществлен ремонт и оформление поточных аудиторий, кафедр и студенческих химических лабораторий, обновлен приборный парк, оборудованы новые компьютерные классы и помещения для проектного моделирования. Создаются новые специализированные научные лаборатории и учебно-научные центры, оснащенные современным оборудованием, как, например,

«Центр аддитивных полимерных технологий» и др.

В составе МИРЭА – Российский технологический университет МИТХТ имени М.В. Ломоносова остается верным своей истории и продолжает развивать истинно университетские традиции. Так в корпусе на Малой Пироговской д.1 в 2018 году была открыта мемориальная доска в честь 110-летия ввода в действие физико-химического корпуса МВЖК, построенного по проекту А.А. Эйхенвальда.

Институт тонких химических технологий – живой и подвижный организм. Большое количество студентов МИТХТ участвует в работе творческих коллективов, спортивных секций, органов студенческого самоуправления, студенческих строительных отрядов. Последние годы визитной карточкой вуза стал камерный хор, представлявший МИТХТ на многих фестивалях, хоровых олимпиадах в нашей стране и за рубежом.

В составе МИРЭА – Российский технологический университет МИТХТ имени М.В. Ломоносова остается верным своей истории и продолжает развивать истинно университетские традиции.

МИТХТ им. М.В. Ломоносова всегда нацелен на будущее, выполняя свою научно-образовательную и воспитательную миссию, что способствует становлению успешной профессиональной карьеры выпускников и направлено на дальнейшее развитие и процветание России.

Девизом МИТХТ на все времена остается –

«К истинной пользе и славе Отечества!» (М. В. Ломоносов).

Профессор А.К. Фролова

Профессор Н.И. Прокопов

Профессор И.Д. Симонов-Емельянов

Профессор М.А. Маслов

К истории возникновения кафедры «Технология переработки пластмасс» в МХТИ им. Д.И. Менделеева

On the history of the Department of Plastic Processing Technology at the Moscow Institute of chemical technology after D. I. Mendeleev

М.Л. КЕРБЕР

M.L. KERBER

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

kerber.k@yandex.ru

Приводится краткая историческая справка образования кафедры технологии переработки пластмасс в Московском химико-технологическом институте имени Д.И. Менделеева.

Ключевые слова: химическая промышленность, послевоенные годы, пленум, специальность, переработка пластмасс

A brief historical summary of the formation of the Department of plastic processing technology at the Moscow Mendeleev Institute of chemical technology is given.

Keywords: chemical industry, post-war years, Plenum, specialty, plastics processing

Вторая мировая война тяжелым грузом легла на нашу страну. Эвакуация предприятий на восток, милитаризация всех отраслей промышленности подорвали экономическую мощь страны. Из-за исторически сложившихся особенностей развития значительная часть предприятий химической промышленности сформировалась на юго-западе страны с опорой на угледобывающий Донбасс. Поэтому в послевоенный период отставание химической промышленности оказалось очень заметным, особенно на фоне бурного развития химии в Германии, США и Англии. В результате некоторые новые направления практически отсутствовали: в первую очередь, пластмассы, синтетические волокна, новые каучуки и резины. Это было особенно заметно на фоне достижений автомобильной и военной техники (самолеты, корабли), захваченных в виде трофеев или полученных по ленд-лизу. В качестве репараций из Германии был вывезен ряд заводов химического профиля, которые были смонтированы на базе заводов в Москве, Ленинграде, Владимире, Ангарске и других городах, но это не решало проблемы в целом.

В первые послевоенные годы все усилия были направлены на восстановление городов, сельского хозяйства, налаживание нормальной жизни многострадального народа; химическая промышленность не попадала в разряд приоритетных.

Однако отставание было столь разительным, что в 1958 г. был назначен специальный пленум ЦК КПСС, посвященный вопросам химизации народного хозяйства. К подготовке материалов были привлечены ведущие химики АН СССР (академики Н.Н. Семенов, Б.А. Долгопосок, В.В. Коршак, Н.М. Жаворонков и многие другие), а также руководители ведущих отраслевых институтов Минхимпрома. В их числе был и М.С. Акутин – директор одного из двух отраслевых институтов промышленности пластмасс.

В ходе подготовки материалов к пленуму обсуждались планируемые к строительству новые заводы, ожидаемые объемы производства, логистика их снабжения сырьем и энергией – весь комплекс возникающих проблем. Среди прочих вставал и вопрос о переработке планируемых многотоннажных объемов полимерных материалов. Было намечено строительство ряда больших специализированных заводов, которое в дальнейшем было успешно осуществлено. Такие заводы появились в Сызрани, Вильнюсе, Сафонове и других городах.

Однако уже сразу было ясно, что заводы не могут работать без специалистов по переработке самого разного профиля и квалификации: мастеров, механиков, технологов, инженеров. К этому времени подготовка инженерно-технического персонала в стране отсутствовала, и, естественно, следовало предусмотреть их подготовку в соответствующих вузах и техникумах. Необходимые предложения были включены в один из многочисленных итоговых документов.

Поскольку ближе всех к производству пластмасс был М.С. Акутин, то ему и предложили организовать такую специальность.

(Дальнейший рассказ базируется на воспоминаниях Модеста Сергеевича Акутина, которыми он поделился во время совместных поездок в командировки).

Первоначально вопрос встал об организации соответствующей кафедры в МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Модест Сергеевич не мог вспомнить, кто предложил этот вуз, но близкая по профилю полимерная кафедра там была. Вопрос был согласован с руководством института, и Модесту Сергеевичу было предложено организовать и возглавить кафедру.

Однако "сарафанное радио" быстро донесло эту весть до профессора И.П. Лосева, который заведовал одной из кафедр полимерного профиля в МХТИ им. Д.И. Менделеева. Профессор И.П. Лосев хорошо знал Модеста Сергеевича и пригласил его к себе, напомнив Модесту Сергеевичу, что он – «менделеевец», выпускник первой в России кафедры пластмасс профессора Г.С. Петрова, и, конечно, первая кафедра переработки пластмасс должна быть организована тоже в МХТИ им. Д.И. Менделеева. Видимо, ему удалось разбудить патриотическую жилку у Модеста Сергеевича. И таким образом после разговора с ректором Н.М. Жаворонковым было решено организовать такую кафедру в МХТИ им. Д.И. Менделеева. Однако Модест Сергеевич оказался при этом в затруднительном положении, так как он уже дал согласие работать в МИТХТ. В конечном итоге он уговорил Г.В. Сагалаева, начальника отдела оборудования в НИИПМ, согласиться на работу в МИТХТ.

В соответствии с приказом МО СССР №800 от 30.06.1959 и приказом ректора МХТИ от 04.09.1959 с 1 сентября 1960 года первая группа студентов начала подготовку по новой программе – на базе знаний по химии полимеров и технологии пластмасс, полученных на 4 курсе кафедры технологии пластмасс. Студенты начали получать важнейшие сведения по новой специальности – переработке пластических масс. К числу новых дисциплин относились физико-химия полимеров, технология и оборудование процессов переработки, конструирование изделий из пластмасс. Весной 1961 года состоялся первый выпуск инженеров-специалистов по переработке пластмасс.

Почти одновременно была организована подготовка инженеров-механиков по переработке пластмасс на базе Московского института химического машиностроения, где новой кафедрой заведовал профессор А.Н. Левин.

В дальнейшем был открыт ряд родственных кафедр в городах страны: Риге, Киеве, Владимире, Тамбове и других. Так началась и поныне продолжается история отрасли переработки пластмасс.

Устремленные в будущее (к 60-летию кафедры технологии переработки пластмасс)**Looking to the future (to the 60th anniversary
of the Department for plastic processing technology)***Ю.М. БУДНИЦКИЙ, М.Л. КЕРБЕР, Т.П. КРАВЧЕНКО, В.С. ОСИПЧИК, И.Ю. ГОРБУНОВА**YU.M. BUDNITSKY, M.L. KERBER, T.P. KRAVCHENKO, V.S. OSIPCHIK, I.YU. GORBUNOVA*

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

Giy161@yandex.ru

Кафедра переработки пластмасс в Московском химико-технологическом институте им. Д.И. Менделеева была организована по приказу Министерства образования в 1960 году. В 2020 году кафедра технологии переработки пластмасс РХТУ имени Д.И. Менделеева отмечает 60 лет со дня своего основания. Представлен краткий обзор истории становления кафедры.

Ключевые слова: кафедра, полимеры, студенты, преподаватели, новые направления, развитие

The Department for plastics processing was established by order of the Ministry of education in 1960 at the Mendeleev Moscow Institute of chemical technology. In 2020, the Department of plastics processing technology of the Mendeleev Russian state technical University celebrates 60 years since its foundation. A brief overview of the history of the Department's formation is presented.

Keywords: department, polymers, students, teachers, new directions, development

В 2020 году кафедра технологии переработки пластмасс факультета нефтегазохимии и полимерных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева отмечает 60 лет со дня своего основания.

Бурное развитие полимерной науки в нашей стране началось еще в конце 50-х годов XX века после исторических решений, принятых на государственном уровне.

«Химизация» народного хозяйства, как это было принято называть, обеспечила крупные капитальные вложения в отрасли, производящие химические продукты, в том числе – полимерные материалы. Выпуск полимеров резко возрос, и возникла острая необходимость в подготовке специалистов по переработке полимеров и применению полученных изделий.

Менделеевка всегда находилась и продолжает оставаться на переднем крае образования и гордится тем, что стоит у истоков создания многих новых специальностей.

Был издан приказ Минвуза СССР № 800 от 30 июня 1959 г. по организации в МХТИ им. Д.И. Менделеева кафедры технологии переработки и применения полимеров на специальности «Технология пластических масс».

Приказ МХТИ им. Д.И. Менделеева №1286 от 4 сентября 1960 года звучал так: «На основании приказа Министерства высшего образования СССР №800 от 30 июня 1959 года в институте приступила к работе специальная кафедра «Технология переработки и применения пластмасс», назначить заведующим кафедрой с 1 сентября 1960 года тов. Акутина Модеста Сергеевича».



**Модест Сергеевич
Акутин**

В ту пору Модест Сергеевич Акутин (лауреат Государственной премии СССР) был директором ведущего в стране Научно-исследовательского института пластических масс им. Г.С. Петрова (НИИПМ). М.С. Акутин являлся в течение 30 лет заведующим кафедрой технологии переработки пластмасс, он создал и до последних дней жизни читал ключевые курсы по основам переработки пластмасс.

Итак, прошло 60 лет... Много это или мало? Для истории человечества — это капля в море, а для людей, которые посвятили себя кафедре — ЦЕЛАЯ ЖИЗНЬ. А ведь на кафедре и в РХТУ и сейчас работают Ю.М. Будницкий, М.Л. Кербер и В.С. Осипчик, которые стояли у истоков ее создания и развития, были ее первыми студентами, выпускниками, преподавателями...

С первых дней к работе по организации кафедры был привлечен доцент Б.В. Андрианов – преподаватель кафедры пластмасс. Он сформировал группу студентов 5 курса кафедры пластмасс (12 человек) для подготовки по новой специальности, которые уже прошли ряд курсов и лабораторных занятий по химии высокомолекулярных соединений (профессор В.В. Коршак в ту пору заведовал кафедрой пластмасс), технологии пластмасс (курс вели доценты кафедры пластмасс А.Б. Даванков, А.П. Григорьев). С сентября 1960/61 учебного года были организованы занятия. Курс «Переработка и применение пластмасс» читал М.С. Акутин, курс «Физикохимия полимеров» – Л.И. Голубенкова, «Оборудование заводов по переработке пластмасс» – Г.В. Сагалаев, «Конструирование изделий и форм» – М.Н. Шапенков. Все – сотрудники НИИПМ. Занятия проходили в МХТИ и НИИПМ. Лабораторный практикум по переработке пластмасс был организован в цехе НИИПМ, оснащенном современным по тому времени оборудованием.

Первые специалисты получили дипломы инженеров-технологов по специальности «Технология переработки и применения пластических масс» в июне 1961 г. В их числе Ю.М. Будницкий, В.С. Осипчик, Э.И. Родин.

К концу 1961 г. кафедре были выделены площади в цокольном этаже МХТИ на Миусской площади, и началось их освоение, организация учебных и научных лабораторий: в «машинном зале» площадью 150 м² установлены литьевые машины ОМНИ (США), Баттенфельд (Германия), ТП-63, вальцы, каландр, прессы и

лабораторный пресс-автомат Баттенфельд; в лаборатории по физикохимии полимеров – испытательное и исследовательское оборудование.

К середине 60-х годов сформировался профессорско-преподавательский коллектив кафедры: М.С. Акутин, Б.И. Андрианов, Ю.М. Будницкий, М.Л. Кербер, В.П. Меньшутин, В.С. Осипчик, И.К. Санин. Была обеспечена подготовка специалистов очного, вечернего, заочного факультетов института. С 1962 года началась подготовка аспирантов.



1 ряд: М.С. Акутин, Доан Тхи Минь Фьюк (первая иностранная аспирантка кафедры, Вьетнам), В.П. Меньшутин;
2 ряд: Э.В. Поздняков, Б.В. Андрианов, Ю.М. Будницкий, Ю.Я. Мещеряков, М.Л. Кербер

М.С. Акутин обладал широким кругозором в полимерной науке и технологии. Именно поэтому с первых шагов научная работа кафедры была ориентирована на решение наиболее актуальных проблем, стоящих перед развивающейся отраслью. Это, в первую очередь, интенсификация процессов переработки крупнотоннажных полимеров, расширение температурных пределов эксплуатации существующих и создание новых полимерных материалов с повышенными теплостойкостью и морозостойкостью, а также разработка новых методов переработки полимеров и полимерных материалов. Заложен фундамент научных исследований по модификации структуры и свойств полимерных материалов в процессе их переработки.

Уже первые исследования кафедры проводились в сотрудничестве с академиками В.А. Каргиным и В.В. Коршаком. С годами это сотрудничество укреплялось. Близкое знакомство М.С. Акутина с ведущими учеными-химиками Академии наук Н.Н. Семеновым, В.А. Каргиным, С.С. Медведевым, К.А. Андриановым, Н.М. Эмануэлем, Н.С. Ениколоповым, Н.Ф. Бакеевым, А.А. Берлиным и отраслевых институтов Минхимпрома Н.М. Егоровым, В.Ф. Евстратовым, С.А. Аржаковым позволило кафедре выступать в качестве связующего звена между академической и отраслевой наукой, способствуя быстрой доработке и практической реализации ряда академических работ в промышленности.



Академик Н.С. Ениколопов, профессор М.С. Акутин, профессор Г.В. Виноградов (международная конференция во Франции).

На протяжении всей своей деятельности кафедра ведёт активную научную работу в кооперации с ведущими институтами Российской Академии наук: с Институтом химической физики (ИХФ) по созданию высокопрочных матриц для изделий с уникальными свойствами, с Институтом элементоорганических соединений (ИНЭОС), где совместно разрабатываются новые материалы различного назначения, с Институтом нефтехимического синтеза (ИНХС) в области изучения особенностей реологических процессов в полимерах, а также с ИСПМ, ИФХ, ИБХФ в области теоретических основ получения полимеров и практического использования их в различных отраслях промышленности.

Тесное сотрудничество кафедры с большинством крупных заводов по переработке пластмасс в известной степени было обусловлено организацией в 1975 году на базе кафедры отраслевой лаборатории Минхимпрома СССР по модификации полимерных материалов и интенсификации процессов их переработки (в составе научно-исследовательского сектора МХТИ им. Д.И. Менделеева). Лаборатория успешно работала и внедряла разработки кафедры на различных предприятиях России: НПО «Пластик», НИИПМ, Нижнетагильский завод полимерных материалов, Свердловский завод пластмасс, куда Модест Сергеевич неоднократно выезжал с чтением лекций. Это позволяло решить задачу подготовки специалистов по прямому запросу предприятий, ориентируя их уже на стадии обучения на будущее место работы.

В результате исследований, проведенных в данной лаборатории, были получены легированные пленочные материалы с повышенными эксплуатационными свойствами, листовые суперударопрочные материалы на основе полистирола, модифицированного термоэластопластами, армированные синтетическими волокнами полиамиды и полиэфирсы, высокоэффективный способ производства реактопластов по упрощенной схеме и ряд других эффективных разработок.

В 1986 году работа Акутина М.С. и Салиной З.И. по разработке новых олигомерных связующих и высоконаполненных материалов на их основе для изготовления литейных форм (совместно с НИИПМ) была награждена премией Совета министров СССР.



1986 г. Вручение премии Советов министров СССР М.С. Акутину и З.И. Салиной. 1 ряд: Л.Ф. Клабукова, З.И. Салина, М.С. Акутин, Е.Д. Лебедева; 2 ряд: Н.Н. Тихонов, М.Л. Кербер, В.С. Осипчик, Ю.М. Будницкий, В.П. Меньшутин.



Заведующий кафедрой переработки пластмасс МИТХТ Г.В. Сагалаев, директор НИИПМ В.В. Коврига, директор НПО «Пластик» В.И. Николайчик и профессор М.С. Акутин, 1991 г.

Необходимо отметить, что уже в ранних работах кафедры при разработке новых процессов прослеживается особое внимание к вопросам экологии, защиты окружающей среды, к уменьшению и ликвидации вредных выбросов и стоков, утилизации и повторного использования полимерных и других видов отходов. Например, синтез в системе газ-кристалл, бесшвыное формование реактопластов, снижение температуры переработки пластмасс, использование дезинтеграторных процессов, применение различных видов отходов в составе материалов для дорожного и гражданского строительства.

Традиции, заложенные М.С. Акутиным, и сегодня продолжают и развивают высококвалифицированные специалисты кафедры и РХТУ – М.Л. Кербер, В.С. Осипчик, Ю.М. Будницкий, И.Ю. Горбунова, Н.Н. Тихонов, Т.П. Кравченко, Н.В. Костромина, Ю.В. Олихова, Н.К. Калинина

На кафедре в течение длительного времени плодотворно работали Е.Д. Лебедева, Р.В. Торнер, М.А. Шерышев, З.И. Салина, механик Д.В. Ефимцев, заведующий лабораторией С.М. Хомяков.

В период с 1991 по 1996 годы кафедру возглавлял Юрий Александрович Беспалов – доктор технических наук, профессор, ранее руководивший крупнейшими предприятиями Минхимпрома. Ему удалось сохранить в эти трудные для страны годы работоспособный творческий коллектив кафедры.

С 1996 года в течение более 20 лет кафедрой заведовал доктор технических наук, профессор Осипчик Владимир Семёнович, прошедший путь от выпускника, аспиранта кафедры до профессора.

Одним из достижений кафедры было открытие в 1997 году первого в РХТУ им. Д.И. Менделеева испытательного Центра «Эрган-РХТУ» по сертификации полимерных материалов и изделий широкого профиля. В это время были заключены договора и выполнены заказы в сотрудничестве со многими институтами и предприятиями, среди основных: АО «Композит», АО «Электроизолит» и ЦНИИСМ (г. Хотьково), ВНИИ КП, АЗЛК, ЗАО «Техноком» (г. Тольятти, Самарская обл.), ООО «Жилевский завод пластмасс» (г. Жилево, Московская область) и другие.

До настоящего времени большое внимание коллектив кафедры уделяет расширению связей с предприятиями различных отраслей промышленности: ООО «Народный пластик»; ЗАО «ТЭП-Полис»; ООО «Бир Пекс»; ОАО «Метафракс»; ЗАО «Колтек Интернешнл» (г. Москва); ООО ПК «Проплекс» (г. Подольск) и многими другими.

Основываясь на исследованиях, предложенных еще М.С. Акутиным, специалисты кафедры активно участвовали в создании новых предприятий, таких как предприятия компании «Полекс», Мытищинский завод РБК по производству ламинатов и профильно-погонажных изделий. На Новолипецком, Магнитогорском и Челябинском металлургических заводах, а также на заводах в г. Боровичи и г. Подольске были внедрены экологически чистые связующие для производства огнеупоров. Свои разработки для производства труб и плёнок из силанольно-сшитых полиолефинов кафедра предложила заводам в городах Саратов, Шостка и Харьков. Специалистами кафедры были внесены предложения в производство огнестойких термоусаживающихся материалов для кабельной промышленности на Подольском электромеханическом заводе. Инновационные работы проводились кафедрой с компанией LG по разработке композитных материалов на основе полимеров, полученных с использованием природных возобновляемых источников сырья.

Долгие годы на базе кафедры функционировала лаборатория реставрации (руководитель Осипчик В.С.). Преподавателями и сотрудниками кафедры разработаны научные основы химии и химической технологии процессов реставрации и консервации, были созданы новые материалы полифункционального назначения и принципиально новые технологические процессы. Совместно с ведущими реставрационными организациями были осуществлены работы по сохранению и структурно-химическому укреплению уникальных памятников архитектуры, археологии, прикладного и декоративного искусства из камня, дерева и металла. Десятки студентов имели возможность проводить в лаборатории научные исследования, многие из них в дальнейшем с успехом защитили кандидатские диссертации по данной проблематике.

В 2016 году заведующим кафедрой избран Виталий Михайлович Аристов – доктор технических наук, профессор, проректор РХТУ. В 2019 году он возглавил новую структуру университета.

В настоящее время кафедрой руководит известный ученый в области физикохимии полимеров, доктор химических наук, профессор Горбунова Ирина Юрьевна.

На кафедре работают преподаватели высшей квалификации, доктора и кандидаты наук: профессора Кербер М.Л., Осипчик В.С., Тихонов Н.Н., доценты Клабукова Л.Ф., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Калинина Н.К., которые отдают все свои силы и знания студентам. На кафедре работают сотрудники, в течение многих лет беззавестно преданные кафедре – это Кравченко Т.П., Ивашкина В.Н., Егоров В.Н., Редькина А.А., Чалая Н.М. Кафедра пополнилась новыми перспективными сотрудниками, многие из которых после окончания аспирантуры или магистратуры остаются на кафедре и всегда помогают профессорско-преподавательскому составу в обучении студентов, среди них Мараховский К.М., Костенко В.А., Борносуд Н.В., Ванцян М.А.

Кафедра занимает важное место в стране в области подготовки специалистов по переработке пластмасс. Многие годы на базе кафедры проводились семинары-совещания с заведующими кафедр полимерного профиля. В последнее время ведется переподготовка вузовских преподавателей и специалистов отрасли и кафедры на факультете повышения квалификации и в Международной Академии бизнеса Mendeleev (MIBA) при РХТУ имени Д.И. Менделеева. На кафедре проходят стажировку специалисты (преподаватели и студенты) вузов Узбекистана, Казахстана, Беларуси.

Особенностью подготовки специалистов на кафедре все эти годы является направленность на использование полученных выпускниками знаний в различных отраслях промышленности и производства. Этому способствовало создание при активной поддержке кафедры товароведения Московского института народного хозяйства (ныне Российского экономического университета имени Г.В. Плеханова) на кафедре специализации «Технология и товароведение полимерных материалов и изделий из них», которая в течение ряда лет позволила расширить не только кругозор студентов, но и спектр областей применения полученных на кафедре знаний.

Зарубежный опыт показывает, что в условиях малого и среднего бизнеса экономически выгодны сравнительно небольшие гибкие узкоспециализированные предприятия с небольшим штатом инженерно-технического персонала, сочетающего знания в области полимерных материалов, технологических процессов их переработки, оборудования, эксплуатирующегося на этих производствах.



Юрий Александрович Беспалов



Владимир Семёнович Осипчик



Виталий Михайлович Аристов



Ирина Юрьевна Горбунова



Коллектив преподавателей кафедры технологии переработки пластмасс. Нижний ряд, слева направо: доцент Ю.В. Олихова, доцент Л.Ф. Клабукова, доцент Н.В. Костромина, профессор Ю.М. Будничкий, профессор В.С. Осипчик, профессор Е.И. Мжачих, профессор И.Ю. Горбунова; верхний ряд, слева направо: профессор М.А. Шерышев, профессор М.Л. Кербер, доцент Н.Н. Тихонов, в.н.с. Т.П. Кравченко, доцент Н.К. Калинина, ассистент Б.С. Кирич, зав. лабораторией С.И. Мишкин.

Тенденция развития производства требует сегодня появления на рынке труда специалистов, которые объединяют в себе понимание технологий химических процессов с глубоким знанием машин и аппаратов, на которых эти процессы можно эффективно осуществлять.

В 2015 году кафедра технологии переработки пластмасс впервые начала подготовку бакалавров в рамках профессионально-образовательной программы «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» по профилю «Машины и аппараты химических производств», а с 2016 года – подготовку магистров по направлению 18.04.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», программа «Современное технологическое оборудование переработки полимеров».

Преподаватели кафедры успешно переходят на дистанционное обучение студентов (ведут часть занятий по Skype, Zoom, с использованием различных мессенджеров и системы электронной образовательной среды – ЭИОС). Новым направлением обучения молодежи в РХТУ и на кафедре является проведение так называемых Университетских суббот, в которых участвуют ведущие преподаватели кафедры: профессор Н.Н. Тихонов, доцент Н.В. Костромина, Н.К. Калинина.

В РХТУ им. Д.И. Менделеева на факультете НПП открылся набор на совместную с МГУ имени Ломоносова и ГК «Унихимтек» образовательную программу магистратуры по химической технологии. Здесь будут готовить специалистов не только для научных центров, но и предприятий, выпускающих различные изделия из полимерных материалов.

Кафедра получает научные гранты, участвует в выполнении работ Российского фонда фундаментальных исследований Академии наук РФ, исследованиях по программе «Теоретические основы химической технологии», участвует в работах по выполнению ряда межвузовских научно-технических программ.

Хочется отметить, что на протяжении многих лет деятельность кафедры не ограничивается регионом Москвы и Московской области. Активно расширялось сотрудничество с другими городами и республиками Советского Союза, России, а также с зарубежными странами.

При выборе направлений научных исследований и обучения студентов и аспирантов кафедры технологии переработки пластмасс определяющей является стратегия дальнейшего развития РХТУ им. Д.И. Менделеева как крупного учебно-научного и инновационного центра по химической технологии на базе сложившихся научно-педагогических школ при активном взаимодействии с ведущими научными, образовательными и промышленными центрами России и зарубежных стран. Кафедра имеет тесные связи с Казанским научным исследовательским техническим университетом им. А.Н. Туполева, с научным центром «Композиты России» при

МГТУ им. Н.Э. Баумана, с Национальным исследовательским центром «Курчатовский институт». Сотрудники, студенты и аспиранты кафедры ежегодно участвуют в Международном конкурсе идей по инновационным решениям в области производства и применения нефтехимических продуктов при ПАО «СИБУР Холдинг», программе поддержки коммерчески ориентированных научно-технических проектов молодых ученых «УМНИК».

Ведутся исследовательские научные работы в области создания новых композиционных материалов на основе крупнотоннажных полимеров с Тамбовским Государственным техническим университетом, Санкт-Петербургским Государственным университетом, Томским политехническим университетом. Тесные научные связи осуществляются с Белорусским технологическим институтом (г. Минск) по разработке комплекса мер по обмену студентами и сотрудниками для научных практик и стажировок. Проводятся совместные работы кафедры с Казахским национальным Университетом имени Аль-Фараби по разработке технологии получения резинотехнических и полимерных изделий с использованием шунгитового наполнителя. Продолжаются научные контакты с фирмой «Итака» (Вьетнам) по созданию перспективных эпоксиносодержащих композиционных материалов.

Сложившаяся на кафедре творческая обстановка, хороший климат и доброжелательность способствовали тому, что на кафедре всегда обучалось много иностранных студентов. Выпускниками кафедры являются представители Алжира, Афганистана, Бангладеш, Болгарии, Венгрии, Вьетнама, Германии, Ганы, Доминиканской Республики, Индии, Ирана, Камеруна, Кении, Колумбии, Кубы, Ливана, Мали, Монголии, Нигерии, Сирии, Судана, Танзании, Финляндии, Эфиопии и других стран. В последние пять лет на кафедре обучаются студенты и аспиранты из Вьетнама, Сирии, Мьянмы.

Кафедра постоянно совершенствует учебный процесс, повышая его уровень до современных требований путем полного и рационального использования учебного времени, повышения методического уровня лекций, практических, лабораторных и семинарских занятий, создания на кафедре новых специальных курсов, имеющих целью подготовку иностранных студентов и аспирантов к трудовой деятельности у себя на родине в соответствии с полученной в университете специальностью, учитывая специфику и потребности этих стран.

Уже в течение последних двух лет на кафедре разработаны и действуют различные образовательные технологии, в том числе с привлечением электронного обучения и дистанционных технологий, для инвалидов и лиц с ограниченными возможностями здоровья.

В последние годы интерес к выпускникам кафедры постоянно растет. Это связано с появлением новых полимерных материалов, с расширением областей применения полимерных и композиционных материалов, созданием высокотехнологичных предприятий, использующих самые современные инновационные технологии переработки пластмасс. Потребность в выпускниках кафедры – специалистах для различных отраслей химической промышленности – постоянно растет.

С момента образования кафедра подготовила около 6000 инженеров-технологов, выпускников бакалавриата и магистратуры; кандидатские диссертации защитили около 500 аспирантов, соискателей и научных сотрудников (в том числе граждане 40 зарубежных стран), подготовлено 18 докторов наук.

На протяжении последних пяти лет численность студентов, обучающихся на кафедре ежегодно, включая студентов бакалавриата и магистратуры всех курсов, составляет около 200 человек. Студенты активно участвуют в научной работе кафедры, выступают на конференциях различного уровня, их разработки под руководством преподавателей кафедры регулярно выставляются на российских и международных конференциях. Ежегодно студенты и аспиранты кафедры участвуют в проводимом в РХТУ им. Д.И. Менделеева Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-УСChT, и каждый год они становятся его лауреатами.

Большое внимание кафедра всегда уделяла практическому освоению профессии ее студентами. В 80-е гг. прошлого века студенты

при прохождении производственной практики в течение семестра работали в цехах НПО «Пластик» (г. Москва), где был организован филиал кафедры, а также выполняли курсовые работы, максимально приближенные к потребностям предприятия. В настоящее время география проведения производственной практики существенно расширилась. Студенты бакалавриата выезжают на предприятия полимерной отрасли не только г. Москвы (ООО «ГаммаПласт»), но и Московской области: ЗАО «Полимер» и ООО «ХИПС» (г. Электросталь), ООО «Дёке Экструзн» (г. Дмитров), АО «Георг Полимер» и ООО «Климовский трубный завод» (г. Подольск), ООО «Саратоворгсинтез» (г. Саратов) и других городов России. На базе данных предприятий студенты приобретают необходимые навыки, выполняя научно-исследовательские и выпускные квалификационные работы. Преподаватели кафедры регулярно выезжают со студентами и аспирантами на различные семинары компаний-производителей оборудования. Работы некоторых аспирантов также делаются под заказы предприятий-партнеров кафедры.

На кафедре ежегодно обучаются от 15 до 17 аспирантов, среди которых заочники – представители крупнейших предприятий Москвы и области.

Сотрудники кафедры публикуют статьи в ведущих журналах России и мира, относящихся к квартилям 1–4. В 2019–2020 годах были опубликованы 24 учебника и учебных пособия, включая две монографии, около 50 статей, из них 14 индексированы в базах научного цитирования Web of Science и Scopus.

В настоящее время приоритетные научные работы кафедры направлены на разработку прогрессивных технологических процессов создания высоконаполненных высокотермостойких композиционных материалов, обладающих улучшенными тепло-, электрофизическими, физико-механическими и защитными свойствами, стабильными в широком диапазоне температур; направленное формирование теплофизических и релаксационных свойств получаемых композиционных материалов; исследование физико-химических превращений в системах при воздействии различных

термических факторов и нагрузок; создание физико-химических основ получения полимерных материалов с периодически распределенными индикаторными элементами с повышенной адгезией в системах «полимер–металл» и «полимер–ПКМ»; изучение механизмов влияния плотности потока энергии и времени воздействия сверхвысокочастотного излучения на внутри- и межмолекулярное взаимодействие и адгезионную прочность в композитных изделиях; разработку новых полимерных материалов на основе как низко-, так и высокотемпературных термо- и реактопластов, содержащих микрокапсулированный индикатор, что позволяет автономно детектировать различные повреждения в полимерах и полимерных композитах; синтез ряда полимерных матриц гомо- и сополимерного строения, содержащих различные модифицирующие добавки для улучшения технологических свойств и эксплуатационных характеристик, что позволит усовершенствовать автоматизированные технологии получения размеростабильных конструкций высокой жесткости, сложной формы и сложной внутренней структуры с расширенным интервалом рабочих температур для применения в аэрокосмической технике.

Кафедра всегда находится на передовом крае решения современных проблем и вызовов, осуществляя как фундаментальные, так и прикладные исследования в области получения новых полимерных материалов и композитов, в том числе наномодифицированных, а также модернизации технологий их получения.

Многие выпускники кафедры работают в качестве специалистов-консультантов на крупнейших зарубежных и отечественных фирмах, деятельность их зачастую напрямую связана с освоением и запуском новейших образцов продукции и оборудования. И потребность в таких специалистах непрерывно возрастает.

Кафедра постоянно развивается, и ее деятельность направлена в будущее, на развитие отрасли переработки пластмасс, в которой работают ее выпускники.

Исследование свойств трения органопластов на основе кардового фенолфталеинформальдегидного полимера

Study of the tribological properties of organoplastics based on cardo-phenolphthalein formaldehyde polymer

М.О. ПАНОВА^{1,2}, А.П. КРАСНОВ², И.Ю. ГОРБУНОВА¹,
Л.Ф. КЛАБУКОВА¹, С.Н. САЛАЗКИН², М.Г. ЕЗЕРНИЦКАЯ²

M.O. PANOVA^{1,2}, A.P. KRASNOV², I.YU. GORBUNOVA¹,
L.F. KLABUKOVA¹, S.N. SALAZKIN², M.G. EZERNITSKAYA²

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

² ФГБУН «Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН»

¹ D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

² A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences

maxi4@list.ru

В работе была исследована кардовая фенолфталеинформальдегидная смола в качестве связующего антифрикционных органопластов. Показана роль фталидного цикла в структуре полимера в процессе его отверждения. Представлены экспериментальные данные по влиянию температуры переработки на трибологические и термофрикционные свойства органопластов, армированных полиоксадиазольным волокном.

Ключевые слова: фенолфталеинформальдегидная смола, кардовые полимеры, отверждение, коэффициент трения, износ

Cardo-phenolphthalein formaldehyde resin was studied as a binder of antifriction organoplastics. The role of the phthalide cycle in the structure of the polymer during its curing process is shown. Experimental data on the effect of processing temperature on the tribological and thermofriction properties of organoplastics reinforced with polyoxadiazole fiber are presented.

Keywords: phenolphthalein formaldehyde resin, cardo- polymers, curing, friction coefficient, wear

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-53-55

Введение

Органопласты – композиционные материалы, которые включают в себя полимерную матрицу и наполнитель. Чаще всего используют волокна в виде тканей, нитей, жгутов и пр. Они могут быть либо природными, либо синтетически полученными наполнителями. Следует отметить, что свойства исходного наполнителя могут отличаться от свойств полученного изделия в виде композиционного материала, так как полимерная матрица диффундирует в поверхностные слои волокон и происходит их химическое взаимодействие. Достоинства данного материала: стабильные механические свойства при перепадах температур, ударных и циклических нагрузках [1–3]. В наше время всё чаще используют синтетические наполнители, так как они обладают высокими антифрикционными показателями.

Активное использование фенолформальдегидных (ФФ) полимеров связано с их легкой доступностью и достаточно низкой стоимостью первичного сырья, несложным синтезом фенолформальдегидных полимеров и переработкой композитов, а также с их высокими эксплуатационными характеристиками [4].

Были проведены исследования, доказывающие, что армированные износостойкими волокнами фенолформальдегидные смолы обладают низким коэффициентом трения [3]. Таким образом, в качестве связующего для антифрикционных текстолитов используют трибохимически реактивную ФФ-смолу. Она обеспечивает высокие характеристики полимерных композиционных материалов и не уступает термопластичным и терморезистивным полимерам. Такое утверждение стало следствием того, что в качестве связующего разрабатываемого композита использовалась фенолформальдегидная смола.

В данной работе используется сополимер ФФ-40. Данный материал выбран в качестве исследуемого благодаря наличию в структуре кардовой группы, которая придает материалу особые свойства. Получен олигомер путем конденсации фенола, фенолфталеина и формальдегида в щелочной среде. Фенолфталеин и фенол нахо-

дятся в соотношении 40:60. ФФ-40 имеет в повторяющемся звене элемент, который содержит боковую циклическую группировку.

Сополимер ФФ-40 обладает повышенной термостойкостью. Отверждение данного полимера происходит без интенсивного выделения летучих веществ, благодаря чему ФФ-40 можно перерабатывать несложной технологией формования [5–7].

Целью работы является исследование влияния кардового фталидного фрагмента в структуре связующего ФФ-40 на трибологические и термофрикционные свойства органопластов, армированных полиоксадиазольным волокном при разных температурах прессования.

Объекты и методы исследования

В качестве армирующей подложки органопластов использовали ткань «Арселон» на основе термостойкого, высокомодульного полиоксадиазольного (ПОД) волокна. Применяли два типа связующего: фенолформальдегидная смола резольного типа ФЭЛ-03 (ТУ 2221-026-48090685-2014) и фенолфталеинформальдегидная смола резольного типа ФФ-40 (содержание кардового фталидного фрагмента 16,7% мол.).

Образцы органопластов для трибологических испытаний получали прямым прессованием из препрегов при температуре 160°C и 180°C.

Трибологические свойства определяли на машине торцевого трения И-47 в течение 30 минут при скорости 0,5 м/с, $P = 15$ МПа, контртело – деталь с тремя стальными шарами Ø 5 мм. Для определения термофрикционных свойств устанавливали нагревательный элемент поверх узла трения. Нагрев производился от комнатной температуры до 180°C, скорость 0,5 м/с, $P = 0,035$ МПа, контртело – втулка с уменьшенной площадью. Коэффициент трения фиксировали непрерывно, износ – после проведения испытаний.

Изучение изменения вязкости связующих в процессе отверждения (до точки гелеобразования) проводили на ротационном вискозиметре модели «Реотест 2.1.» с рабочим узлом конус-плоскость.

Исследуемую композицию помещали на рабочую поверхность прибора и каждую секунду фиксировали изменение параметра α в изотермическом режиме при температурах 100°C, 110°C, 120°C.

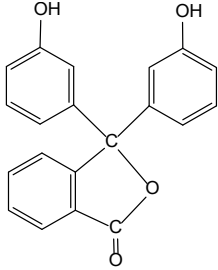
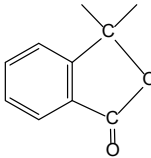
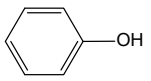
Инфракрасные (ИК) спектры образцов снимали на приставке НПВО с алмазным элементом фирмы Sresac.

Микроструктура образцов исследовалась при помощи оптической микроскопии в проходящем и отраженном свете на лабораторном микроскопе «Биомед ММР-1». Для фотосъемки использовалась цифровая фотокамера DCM 500 с разрешением сенсора 5 Мпикс.

Обсуждение результатов

Структура ФФ-40 характеризуется наличием кардовой группы, общий объем которой составляет 297,4 Å³, что в три раза превышает объем фенола, входящего в сетку полимера. При этом фталидный фрагмент, объем которого составляет 107,6 Å³ является частью основной цепи, но неактивен, за счет чего формируется более редкая сетка.

Таблица 1. Объемы фрагментов полимерной сетки ФФ-40.

Структурная схема	Объем, Å ³
	297,4
	107,6
	94,9

Строение фталидсодержащего связующего подтверждено результатами ИК-спектров (рис. 1). Наличие фталидного цикла в п-положении к фенольному ядру подтверждается присутствием в его ИК-спектре интенсивной полосы с максимумом 1734 см⁻¹. Строение основной цепи сказывается и на реакционной способности полимера.

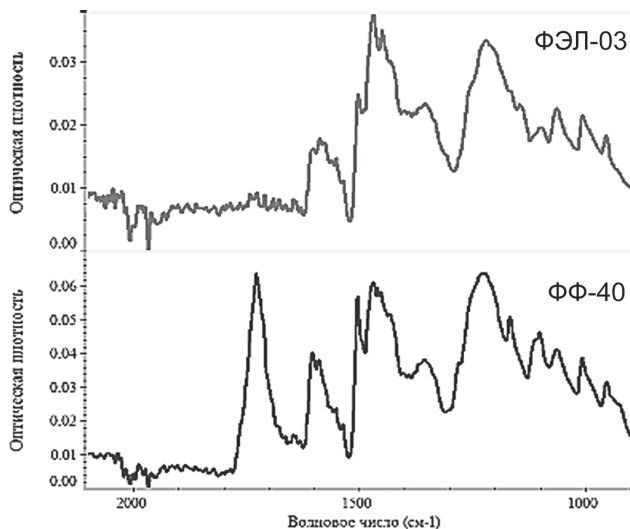


Рис. 1. ИК-спектры ФЭЛ-03 и ФФ-40.

Изучение процесса отверждения важно для отработки технологии получения материалов и изделий на основе реакционноспособных олигомеров и имеет не только практическое, но и научное значение.

Анализируя полученные зависимости, можно сделать вывод о том, что в случае ФФ-40 на протяжении всего процесса наблюдается плавное увеличение вязкости вплоть до точки гелеобразования (рис. 2б). Для фенолформальдегидной смолы, напротив, характерно резкое возрастание вязкости на конечном этапе (рис. 2а).

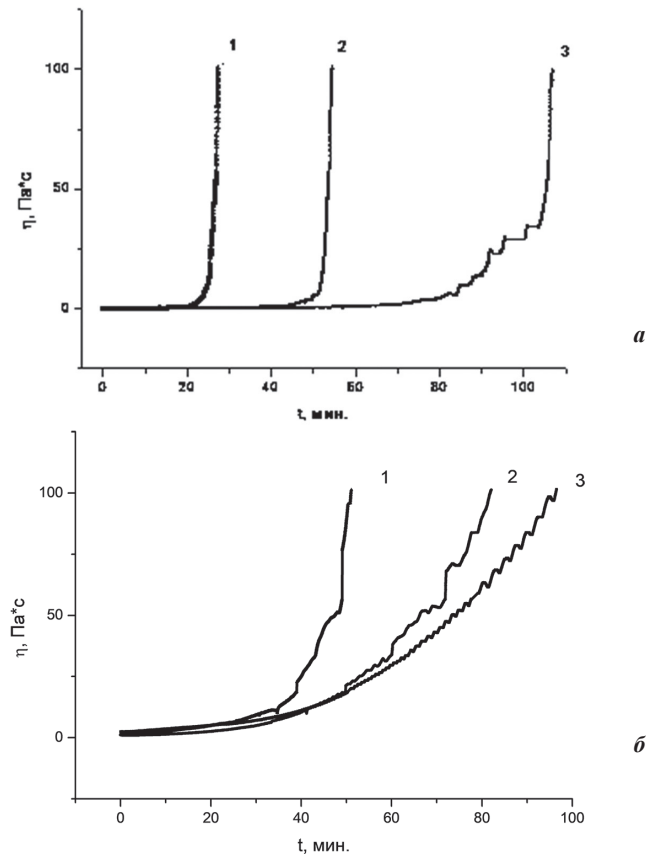


Рис. 2. Зависимость вязкости от времени для фенолформальдегидной смолы ФЭЛ-03 (а) и фенолфталеинформальдегидной смолы ФФ-40 (б) при температурах отверждения: (1) – 120°C, (2) – 110°C, (3) – 100°C.

Время гелеобразования для всех исследуемых композиций представлено в таблице 2.

Таблица 2. Время гелеобразования для исследуемых композиций.

Исследуемая смола	Время гелеобразования, мин. (при температуре, °C)		
	100°	110°	120°
ФЭЛ-03	107,1	60,7	30,5
ФФ-40	96,6	82,6	52,5

Снижение времени гелеобразования с увеличением температуры характерно для обеих смол, однако в случае ФФ-40 не происходит настолько интенсивного уменьшения времени гелеобразования, как для фенолформальдегидного полимера.

Исследование трибологических характеристик.

Смолу ФЭЛ-03 прессуют при более низких температурах (150–160°C) по сравнению с ФФ-40, для которой требуется температура переработки около 180°C.

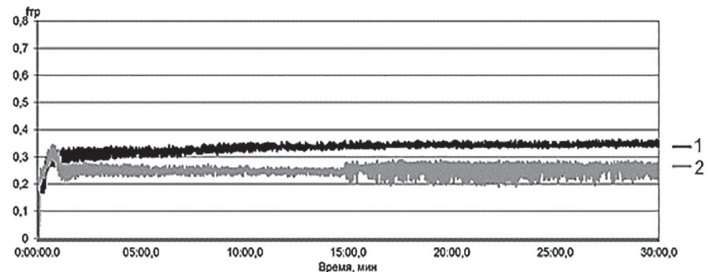


Рис. 3. Влияние температуры прессования на трение органоластов на основе ФФ-40: (1) T_{пр} = 160°C, (2) T_{пр} = 180°C.

Как видно из рис. 3, при высокой температуре прессования (T_{пр} = 180°C) у ФФ-40 формируется оптимальная поверхность, которая имеет более низкий коэффициент трения и износ до термообработки. Вероятно, это связано с тем, что прессование при 180°C позволяет структуре данного связующего практически полностью отвердиться и образовать более шпунтую сетку.

Трение органоластов на основе фенолоформальдегидной смолы ФЭЛ-03 (рис. 4), напротив, характеризуется большей стабильностью и относительно низким коэффициентом трения при температуре

прессования 160°C. В то время как трение отпрессованных при 180°C образцов имеет фрикционный характер на начальном этапе.

Износ во всех случаях был незначительным и не превышал 0,5 мг.

Таблица 3. Износ органоластов после трибологических испытаний.

Состав органоласта	Температура прессования, °C	Износ, мг
Арселон + ФФ-40	160°C	0,4
Арселон + ФФ-40	180°C	0,2
Арселон + ФЭЛ-03	160°C	0,2
Арселон + ФЭЛ-03	180°C	0,4

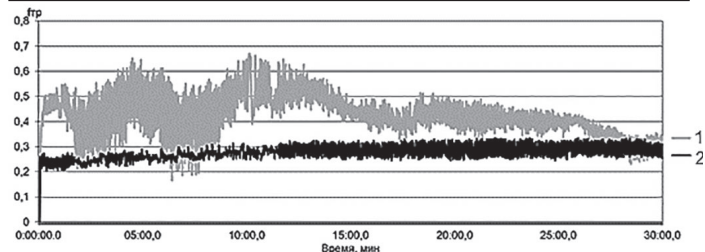


Рис. 4. Влияние температуры прессования на трение органоластов на основе ФЭЛ-03: (1) T_{пр} = 180°C, (2) T_{пр} = 160°C.

Исследование термофрикционных характеристик

На рис. 5 представлены термофрикционные зависимости органоластов со связующим ФФ-40 при T_{пр} = 180°C (кривая 1) и T_{пр} = 160°C (кривая 2). В обоих случаях процесс трения стабилен, однако коэффициент трения органоласта, отпрессованного при 180°C, значительно ниже. Вероятно, такое поведение связано с тем, что на поверхности образца образуется слой полимера с резко выраженным градиентом механических свойств, чему может способствовать армирующее волокно. Однако при пониженной температуре переработки (160°C) связующее ФФ-40 недоотверждается, что облегчает разрыв полимерной сетки при совместном влиянии деструкционных факторов в процессе термофрикционных испытаний – высокой температуры и сдвиговых усилий.

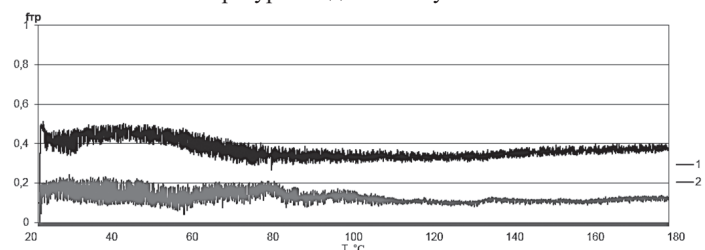


Рис. 5. Влияние температуры прессования на термофрикционные свойства органоластов на основе ФФ-40: (1) T_{пр} = 180°C, (2) T_{пр} = 160°C.

Из результатов термофрикционных испытаний можно сделать вывод о том, что связующее ФЭЛ-03 ведёт себя нестабильно, а также имеет коэффициент трения выше по сравнению со связующим ФФ-40 (рис. 6). При этом, как и при трении без нагрева, повышенная температура прессования (180°C) приводит к дестабилизации процесса трения органоласта на основе ФЭЛ-03.

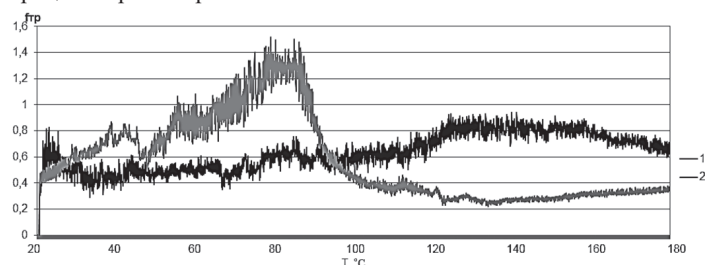


Рис. 6. Влияние температуры прессования на термофрикционные свойства органоластов на основе ФЭЛ-03: (1) T_{пр} = 180°C, (2) T_{пр} = 160°C.

Большой износ органоластов при температуре прессования 160°C связан с тем, что при проведении термофрикционных испытаний, наряду с другими факторами, влияющими на износ, выделяется большое количество низкомолекулярных продуктов (табл. 4). Вероятно, при более высокой температуре переработки (180°C) удаление низкомолекулярных продуктов происходит более интенсивно еще на стадии прессования, что приводит к снижению износа.

Таблица 4. Износ органоластов после термофрикционных испытаний.

Состав органоласта	Температура прессования, °C	Износ, мг
Арселон + ФФ-40	160°C	17,5
Арселон + ФФ-40	180°C	6
Арселон + ФЭЛ-03	160°C	14
Арселон + ФЭЛ-03	180°C	8

Методом оптической микроскопии была изучена поверхность образцов после термофрикционных испытаний (рис. 7). На фотографиях можно видеть, что на поверхности образцов происходят деструкционные процессы в структуре полимера ФЭЛ-03, что выражается наличием обугленных фрагментов. Что касается связующего ФФ-40, то на поверхности не наблюдается жесткой деструкции. Такие наблюдения позволяют сделать вывод о том, что связующее ФФ-40 имеет более высокую термофрикционную стабильность по сравнению с ФЭЛ-03.

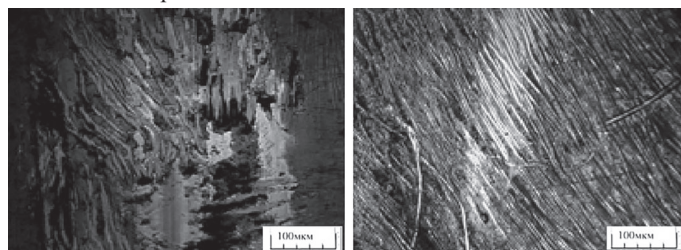


Рис. 7. Поверхность трения ФФ органоластов на основе ПОД волокон после термофрикционных испытаний, термообработанных 6 часов при 120°C (а) образец ФЭЛ-03 и (б) ФФ-40 (увеличение ×100).

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии температуры прессования на трибологические и термофрикционные свойства органоластов. Во всех случаях при использовании кардовой фенолфталеинформальдегидной смолы в качестве связующего были получены лучшие результаты – пониженный и стабильный коэффициент трения, низкая амплитуда колебания. Это обусловлено наличием нереакционноспособного фталидного цикла, способствующего формированию регулярных структур полимерной сетки при отверждении.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН (Проект № П7-2019).

Литература

1. Чердниченко В.С. Материаловедение. Технология конструкционных материалов: Учеб. для вузов. В 2 т. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2004. – Т.1. Элементы теоретических основ материаловедения и технологии получения материалов. – 448 с.
2. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 380 с.
3. Буйев Д.И., Краснов А.П., Наумкин А.В., Юдин А.С., Афоничева О.В., Голубь А.Ю., Горошков М.В., Бузин М.И. Влияние химического строения и структуры полиарамидных и полиоксидиольных волокон на трение органоластов // Трение и износ. – 2016. – №4. – С. 452–459.
4. Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Технологии получения и свойства фенолформальдегидных смол и композиций на их основе // Научное обозрение. Технические науки. – 2017. – № 2. – С. 15–28.
5. Коршак В.В., Сергеев В.А., Шитиков В.К., Северов А.А., Назмутдинова И.Х., Желтакова С.Г., Бурлуцкий В.Ф., Киселев Б.А., Яременко В.В. Фенолфталеинсодержащие термореактивные сополимеры // Высокомолекулярные соединения. – 1968. – Т (А) 10. – №5. – С. 1085–1091.
6. Мачуленко Л.Н., Донецкая С.А., Клеменкова З.С., Бузин М.И., Швец Н. И., Застрогина О. Б. Фенолформальдегидные фталидсодержащие новоллаки, отверждаемые с минимальным выделением низкомолекулярных веществ, и шитые сополимеры на их основе // Пластические массы. – 2016, №. 9–10. – С. 18–21.
7. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Салазкин С.Н., Комарова Л.И., Петровский П.В. и др. Синтез фенолформальдегидных сополимеров на основе фталидсодержащего монофенола // Пластические массы. – 2011. – №4. – С. 16–20.

Модификация эпоксидной смолы ЭД-20 поливинилформальэтилатем

Modification of ED-20 epoxy resin with polyvinyl formal ethylal

Н.В. КОСТРОМИНА, Ю.В. ОЛИХОВА, ХЛАИНГ ЗО У, В.С. ОСИПЧИК, Т.П. КРАВЧЕНКО

N.V. KOSTROMINA, YU.V. OLIKHOVA, KHLAING ZO U, V.S. OSIPCHIK, T.P. KRAVCHENKO

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

nkostromina@muctr.ru

Одним из методов повышения ударной вязкости материалов на основе эпоксидных смол является модификация термопластами. В работе представлены экспериментальные данные по влиянию поливинилформальэтилата (винифлекса) и различных режимов отверждения на ударную вязкость композиций на основе ЭД-20. Проанализирован механизм модифицирования ЭД-20 винифлексом. Полученные данные необходимы для разработки отечественной технологии производства ударопрочных пластиков.

Ключевые слова: эпоксидная смола, модификатор, поливинилформальэтилат (винифлекс), термообработка, ударная вязкость

One of the methods for increasing the impact toughness of materials based on epoxy resins is modification with thermoplastics. The paper presents experimental data on the effect of polyvinyl formal ethylal (Vinyflex) and various curing modes on the toughness of compositions based on ED-20. The mechanism for modifying ED-20 with Vinyflex was analyzed. The data obtained are necessary for the development of domestic technology for the production of impact-resistant plastics.

Keywords: epoxy resin, modifier, polyvinyl formal ethylal (Vinyflex), heat treatment, impact strength

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-56-58

Введение

Эпоксидные материалы и материалы на основе поливинилацеталей имеют высокие эксплуатационные свойства и широко используются для производства высококачественных покрытий. Поливинилацетали как самостоятельный класс органических полимеров имеют большое техническое значение. Каждый из упомянутых типов полимеров имеет свои преимущества и недостатки: эпоксидные смолы обладают высокой химической стойкостью, твердостью, адгезией к полярным поверхностям и высокими диэлектрическими характеристиками, но они уступают материалам на основе поливинилацеталей по стойкости к ароматизированному топливу, адгезии к алюминию и цветным металлам, ударной вязкости. С другой стороны, материалы на основе поливинилацеталей уступают эпоксидной смоле по прочности и твердости. Наибольшее распространение в промышленности получили поливинилформаль, поливинилэтилат, поливинилформальэтилат, поливинилбутираль и поливинилбутиральфурфураль.

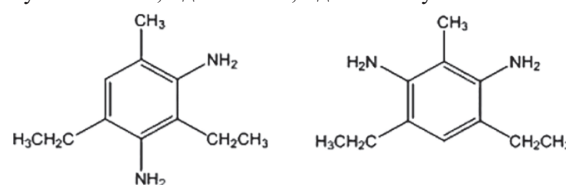
Существуют различные способы взаимной модификации реактопластов и термопластов, которые в настоящее время представлены в многочисленных публикациях, количество которых продолжает расти [1–5]. Возможно растворение термопласта в терморезактивной матрице, а в процессе отверждения – выделение термопласта в отдельную фазу. На свойства отвержденных композиций существенное влияние оказывают размеры и характер распределения термопластичной фазы в полимерной матрице, режим отверждения, возможность химического взаимодействия между термопластом и реактопластом [3–5].

В современной научно-технической литературе представлены, в основном, сведения по фенолформальдегидным смолам, модифицированным поливинилацетатами [1, 6, 7]. Представленная информация по эпоксидным смолам, модифицированным поливинилацетатами, носит отрывочный характер [8, 9]. Возможность варьирования в широких пределах физико-химических, технологических и прочностных свойств эпоксидных олигомеров не только позволяет использовать поливинилацетали при создании функциональных композиций, но и дает возможность вести направленную разработку материалов, обладающих комплексом требуемых

характеристик. Поэтому цель работы – исследование влияния поливинилформальэтилата (винифлекса) и температурных режимов отверждения на ударную вязкость эпоксидных композиций.

Объекты и методы исследования

В работе для изготовления композиций использовалась эпоксидиановая смола марки ЭД-20 с массовой долей эпоксидных групп 21,3% производства ФКП «Завод им. Я.М. Свердлова», г. Дзержинск (ГОСТ 10587-84); в качестве модификатора – винифлекс производства ФГУП «НИИ полимеров» (ГОСТ 15874-81): массовая доля формальных групп 18–21%, массовая доля этилальных групп 18–20%. Винифлекс использовали в виде 10% раствора в этаноле. Для отверждения применяли ароматический аминный отвердитель DETDA 80 – диэтилтолуолдиамин, производитель Lonza Ltd (Швейцария), в соотношении: на 100 мас.ч. ЭД-20 – 12 мас.ч. DETDA 80. DETDA 80 является смесью 80% 2,4-диамино-3,5-диэтилтолуола и 20% 2,6-диамино-3,5-диэтилтолуола:



Ударную вязкость материалов определяли на приборе Динстат. Для испытаний применялись прямоугольные образцы размером 15×10×(2,0–3,0) мм. Время гелеобразования определяли на приборе Gel Timer, принцип работы которого основан на том, что алюминиевый стержень совершает движения вверх-вниз в пробирке с образцом, помещенной в нагревательный элемент. Когда происходит затвердевание образца, пробирка поднимается вверх вместе со стержнем. При этом останавливают таймер, запущенный в начале процесса, и фиксируют время. Термомеханические кривые были построены с помощью термомеханического анализатора TA Instruments TMA, в котором для пенетрационного эксперимента использован зонд с небольшим тонким наконечником, чтобы сфокусировать приложенную нагрузку на небольшой площади поверхности образца. Динамический механический анализ проводили на

анализаторе фирмы Mettler Toledo (Швейцария). Структуру отверженных композиций изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL 1610LV с энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа SSD X-Max Inca Energy (JEOL, Япония; Oxford Instruments, Великобритания).

В связи с тем, что разрабатываемые материалы планируется использовать в препреговой технологии, в работе исследовали динамику изменения степени отверждения композиций при различных температурах методом экстракции в аппарате Сокслета.

Результаты их обсуждения

Для отработки технологии получения образцов на основе модифицированной эпоксидной смолы на основании ранее проведенных работ было предложено несколько ступенчатых режимов отверждения [8, 9]. При разработке режима отверждения учитывалось влияние интенсивного нагрева и проведения процесса отверждения в областях высоких температур, которые могут способствовать образованию напряженных структур и термоокислительной деструкции винифлекса.

Отверждение композиций проводилось ступенчато, нагреванием в течение 1 ч при температуре 80° и 2 ч при температуре 120°С (1 режим) и нагреванием в течение 1 ч при температуре 80°С, 1 ч при температуре 120° и 1 ч при 140°С (2 режим). Иллюстрация режимов отверждения представлена на рис. 1. Также отверждение проводили, выдерживая композиции при 140°С в течение 3 ч (режим 3).

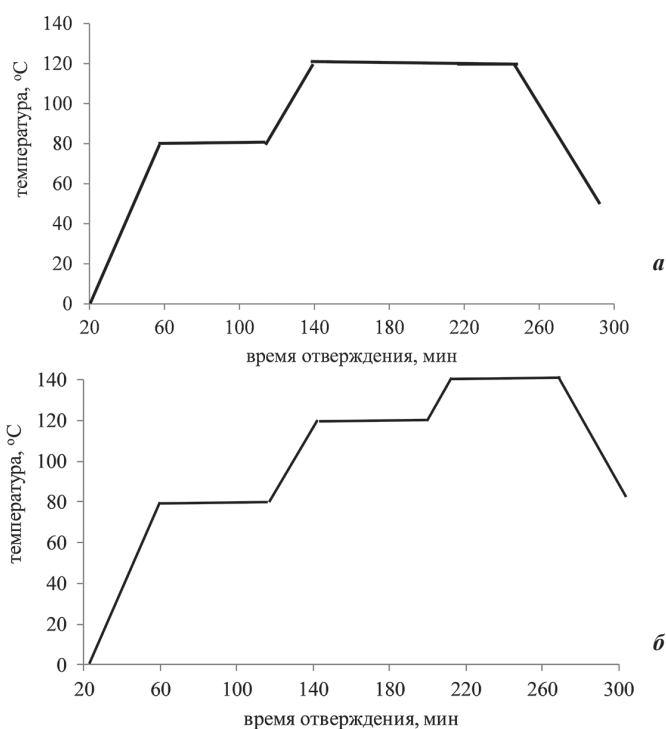


Рис. 1. Режимы отверждения композиций на основе ЭД-20: а) режим отверждения 1: 1 ч при 80°С, 2 ч при 120°С; б) режим отверждения 2: 1 ч при 80°С, 1 ч при 120°С, 1 ч при 140°С.

В результате проведенных исследований по отработке технологии отверждения образцов было установлено, что режим 2 является наиболее приемлемым. Ударная вязкость образцов, полученных по данному режиму, на 20–25% выше, чем у образцов, изготовленных по режиму 1 (рис. 2). По-видимому, дополнительная температурная ступень вблизи температуры стеклования способствует образованию более однородной структуры в полимере и уменьшает внутренние напряжения.

Характерно, что отверждение композиций при температуре 140°С, которая соответствует быстрому переходу полимера в гелеобразное состояние, приводит в итоге к снижению ударной вязкости на 25–40%.

В процессе стеклования изменяются свойства реактопластов, что даёт возможность измерять параметры данного перехода различными методами. Процесс стеклования сопровождается изменениями таких свойств материала, как теплоёмкость, коэффициент линейного расширения, модуль эластичности, газопроницаемость, диэлектрическая константа, свободный объём и многих других.

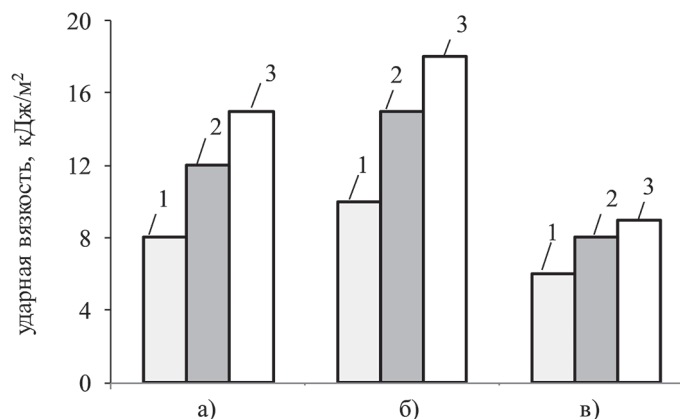


Рис. 2. Ударная вязкость исследуемых композиций при различных режимах отверждения: а) режим отверждения 1: 1 ч при 80°С, 2 ч при 120°С; б) режим отверждения 2: 1 ч при 80°С, 1 ч при 120°С, 1 ч при 140°С; в) режим отверждения 3 ч при 140°С. Состав композиций: 1 – ЭД-20 + DETDA 80; 2 – ЭД-20 + DETDA 80 + 10 мас.ч. винифлекс; 3 – ЭД-20 + DETDA 80 + 5 мас.ч. винифлекс.

Температура стеклования не является строго определённой температурой – это некоторый интервал температур, поэтому определяют среднюю температуру этого интервала, которая зависит от температурно-временного режима отверждения, плотности сшивки и т.д. На рис. 3 и 4 приведены температурные зависимости деформации и модуля упругости (E) отвержденных композиций: исходной и модифицированных винифлексом.

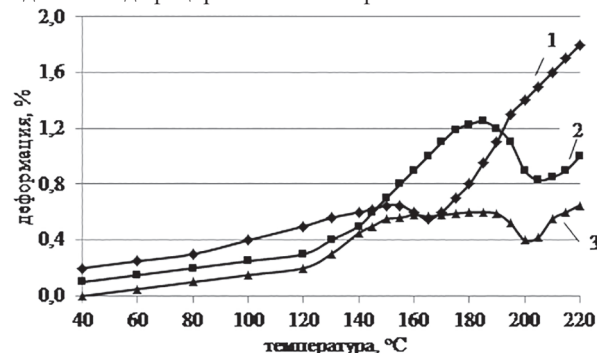


Рис. 3. Температурные зависимости деформации исходной и модифицированных (с разделением фаз и без) композиций: 1 – ЭД-20 + DETDA 80; 2 – ЭД-20 + DETDA 80 + 10 мас.ч. винифлекс; 3 – ЭД-20 + DETDA 80 + 5 мас.ч. винифлекс.

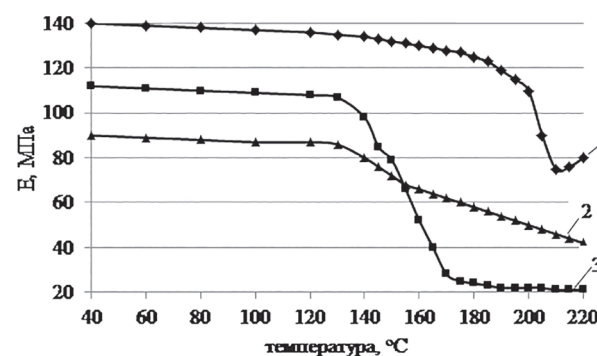


Рис. 4. Температурные зависимости модуля упругости исходной и модифицированных (с разделением фаз и без) композиций: 1 – ЭД-20 + DETDA 80 + 10 мас.ч. винифлекс; 2 – ЭД-20 + DETDA 80; 3 – ЭД-20 + DETDA 80 + 5 мас.ч. винифлекс.

Как видно из приведённых на рис. 3 и 4 данных, температура стеклования модифицированных композиций превышает температуру стеклования исходной композиции, что, вероятно, можно объяснить протеканием процесса отверждения винифлекса при выделении его в отдельную фазу.

Косвенно это подтверждается наличием максимумов на термомеханических кривых модифицированных композиций: при нагревании выше температуры стеклования наблюдается доотверждение, которое может быть вызвано химическими превращениями в винифлексе.

Методом сканирующей электронной микроскопии была исследована структура образцов отвержденных композиций. На рис. 5б

изображена микроструктура модифицированного образца, содержащего 10 мас.ч. винифлекса.

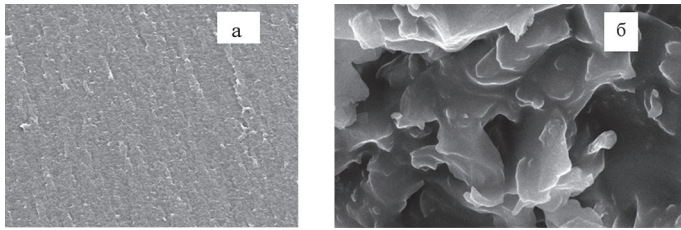


Рис. 5. Микрофазовая структура отверждённой модифицированной композиции, $\times 6000$:

а) ЭД-20 + DETDA 80; б) – ЭД-20 + DETDA 80 + 10 мас.ч. винифлекс.

Как видно из полученных данных, модифицированная эпоксидная композиция имеет изотропную микрофазовую структуру, которая образована агрегатами дисперсных частиц (светлые участки), равномерно распределенными в дисперсионной среде (темные участки).

Режим термообработки полуфабрикатов для формования (препрегов) подбирается в зависимости от растворителя для достижения необходимых параметров: липкости, драпируемости, жизнеспособности. В работе исследовалось влияние различных температур конвективной термообработки на свойства исходной и модифицированных композиций (рис. 6 и 7).

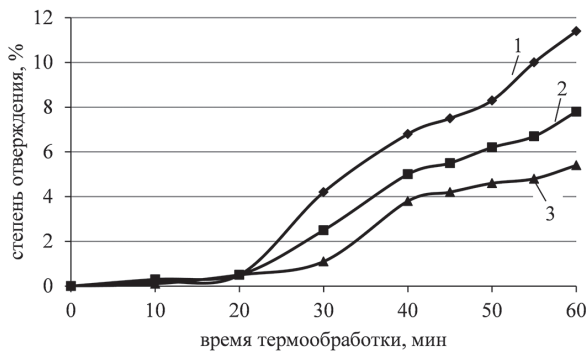


Рис. 6. Зависимость степени отверждения исходной и модифицированных композиций от времени термообработки при 100°C:

1 – ЭД-20 + DETDA 80; 2 – ЭД-20 + DETDA 80 + 5 мас.ч. винифлекс; 3 – ЭД-20 + DETDA 80 + 10 мас.ч. винифлекс.

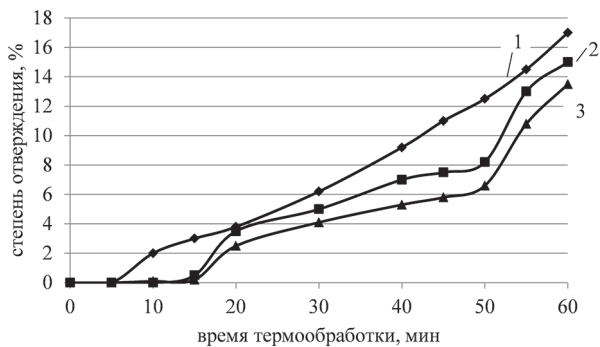


Рис. 7. Зависимость степени отверждения исходной и модифицированных композиций от времени термообработки при 120°C:

1 – ЭД-20 + DETDA 80; 2 – ЭД-20 + DETDA 80 + 5 мас.ч. винифлекс; 3 – ЭД-20 + DETDA 80 + 10 мас.ч. винифлекс

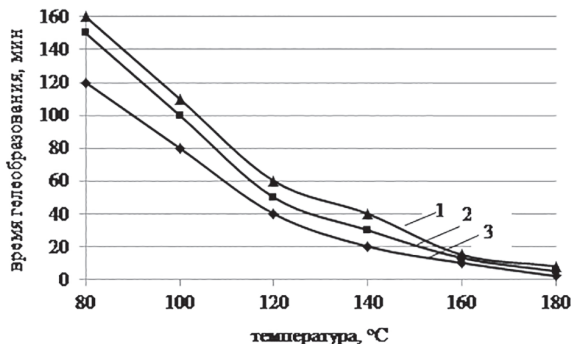


Рис. 8. Зависимость времени гелеобразования исходной и модифицированных композиций от температуры: 1 – ЭД-20 + DETDA 80 + 10 мас.ч. винифлекс; 2 – ЭД-20 + DETDA 80 + 5 мас.ч. винифлекс; 3 – ЭД-20 + DETDA 80.

При конвективной термообработке при 100°C степень отверждения более 5% достигается не менее чем через 40 минут в зависимости от содержания модификатора. Как видно из рис. 6 и 7 введение винифлекса замедляет процесс отверждения. При температуре 120°C процесс отверждения протекает более интенсивно. Следует отметить, что в промышленных условиях целесообразно проводить термообработку препрегов при более высоких температурах (ввиду необходимости малого времени пребывания препрега в сушильной камере).

Данные о степени отверждения композиций позволяют прогнозировать необходимую степень отверждения связующего в препрегах в зависимости от температуры и времени сушки.

Зависимость времени гелеобразования исходной и модифицированных композиций от температуры представлена на рис. 8.

Модификация эпоксидной смолы винифлексом позволяет значительно уменьшить скорость отверждения эпоксидной смолы, благодаря чему в процессе формования армированных пластиков по препреговой технологии становится возможным более полно удалить растворитель.

Заключение

На основании проведённых исследований показано, что материалы на основе ЭД-20, модифицированной винифлексом, сочетают достоинства и эпоксидных смол, и поливинилацеталей, и являются достаточно ударопрочными. Температурный режим отверждения определяет особенности фазового разделения, а, следовательно, размер частиц дисперсной фазы. Температурный режим отверждения оказывает существенное влияние на ударную вязкость полимерных композиций. При оптимальном режиме отверждения ударная вязкость эпоксидной композиции, модифицированной 5 мас.ч. винифлекса, повышается более чем в два раза.

Литература

- Синяков С.Д., Застрогина О.Б., Павлюк Б.Ф. Композиции на основе фенолформальдегидных смол, модифицированных поливинилацетатами (обзор) // Новости материаловедения. Наука и техника. – 2018. – №1–2 (29). С. 56–67.
- Brantseva T.V., Antonov S.V., Smirnova N.M., Solodilov V.I., Korohin R.A., Gorbunova I.Y., Shapagin A.V. Epoxy modification with poly(vinyl acetate) and poly(vinyl butyral). I. Structure, thermal, and mechanical characteristics // Journal of Applied Polymer Science. – 2016. – Т. 133. – № 41. – С. 44081.
- Кольшкин В.А., Тузова С.В., Кравченко Т.П., Коротеев В.А., Казаков С.И., Кербер М.Л., Дорошенко Ю.Е., Горбунова И.Ю. Изучение влияния условий отверждения на свойства клеев на основе эпоксидных олигомеров // Пластические массы. – 2013. – № 10. – С. 24–26.
- Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Шустов М.В. Особенности поведения эпоксидных связующих, модифицированных термопластом // Пластические массы. – 2003. – № 12. – С. 38–41.
- Сопотов Р.И., Зюкин С.В., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Дорошенко Ю.Е., Кравченко Т.П., Ильин В.И., Тузова С.Ю. Реакнетика отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного полисульфоном и полиэфиримидом // Пластические массы. – 2015. – № 11–12. – С. 7–9.
- Шуклина О.В., Лукина Н.Ф. Свойства нового теплостойкого клея ВС-10Т-У // Клеи. Герметики. Технологии. – 2012. – №5. – С. 8–9.
- Застрогина О.Б., Швец Н.И., Серкова Е.А., Вешкин Е.А. Пожаробезопасные материалы на основе фенолформальдегидных связующих // Клеи. Герметики. Технологии. – 2017. – №7. – С.22–27.
- Елбакиева А.В., Хлаинг Зо У, Трегубенко М.В., Костромина Н.В., Ивашкина В.Н. Свойства эпоксидных связующих, модифицированных поливинилформальдегидом // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – № 6 (202). – С. 32–34.
- Малаховский С.С., Хлаинг Зо У, Репина А.А., Костромина Н.В. Модифицированные связующие на основе эпоксидного олигомера, устойчивые к повышенным ударным нагрузкам // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – № 6 (216). – С. 59–61.

Применение неразрушающего теплового контроля при исследовании полимерно-металлических изделий

Application of non-destructive thermal control in the study of polymer-metal products

Н.Ф. МАЙНИКОВА¹, А.Ю. ГОРБУНОВА¹, Н.К. КАЛИНИНА², К.А. ЯКОВЛЕВА²

N.F. MAINIKOVA¹, A.YU., GORBUNOVA¹, N.K. KALININA², K.A. YAKOVLEVA²

¹ ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»

² ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

¹ Tambov State Technical University

² D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

maynikova.nf@yandex.ru, kalininaNK@yandex.ru

Современные комплексы теплового контроля, оснащённые вычислительной техникой, способны решать разнообразные задачи при контроле качества продукции. На примере экспериментальных данных, полученных при исследованиях тонкослойных полимерных покрытий на металлических основаниях, показаны методические возможности неразрушающего метода и измерительной системы теплового контроля.

Ключевые слова: неразрушающий тепловой контроль, полимерные покрытия, тепловое воздействие, математическое моделирование, теплопроводность, толщина покрытия.

Modern thermal control systems equipped with computers, are able to solve a variety of tasks in product quality control. On the example of experimental data obtained during the research of thin-layer polymer coatings on metal bases, the methodological capabilities of the non-destructive method and the measuring system of thermal control are shown.

Keywords: non-destructive thermal control, polymer coatings, thermal effects, mathematical modeling, thermal conductivity, coating thickness

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-59-61

Введение

Согласно используемым физическим явлениям, различают акустический, вихретоковый, магнитный, радиоволновый, оптический, тепловой, электрический и другие виды неразрушающего контроля (НК).

Поскольку полимерные материалы часто используются при изготовлении теплоизоляционных или теплопроводных материалов, часто возникает необходимость создания теплозащиты, работающей в пиковых, т.е. кратковременных условиях нагрева. В настоящее время используются контактные тепловые неразрушающие методы определения теплофизических свойств и толщины полимерных покрытий на металлических подложках [1–3]. При реализации таких методов тепловое воздействие и получение измерительной информации осуществляют с помощью выносного измерительного зонда (ИЗ). Нагрев свободной поверхности покрытия осуществляется на ограниченном участке. Разработка адекватной математической модели при создании метода является важной задачей [3].

Для тепловых расчетов двухслойных материалов (полимерное тонкослойное покрытие на металлической подложке) наиболее подходят аналитические и приближенные аналитические решения. Основные физические свойства среды, как правило, в явном виде представлены в них. Приближенные решения достаточно упрощены, но имеют аналитическую форму и наиболее приспособлены для использования их в инженерной практике [4].

Следует указать на известный метод НК толщины тонкослойного полимерного покрытия металлического изделия, в котором искомую величину определяют по зависимости, полученной из анализа соответствующей упрощённой математической модели. Метод реализуется с помощью плоского нагревателя постоянной

мощности, которым поочередно нагревают поверхность без покрытия и поверхность с покрытием. Толщину полимерного покрытия определяют по соответствующей математической модели теплопереноса [2].

К основным недостаткам данного метода следует отнести низкие точность и производительность определения теплопроводности полимерных покрытий, необходимость реализации двух стадий, когда поочередно нагревают поверхность без покрытия и поверхность с покрытием.

Для повышения точности и производительности оценки теплопроводности полимерных покрытий неразрушающим способом был разработан метод контроля, который с помощью математической модели теплового процесса позволяет получить информацию для расчета теплопроводности полимерного покрытия за один эксперимент. В данной работе рассматривается математическая модель теплопереноса, реализующая режим регуляризации теплового процесса для определенной (локальной) области исследуемого двухслойного объекта [1, 3, 5].

Метод неразрушающего теплового контроля

Используемый в работе метод основан на изучении двухслойной системы, в которой полимерное покрытие толщиной h_1 приведено в соприкосновение с поверхностью тела, имеющего другие термические коэффициенты (металлическая подложка). На свободную поверхность покрытия воздействует источник тепла постоянной мощности $q = q_1 = \text{const}$. Первый слой (полимерный) имеет свойства: теплопроводность λ_1 , теплоёмкость c_1 , плотность ρ_1 ; второй слой (металлическая подложка из стали) – высокотеплопроводный – характеризуется теплофизическими свойствами λ_2 , c_2 , ρ_2 .

Использованная тепловая схема представлена на рис. 1.

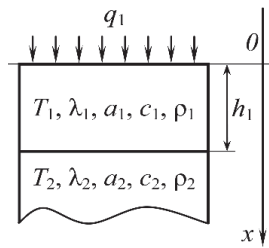


Рис. 1. Тепловая схема метода.

Для определения теплопроводности материала покрытия был осуществлен нагрев двухслойного тела через бесконечный плоский нагреватель постоянной мощности и найдено условие адекватности реального теплопереноса тепловому процессу в двухслойном объекте. Для этой цели в работе выбрана математическая модель процесса, реализуемая при режиме регуляризации теплового процесса для определенной (локальной) области исследуемого объекта [1, 3, 5].

Избыточная температура T_1 распределена по толщине полимерного слоя h_1 в любой момент времени (τ) по зависимости, полученной в результате решения обратной краевой задачи теплопроводности [1]:

$$T_1(0, \tau) = \frac{2q}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{\tau}}{\varepsilon_2} + \left(1 - \frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_2^2}\right) \frac{qh_1}{\lambda_1}. \quad (1)$$

Выражение (1) можно представить в виде линейной зависимости:

$$T(0, \tau) = b_1 \sqrt{\tau} + b_0, \text{ где } b_1 = \frac{2q}{\sqrt{\pi}\varepsilon_2}.$$

Так как первый слой объекта (полимерное покрытие) низко-теплопроводный, а второй (металлическая подложка) – высоко-теплопроводный, то $\lambda_1 \ll \lambda_2$ и тепловая активность $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2$. Выражение (1) преобразуется к виду:

$$b_0 = \left(1 - \frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_2^2}\right) \cdot \frac{q \cdot h_1}{\lambda_1} \approx \frac{q \cdot h_1}{\lambda_1}.$$

Расчётные зависимости метода выражаются через уравнения:

$$h_1 = \frac{\lambda_1 \cdot b_0}{q} \text{ и } \lambda_1 = \frac{q \cdot h_1}{b_0}.$$

Из данных выражений при реализации одномерного распространения тепла и режима регуляризации в эксперименте при известной величине теплопроводности полимера можно определить h_1 и, зная толщину слоя полимера h_1 , можно определить теплопроводность.

Измерительная система

Теплопроводность изучаемых полимерных покрытий на стальной пластине определяли, используя измерительную систему (ИС), разработанную в Тамбовском государственном техническом университете [6]. Детальные описания схемы ИС, конструкции и работы отдельных модулей представлены в работах [1, 3, 6].

Измерительный зонд (ИЗ) устанавливали на поверхность полимерного покрытия полимерно-металлического тела. Полимерное покрытие подвергалось воздействию постоянной мощности на небольшом локальном участке поверхности радиусом R_n . Нагреватель, выполненный в виде тонкого диска, был встроен в подложку ИЗ (рис. 2).

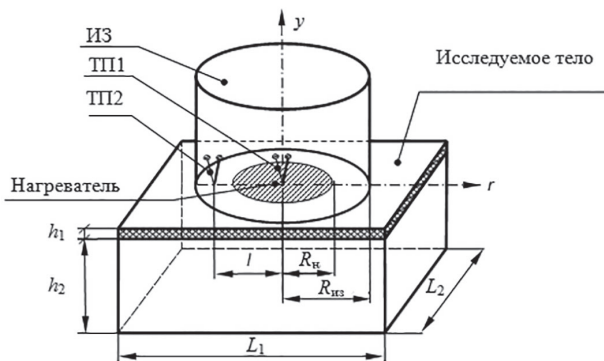


Рис. 2. Измерительная схема.

В состав измерительной системы (рис. 3) входят: персональный компьютер (ПК), плата, измерительный зонд, регулируемый блок питания (БУП). В состав ИЗ входят: плоский нагреватель постоянной мощности (Н), термодатчики (ТП1 и ТП2), блок холодных спаев (БХС) [6].

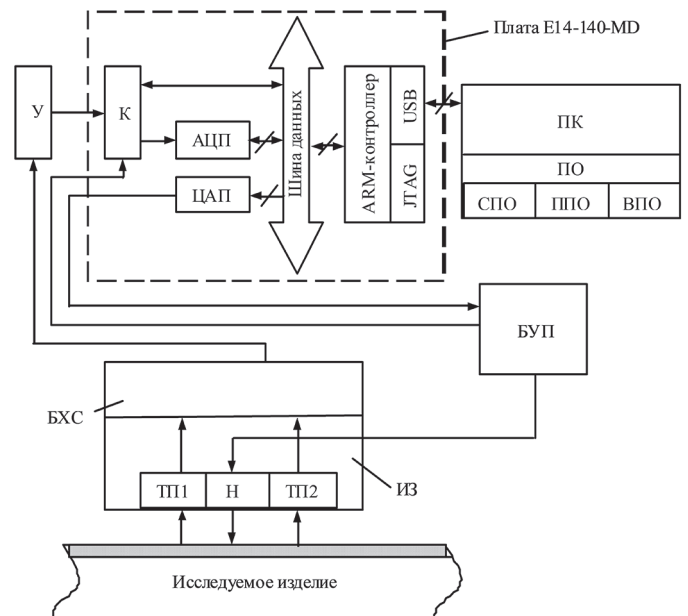


Рис. 3. Структурная схема измерительной системы.

Сигнал с термодатчиков поступает через усилитель (У) на вход управляющей платы. Плата содержит ARM-контроллер, который осуществляет управление платой и поддерживает интерфейсы USB и отладочный JTAG, аналого-цифровой преобразователь (АЦП). Коммутатор (К) предназначен для коммутации сигналов с аналоговых входов. Цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП) работает в асинхронном и синхронном режимах. Программное обеспечение (ПО) реализует алгоритмы управления режимами эксперимента, определения искомым величин (толщины первого слоя – h_1 или теплопроводности материала покрытия – λ_1). Результаты обрабатываются с помощью пакета программ LabVIEW и Microsoft Excel.

Экспериментальные исследования

Исследования осуществляли на двухслойных изделиях в виде стальных пластин с полимерными покрытиями:

- а) акриловым термостойким покрытием марки «Престиж» [7],
- б) полиуретановым покрытием марки «Симфония Виннер» [8].

Акриловая термостойкая эмаль выдерживает нагревание до 100°C и предназначена для окрашивания радиаторов отопления, труб, металлических конструкций. Выпускается согласно ТУ 2316-009-88753220-2005.

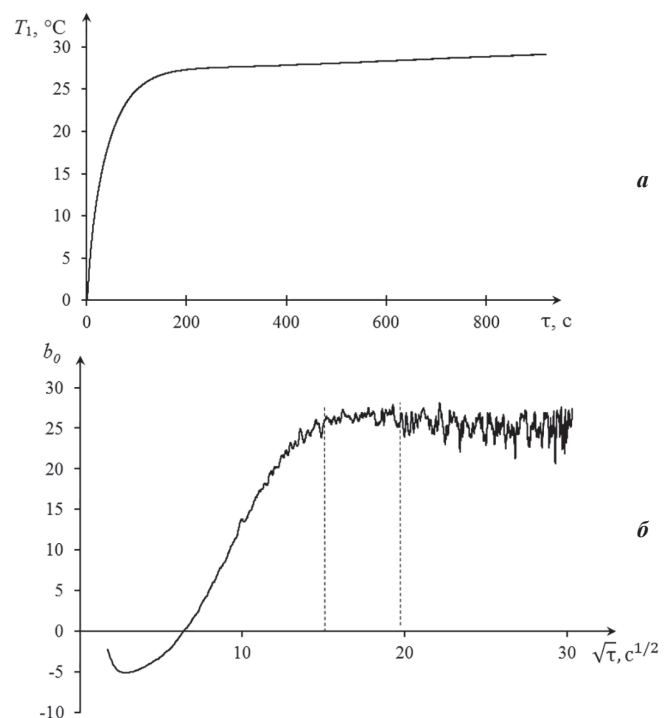


Рис. 4. Термограмма $T_1 = f(\tau)$ (а); $b_0 = f(\sqrt{\tau})$ (б).

Таблица 1. Результаты экспериментов, полученные на акриловом покрытии.

№ опыта	$\lambda_{1н}$, Вт/(м·К)	b_0	λ_1 , Вт/(м·К)	$\delta = \frac{\lambda_{1н} - \lambda_1}{\lambda_{1н}} \cdot 100, \%$	
Серия №2	1	0,088	33,08	0,090	2,6
	2	0,088	31,65	0,094	7,2
	3	0,088	30,42	0,081	7,0
Серия №3	1	0,088	45,85	0,087	1,3
	2	0,088	47,14	0,084	4,0
	3	0,088	46,69	0,085	3,1

Таблица 2. Результаты экспериментов, полученные на полиуретановом покрытии.

№ опыта	$h_{1н}$, мм	$\lambda_{1н}$, Вт/(м·К)	b_0	λ_1 , Вт/(м·К)	$\delta = \frac{\lambda_{1н} - \lambda_1}{\lambda_{1н}} \cdot 100\%$
1	0,49	0,1	49,968	0,096	4
2	0,50	0,1	51,020	0,096	4
3	0,52	0,1	53,125	0,095	5
4	0,54	0,1	55,230	0,095	5

Теплопроводность акрилового покрытия (табличное значение) – 0,088 Вт/(м·К). Радиус нагревателя – 0,004 м. Временной шаг измерения температуры – 0,25 с. Испытания проводили при мощности теплового воздействия – 19904,46 Вт/м². Изделия с акриловым покрытием толщиной $h_{1н} = 0,11$ мм (заранее измеренное значение с помощью электронного штангенциркуля как разница толщины двухслойного изделия и толщины пластины без покрытия) использовали для калибровки ИС. Теплопроводность определяли на изделиях с акриловым покрытием толщиной 0,15 и 0,20 мм

На рис. 4а представлена термограмма $T_1 = f(\tau)$, зарегистрированная термоприёмником ТП1 при проведении градуировочного эксперимента на изделии с толщиной акрилового покрытия $h_{1н} = 0,11$ мм. T_1 – избыточная температура.

На рис. 4б представлен график зависимости $b_0 = f(\sqrt{\tau})$, выделен рабочий участок, соответствующий регуляризации теплового процесса при распространении тепла, как «плоская вершина».

Градуировочный эксперимент (серия опытов 1) позволил определить значение постоянной прибора [6].

По зависимостям $b_0 = f(\sqrt{\tau})$, построенным по термограммам, зарегистрированным термоприёмником ТП1, определяют значения величины b_0 и значения теплопроводности материала покрытия для каждого опыта серий 2 и 3.

Результаты экспериментов по определению теплопроводности акрилового покрытия (серии 2 и 3) и полиуретанового покрытия представлены в таблицах 1 и 2.

Полиуретановая эмаль марки «Симфония Виннер» предназначена для окраски наружных и внутренних поверхностей, например, металлических крыш, радиаторов отопления и т.д. Эмаль содержит антикоррозионные добавки и наносится на металлические поверхности без грунтовок в два слоя.

На образцах с полиуретановым покрытием получены результаты экспериментов при мощности теплового воздействия на нагревателе – 9753 Вт/м². Время проведения экспериментов – 600 с; табличное значение теплопроводности материала покрытия ($\lambda_{1н}$) – 0,1 Вт/(м·К).

Представленные в таблицах 1 и 2 данные подтверждают работоспособность метода и ИС. Погрешность определения теплопроводности покрытий составляет $\delta = 1,1-7,2\%$, что допустимо для определения данной величины.

Снижение погрешности способа для определения теплопроводности полимерных покрытий, по аналогии с работами [9, 10], возможно по результатам анализа точности.

Нормированные метрологические характеристики, которые устанавливаются нормативными документами [11], целесообразно вводить для ИС после рассмотрения вопросов оптимизации процесса измерения.

Выводы

Как показали исследования тонкослойных полимерных покрытий на металлических основаниях, проведенные неразрушающим тепловым методом с помощью разработанной авторами измерительной системы, при известной толщине слоя полимера можно определить теплопроводность полимерных покрытий в одном краткосрочном эксперименте с допустимой погрешностью.

Литература

1. Теоретическое обоснование теплового метода неразрушающего контроля двухслойных изделий / И.В. Рогов, Н.П. Жуков, Н.Ф. Майникова, Н.В. Лунева // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2009. – №9 (23) – С. 93–99.
2. Чернышов В.Н., Пудовкин А.П., Муромцев Ю.Л. и др. Способ неразрушающего контроля толщины плёночного покрытия изделия. Патент № 1663628 РФ, G 01B 11/06, Опубл. 15.07.1991, Бюл. № 26.
3. Modeling of the process of heat transfer from a plane heat source of constant strength in thermophysical measurements / Zhukov N.P., Mainikova N.F., Rogov I.V., Pudovkina E.V // Journal of Engineering Physics and Thermophysics.– 2012. –Volume 85. – №1. – С. 203–209.
4. Кудинов В.А. Аналитические решения задач теплопереноса и термоупругости для многослойных конструкций / Кудинов В.А., Карташов Э.М., Калашников В.В. – М.: Высшая школа. – 2005. – 430 с.
5. Лыков А.В. Теория теплопроводности. – М.: Высш. школа, 1967. – 599 с.
6. Жуков Н.П. Измерительно-вычислительная система неразрушающего контроля теплофизических свойств / Н.П. Жуков, Н.Ф. Майникова // Приборы и техника эксперимента. – 2005. – №4 – С.164–166.
7. <http://www.prestige-holding.ru/prestige/emali/emal-ferrum.html>
8. <https://rostovkraska.ru/p161608622-symphony-winner-shelkovisto.htm>
9. Estimation of systematic Errors of the Multimodel Method for Non-destructive Determination of the Thermophysical Properties of Solid Materials / N.F. Mainikova, N.P. Zhukov, I.V. Rogov, A.O. Antonov // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2014. – Т. 87. – № 4. – С.880–887.
10. Evaluation of Random Errors of the Multimodel Method of Nondestructive Determination of the Thermophysical Properties of Solid Materials / N.F. Mainikova, N.P. Zhukov, I.V. Rogov, A.O. Antonov // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2014. – Т. 87. – № 6. – С.1398–1406.
11. ГОСТ 8.009–84 ГСИ. Нормируемые метрологические характеристики средств измерений.

Конструкционные материалы радиотехнического назначения, модифицированные углеродными нанотрубками

Reinforced materials for radio engineering modified with carbon nanotubes

И.Д. КРАЕВ¹, А.Е. СОРОКИН¹, Ю.В. ОЛИХОВА², Ю.М. ТИТКОВА¹

I.D. KRAEV¹, A.E. SOROKIN¹, YU.V. OLIKHOVA², YU.M. TITKOVA¹

¹ Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

² ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

¹ Federal state unitary enterprise “All-Russian scientific research institute of aviation material”, State research center of the Russian Federation (FSUE “VIAM”)

² D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
yuolihova@muctr.ru

В работе приведены результаты исследований влияния углеродных нанотрубок (УНТ) на радиотехнические (коэффициент отражения), электрофизические (поверхностное электросопротивление), термомеханические и прочностные свойства стеклопластиков на основе эпоксидного связующего. Предложены составы и технологические параметры изготовления образцов стеклопластиков. Показано изменение электрофизических и радиотехнических характеристик образцов стеклопластиков с ростом концентраций УНТ.

Ключевые слова: радиотехнические свойства, стеклопластик, углеродные нанотрубки, температура стеклования, аппрет, прочность.

The paper presents the results of studies of the influence of carbon nanotubes (CNTs) on radio engineering (reflection coefficient), electrophysical (surface electrical resistance), thermomechanical and strength properties of fiberglass based on epoxy binder. The compositions and technological parameters of the manufacture of fiberglass samples are proposed. The change in the electrophysical and radio technical characteristics of fiberglass samples with increasing concentrations of CNTs is shown.

Keywords: radio engineering properties, fiberglass, carbon nanotubes, glass transition temperature, size, strength

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-62-66

Введение

Материалы радиотехнического назначения находят широкое применение для обеспечения электромагнитной совместимости антенных систем, бортового и радиоэлектронного оборудования [1–3]. В настоящее время спектр разработанных для этих целей материалов достаточно широк [4]. Они различаются по составу, способу нанесения, конструктивным особенностям, области защитного действия и другим критериям. Особый интерес представляют конструкционные радиопоглощающие материалы (КРПМ). В отличие от покрытий радиотехнического назначения, они способны не только защищать от действия ЭМИ, но и нести при этом конструктивные нагрузки.

Как правило, КРПМ представляют собой полимерные композиты различного состава. Полимерной матрицей служат термо- (полиолефины, поливинилловый спирт, поливинилхлорид) или реактопласты (эпоксидные, полиэфирные кремнийорганические смолы) [5–9]. В качестве наполнителей применяют дисперсные и армирующие (стеклянные, углеродные, арамидные) волокна, ленты и ткани. При наполнении полимеров используют электропроводящие (графит, сажа) и магнитные (порошки ферромагнитных металлов и ферритов) частицы [10, 11]. В настоящее время большой интерес представляют наноразмерные функциональные наполнители: графен, углеродные нанотрубки (УНТ), наночастицы металлов и ферритов [12, 13]. В связи с многообразием областей применения КРПМ разработка новых, более совершенных материалов и структур не прекращается [14, 15].

Замещение металлических материалов полимерными композитами при изготовлении ряда узлов, деталей и других элементов конструкций современной техники, в том числе ряда летательных аппаратов [16] и морских средств [17], является актуальной зада-

чей [18]. Во-первых, это связано со снижением массогабаритных характеристик изделий, что, в свою очередь, позволяет обеспечивать энергосбережение и повышать тактико-технические показатели (повышение грузоподъемности, времени эксплуатации и прочие). Разработка новых КРПМ позволит снизить как массогабаритные характеристики технических средств, так и понизить трудоемкость при их изготовлении (например, вследствие отсутствия необходимости в нанесении радиопоглощающих покрытий на металлическую обшивку изделий).

Приемлемым пластиком при изготовлении КРПМ являются стеклопластики на основе эпоксидных связующих [19]. В работе [20] описан КРПМ авиационного назначения, представляющий собой стеклопластик на основе эпоксидного связующего, наполненный науглероженным волокном.

УНТ являются перспективным наполнителем для регулирования электрофизических и радиотехнических параметров полимерных композитов в связи с их волокнистой формой, размером и собственными проводящими свойствами. За счет высокого значения аспектного отношения (более 100) и малых размеров УНТ способны значительно повышать электропроводность композитов при крайне низких концентрациях [21]. По сравнению с материалами, содержащими углеродные волокна, графит и электропроводящую сажу, достижения близких электропроводящих характеристик возможно при концентрациях УНТ в композитах на 1–2 порядка ниже, что может обеспечить заметное снижение массогабаритных характеристик КРПМ и в меньшей степени повлиять на снижение их физико-механических свойств [22].

Настоящая работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 15.3. «Материалы и покрытия для защиты от действия ЭМИ, ударных, вибрационных, акустических и

электрических воздействий» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [23].

Цель работы: исследование влияния УНТ на радиотехнические, электрофизические, термические и механические свойства образцов стеклопластиков на основе эпоксидного связующего.

1. Объекты и методы исследования

Объектами исследований являлись образцы полимерных композиций и стеклопластиков, полученных с использованием следующих компонентов: эпоксидная смола ЭД-20 ГОСТ 10587-84 с массовой долей эпоксидных групп 21,0 мас.% производства АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ»; отвердитель 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДАДФС) ТУ 2494-001-30163604-2013 (поставщик ООО «Инкем»); стеклоткань Э1-100 ГОСТ 19907-83 производства ООО ХК «Спецтехноткань»; ацетон ГОСТ 2768-84 (поставщик компания «Нерс+»). Для получения эпоксидного связующего смолу и отвердитель смешивали в массовых соотношениях 3:1. Для улучшения смачивания стеклоткани связующим применяли аппреты (ООО «Пента-91»): аминотриэтилметоксисилан (аппрет 1), аминный эквивалент которого составляет 40,3 г/экв, и 3-глицидилоксипропилтриметоксисилан (аппрет 2), содержащий 18,2 мас.% эпоксидных групп. Функциональным наполнителем являлись углеродные нанотрубки «Таунит МД» (ТУ 2166-001-02069289-2006) производства ООО «НаноТехЦентр», свойства которых представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики УНТ марки «Таунит-М».

Наименование показателя	Значение показателя
Внешний диаметр, нм	8–30
Внутренний диаметр, нм	5–15
Длина, мкм	≥ 20
Удельная поверхность, м ² /г	≥ 270
Насыпная плотность, г/см ³	0,025–0,06

УНТ вводили в состав связующего в виде суспензии в ацетоне с концентрацией УНТ от 0,025 до 0,25 мас.%. Содержание УНТ в составе связующего варьировалось от 0,1 до 1,0 мас.%. Значения объемной плотности образцов стеклопластиков определялись в соответствии с разделом 2 по ГОСТ 15139-69.

Определение коэффициента отражения (КО) ЭМИ образцов осуществляли на проводящей металлической подложке, изготовленной из алюминиевого сплава Д16, в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц с использованием измерителя КСВН типа Р2-61 с рупорной антенной с размером апертуры 80×80 мм, в соответствии с ГОСТ 30381-95. Оценку поверхностного электросопротивления проводили по ГОСТ 30878-2003. Морфологию отвержденных образцов изучали с использованием электронного сканирующего микроскопа JSM-6490LV. Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили, применяя универсальный высокочувствительный дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix по ГОСТ Р 55134-2012 при скорости нагревания 20°С/мин. Термомеханический анализ (ТМА) образцов, представляющих собой цилиндры диаметром и высотой 10 мм, проводили на консистометре Хепплера при скорости нагревания 2°С/мин и импульсном приложении нагрузки (9,8 Н). Термогравиметрический анализ (ТГА) связующего проводили в соответствии с ГОСТ 29127-91 с использованием вакуум-плотных микротермовесов TG 209 F1 Libra фирмы Netzsch. Предел прочности при растяжении определяли по ГОСТ 11262-80 на универсальной испытательной машине Z050 TH.

2. Технологические параметры изготовления связующего и образцов стеклопластиков

Для изготовления образцов стеклопластика осуществляли следующие операции:

1. Диспергирование УНТ в ацетоне с использованием ультразвуковой ванны УЗВ-4.0 ТТЦ;
2. Приготовление связующего путем смешения ЭД-20 и ДАДФС при перемешивании на верхнеприводной мешалке HeidolphRZR 2021 со скоростью вращения 2000 об/мин;
3. Введение суспензии УНТ в ацетоне в эпоксидное связующее при механическом перемешивании;

4. Раскрой стеклоткани на заготовки и нанесение раствора связующего методом шприцевания;

5. Сушка полученных препрегов при комнатной температуре в течение 12 ч, затем в вакуумном сушильном шкафу VD-53 при температуре 60°С до полного удаления ацетона;

6. Сборка пакетов соответствующих размеров (образец стеклопластика толщиной 1 мм получали из 10 слоев препрегов), помещение их в гидравлический пресс рамной конструкции ORMA MACCHINE Type: PSA 5/5 и дальнейшая выдержка при температурах 120°С в течение 1 ч и 160°С в течение 2 ч под давлением.

Значения объемной плотности изготовленных образцов стеклопластиков составили 1,45±0,02 г/см³.

3. Результаты и их обсуждение

3.1 Радиотехнические и электрофизические свойства стеклопластиков

Для исследования влияния УНТ на значения поверхностного электросопротивления были изготовлены серии образцов стеклопластиков толщиной 1 мм, содержащих в своем составе УНТ с концентрациями от 0 до 1% по массе связующего. Результаты исследований представлены в таблице 2.

Таблица 2. Значения поверхностного электросопротивления образцов стеклопластика с различными концентрациями УНТ.

Наименование показателя	Содержание УНТ в составе связующего, мас. %					
	0	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00
Электросопротивление, кОм	>1000	59,76	20,75	2,03	0,24	0,04

Согласно результатам исследований (таблица 2), с ростом концентраций УНТ в составе связующего отмечалось значительное снижение значений поверхностного электросопротивления образцов стеклопластиков: при увеличении содержания УНТ с 0,1 до 0,5 мас.% этот показатель уменьшался приблизительно в 500 раз.


Для оценки радиотехнических характеристик образцов стеклопластиков проводили измерения КО ЭМИ в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц. Результаты измерений представлены в таблице 3.

Таблица 3. Значения КО в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц для образцов стеклопластика толщиной 1 и 2 мм.

Содержание УНТ в связующем, мас. %	Толщина, мм	Значения коэффициента отражения от частоты (ГГц), дБ				
		8	9	10	11	12
0	1	-0,1	-0,1	-0,2	-0,2	-0,2
0,10	1	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7
0,25	1	-1,3	-1,5	-1,9	-2,3	-2,4
0,50	1	-1,6	-1,8	-2,2	-2,7	-2,9
0,75	1	-2,9	-3,5	-3,5	-4,0	-4,0
1,00	1	-2,4	-2,4	-2,4	-2,5	-2,5
0	2	-0,1	-0,2	-0,2	-0,1	-0,2
0,50	2	-8,0	-7,0	-9,0	-7,2	-6,5
0,75	2	-11,5	-10,5	-9,0	-8,5	-6,0
1,00	2	-3,1	-2,9	-2,4	-2,6	-2,7

Из приведенных в таблице 3 данных видно, что в исследуемом диапазоне частот наблюдалось снижение значений КО образцов стеклопластиков с ростом концентраций УНТ до 0,75 мас.%. Дальнейшее повышение концентрации наночастиц в связующем нецелесообразно в связи с ростом отражения согласно данным, полученным на образцах стеклопластиков с концентрациями УНТ, превышающими 0,75 мас.%. При увеличении толщины образцов стеклопластиков (с 1 мм до 2 мм) наблюдалось снижение значений КО в исследуемом диапазоне частот. Наиболее низкие значения КО ЭМИ в исследуемом диапазоне частот характерны для образцов стеклопластика толщиной 2 мм, содержащих 0,75% УНТ по массе в составе связующего.

3.2. Исследование образцов стеклопластиков методом сканирующей электронной микроскопии

Была проведена сканирующая электронная микроскопия изготовленных образцов стеклопластиков. На рис. 1 представлена микрофотография скола образца стеклопластика с концентрацией УНТ 1 мас.%.


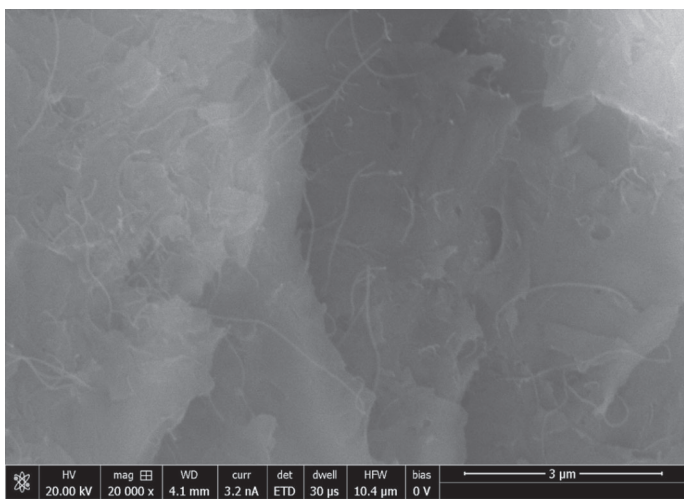


Рис. 1. Микрофотография скола образца стеклопластика с концентрацией УНТ 1 мас. %.

Как видно из рис. 1, УНТ в объеме связующего распределены недостаточно равномерно, наблюдались отдельные агрегаты размером до 2–3 мкм. Преобладающая форма агрегатов – вытянутая.

3.3. Изучение влияния УНТ на термические свойства связующего

Для выявления влияния УНТ на термические свойства связующего были проведены исследования методами ДСК, ТГА и ТМА (рис. 2–4).

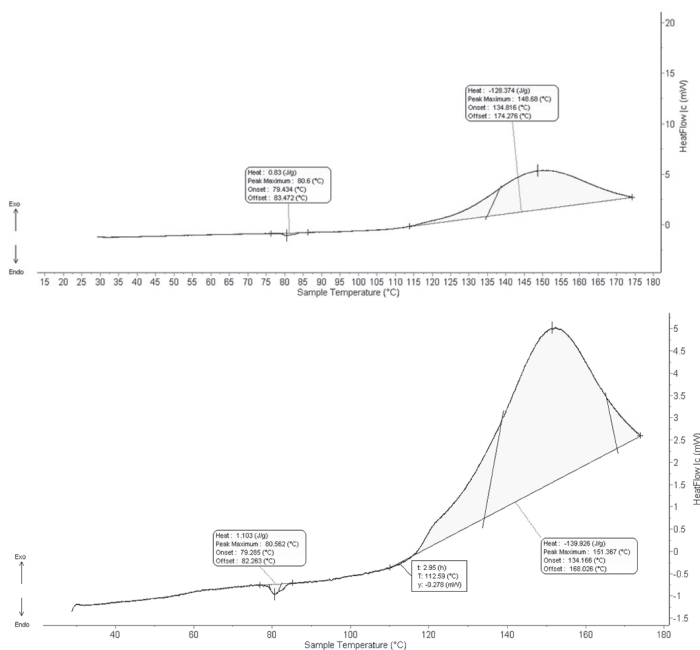


Рис. 2. ДСК кривые связующих. Содержание УНТ, мас. %: а – 0; б – 0,75.

На кривой ДСК связующего, содержащего 0,75 мас. % УНТ (рис. 2, кривая 2), наблюдались следующие изменения:

- сдвиг максимума пика отверждения в сторону больших температур (151,4 против 79,4°C);
- уменьшение температурного интервала протекания процесса отверждения (33,9 против 39,5°C);
- незначительное (примерно на 8%) увеличение теплового эффекта, которое может объясняться протеканием химических реакций между функциональными группами на поверхности УНТ и реакционными группами компонентов связующего.

Следует отметить, что по данным ДСК введение УНТ не оказывало существенного влияния на значение температуры стеклования (T_c) связующего. Невысокие значения T_c (79,3 и 79,4°C) объясняются тем, что исследованию подвергались неотвержденные связующие.

Иной результат был получен при исследовании отвержденных образцов связующих методом ТМА (рис. 3).

По термомеханическим кривым были определены T_c и рассчитаны параметры сетчатой структуры отвержденных связующих (модуль высокоэластичности E , молекулярная масса кинетического

сегмента цепи M_c и плотность сшивки n_c) по формулам, приведенным в [24]. Полученные результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты ТМА.

Содержание УНТ в связующем, мас. %	T_c , °C	E , МПа	M_c , г/моль	$n_c \cdot 10^{-3}$, моль/см ³
0	188	11,4	1400	0,97
0,75	195	9,8	1660	0,83

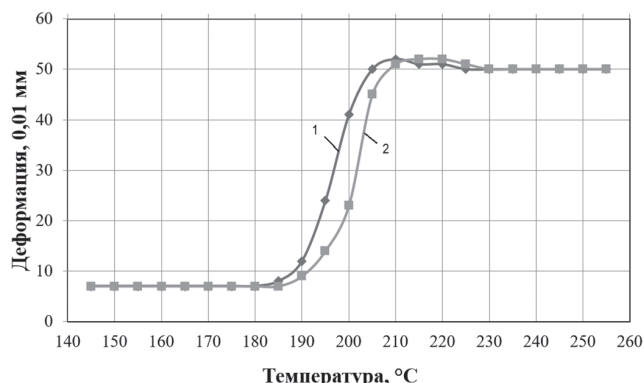


Рис. 3. Термомеханические кривые отвержденных связующих. Содержание УНТ, мас. %: 1 – 0; 2 – 0,75.

Термомеханические исследования показали (таблица 4), что введение УНТ приводит к повышению деформационной теплоустойчивости, характеризуемой T_c , при незначительном снижении E . Повышение T_c , вероятно, объяснялось образованием химических связей между компонентами связующего и УНТ, а уменьшение модуля – снижением плотности сетки, вызванным недостаточно равномерным распределением УНТ в связующем.

Изучение влияния УНТ на термоокислительную стабильность связующего и стеклопластиков проводили методом ТГА (таблица 5).

Таблица 5. Результаты ТГА связующих.

Содержание УНТ в связующем, мас. %	Температура, °C при потере массы, %			
	5	50	80	95
0	382	417	557	600
0,75	379	413	562	602

Термогравиметрические кривые обоих связующих имеют две ярко выраженные ступени потери массы – при 300–500 и 520–680°C, что согласуется с данными, полученными для аналогичных систем [25]. Уменьшение массы у обоих связующих начиналось одновременно – при 300°C. На первой ступени скорость потери массы модифицированным связующим превышала этот показатель у связующего, не содержащего УНТ. Однако на второй ступени термоокислительная деструкция связующего с УНТ замедлялась, и потеря массы на этом этапе становилась меньше, чем у исходного связующего.

Проведенные термогравиметрические исследования образцов стеклопластиков, полученных на основе исследуемых связующих, выявили, что обе ТГ-кривые (накладывались друг на друга) также имели две ступени потери массы – при 295°C и свыше 450°C. Температуры деструкции связующих и стеклопластиков, определяемые по пятипроцентной потере массы, составили 380±2°C. Общая потеря массы образцами стеклопластиков составила 38% (таблица 6).

Таблица 6. Результаты ТГА стеклопластиков.

Содержание УНТ в связующем, мас. %	Температура, °C при потере массы, %		
	5	25	38
0	381	530	700
0,75	381	530	700

3.4. Изучение влияния аппретов на радиотехнические и механические свойства стеклопластиков

Хорошее смачивание является залогом качественной пропитки стеклоткани, позволяющей избежать образования пор и пустот в композите, обеспечивающей повышенную адгезионную прочность и улучшенные механические свойства стеклопластика. Известным приемом, обеспечивающим улучшение смачивания наполнителей

связующим, является использование аппретов. В данной работе для аппретирования стеклоткани применяли аминоэтиламинотриметоксисилан (аппрет 1) и 3-глицидилоксипропилтриметоксисилан (аппрет 2). Выбор аппретов обусловлен наличием в их составе реакционноспособных аминных или оксидных групп, которые будут способствовать встраиванию аппрета в оксидное связующее, а также метоксильных групп, активных по отношению к наполнителю [26]. Критериями оценки влияния аппретов на свойства образцов стеклопластиков, содержащих 0,75 мас.% УНТ, служили показатели КО и пределов прочности при растяжении (таблицы 7 и 8).

Таблица 7. Значения КО образцов стеклопластиков различного состава в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц.

Наличие аппрета	Толщина образца, мм	Значения КО от частоты (ГГц), дБ				
		8	9	10	11	12
Без аппрета	1	-2,9	-3,5	-3,5	-4,0	-4,0
Аппрет №1	1	-2,7	-3,4	-3,3	-3,8	-4,0
Аппрет №2	1	-2,8	-3,5	-3,4	-3,7	-3,9
Без аппрета	2	-11,5	-10,5	-9,0	-8,5	-6,0
Аппрет №1	2	-11,3	-10,8	-9,2	-8,5	-6,1
Аппрет №2	2	-11,4	-10,6	-9,0	-8,7	-5,9

Таблица 8. Значения предела прочности при растяжении образцов стеклопластиков толщиной 2 мм.

Содержание УНТ в связующем, мас. %	Предел прочности при растяжении, МПа		
	Без аппретов	Аппрет 1	Аппрет 2
0	267	310	312
0,75	235	265	276

Согласно результатам, представленным в таблице 7, влияние выбранных аппретов на значения КО образцов стеклопластика незначительно (на уровне погрешности измерений) по сравнению с образцами без аппретов.

Использование аппретов привело к повышению значений пределов прочности при растяжении образцов стеклопластика более чем на 10–15% (таблица 8). Значения пределов прочности при растяжении у образцов стеклопластиков, содержащих УНТ, оказались на 12–15% ниже, по сравнению с показателями немодифицированных образцов стеклопластиков, независимо от наличия или отсутствия в их составе аппретов, что объяснялось присутствием конгломератов УНТ, которые могли служить источником зарождения трещин под нагрузкой.

Выводы

1. В рамках данной работы были проведены исследования влияния УНТ на радиотехнические, электрофизические, термические и механические свойства образцов стеклопластиков на основе оксидного связующего. Показана возможность регулирования свойств связующего и образцов стеклопластиков путем изменения содержания УНТ в их составе. Описаны технологические параметры изготовления образцов стеклопластиков, модифицированных УНТ. Значения объемной плотности изготовленных образцов стеклопластиков составили $1,45 \pm 0,02$ г/см³.

2. Установлено, что модификация связующего УНТ приводила к снижению значений поверхностного электросопротивления образцов стеклопластиков во всем исследуемом диапазоне концентраций. При концентрации УНТ 1 мас.% среднее значение поверхностного электросопротивления составляло 0,04 кОм.

3. Снижение значений КО ЭМИ наблюдалось при увеличении толщины образцов стеклопластиков с 1 мм до 2 мм. С увеличением концентрации УНТ до 0,75% по массе связующего обеспечивалось снижение КО в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц. Наименьшие значения КО в исследуемом диапазоне частот характерны для образцов стеклопластика толщиной 2 мм, содержащего 0,75 мас.% УНТ.

4. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии показали, что УНТ распределены в отвержденном связующем недостаточно равномерно, наблюдались агрегаты, размерами 2–3 мкм.

5. Термическими исследованиями установлено, что отверждение оксидного связующего в присутствии УНТ сопровождалось небольшим повышением теплового эффекта, а образцы модифи-

цированных стеклопластиков обладали повышенной деформационной теплоустойчивостью и стойкостью к термоокислительной деструкции.

6. Применение в качестве аппретов аминоэтиламинотриметоксисилана и 3-глицидилоксипропилтриметоксисилана способствовало повышению значений пределов прочности при растяжении более чем на 10–15% при сохранении радиотехнических характеристик образцов стеклопластиков, содержащих 0,75 мас.% УНТ.

Литература

1. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. 660 с.
2. Краев И.Д., Шульдешов Е.М., Платонов М.М., Юрков Г.Ю. Обзор композиционных материалов, сочетающих звукозащитные и радиозащитные свойства // *Авиационные материалы и технологии*, 2016. №4 (45). С. 61–67. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-60-67.
3. Гайнутдинов Р.Р., Байтмиров Э.Д. Анализ и синтез размещения антенного оборудования беспилотного летательного аппарата с учетом электромагнитных взаимодействий // *Сб. докл. Всерос. науч.-практич. конф с международным участием «Новые технологии, материалы и оборудование российской авиакосмической отрасли»*. Казань: Изд-во Академии наук РТ, 2016. Т. 2. С.79–84.
4. Латыпова А.Ф. Калинин Ю.Е. Анализ перспективных радиопоглощающих материалов // *Вестник Воронежского государственного технического университета*, 2012. Т. 8. № 6. С. 70–76.
5. Краев И.Д., Попков О.В., Шульдешов Е.М., Сорокин А.Е., Юрков Г.Ю. Перспективы использования кремнийорганических полимеров при создании современных материалов и покрытий различных назначений // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.*, 2017. №12 (60). С. 48–62. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-5-5.
6. Банний В.А. Модифицированные углеродным наполнителем радиопоглощающие композиционные материалы на основе полиэтилена // *Тр. XII Междунар. науч.-техн. конф. (науч. чтения, посвящ. П.О. Сухому) «Современные проблемы машиноведения»*. Гомель: Министерство образования Респ. Беларусь, Гомел. гос. техн. ун-т им. П.О. Сухого, 2018. С. 129–130.
7. Пинчук Л.С., Гольдаде В.А. Радиопоглощающие материалы на основе криогелей поливинилового спирта // *Доклады НАН Беларуси*, 2013. Т. 57. №4. С. 114–118.
8. Прохорова Е.А. Патентные исследования по проекту «Радиопоглощающий многофункциональный материал» // *Сб. докл. IX Всероссийской школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Инноватика – 2013»*. Томск: Издательский дом Томского государственного университета, 2013. С. 106–110.
9. Власенко Е.А., Бокова Е.С., Дедов А.В. Композиционный радиопоглощающий материал на основе наполненной резины и модифицированного нетканого полотна // *Материаловедение*, 2016. №2. С. 41–43.
10. Саввинова М.Е., Коваленко Н.А. Электропроводящие композиции на основе полимеров с дисперсным наполнителем // *Механика композиционных материалов и конструкций*, 2011. Т. 17. №4. С. 577–583.
11. Краев И.Д., Говоров В.А., Широков В.В., Шашкеев К.А. Исследование влияния дисперсности функциональных частиц карбонильного железа на радиопоглощающие характеристики композита на их основе // *Авиационные материалы и технологии*, 2017. №1 (46). С. 51–60. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-51-60.
12. Хачатуров А.А., Фионов А.С., Колесов В.В., Потапов Е.Э., Ильин Е.М. Функциональные эластомерные композиционные материалы на основе бутадиен-стирольного каучука и магнетита // *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*, 2019. Т. 1. №2. С. 189–198.
13. Серебрянников С.В., Черкасов А.П., Серебрянников С.С., Долгов А.В., Еремцова Л.Л., Конышин П.И. Электродинамические свойства радиопоглощающих покрытий на основе ферромагнитных наполнителей нового поколения // *Тр. XXV Междунар. конф. «Электромагнитное поле и материалы (фундаментальные физические исследования)»*. М.: ИНФРА-М, 2017. С. 604–616.

14. Кондрашев С.В., Шашкеев К.А., Петрова Г.Н., Мекалина И.В. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами // *Авиационные материалы и технологии*, 2017. №S. С. 405–419. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419.
15. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // *Вестник Российской академии наук*, 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
16. Гайнутдинов Р.Р., Чермошенцев С.Ф. Электромагнитная совместимость перспективных авиационных комплексов // *Технология электромагнитной совместимости*, 2018. №2(65). С. 62–78.
17. Андреев А.Ю., Матвеевцев А.В., Патраков Ю.М., Ржевский А.А. Перспективные средства снижения заметности кораблей в верхней полусфере и контроля их эффективности // *Труды Крыловского государственного научного центра*, 2019. Т.1. №387. С. 155–167.
18. Каблов Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения // *Вестник РФФИ*, 2017. №3. С. 97–105.
19. Давыдова И.Ф., Кавун Н.С. Стеклопластики в конструкциях авиационной и ракетной техники // *Стекло и керамика*, 2012. №4. С. 36–42.
20. Агафонова А.С., Беляев А.А., Кондрашов Э.К., Романов А.М. Особенности формирования монолитных конструкционных радиопоглощающих материалов на основе композитов, наполненных резистивным волокном // *Авиационные материалы и технологии*, 2013. №3. С. 56–59.
21. Кулешов Г.Е., Суслиев В.И. Диэлектрическая проницаемость и электропроводность композиционных материалов на основе углеродных наноструктур // *Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники*, 2014. №1 (31). С. 84–87.
22. Щегольков А.В., Парфимович И.Д., Буракова Е.А., Кобелев А.В., Дьячкова Т.П. Аспекты направленного синтеза углеродных нанотрубок для создания иерархических радиопоглощающих композитных материалов // *Вестник ВГУИТ*, 2018. Т.80. № 4. С. 337–334.
23. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*, 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
24. Akopova T.A., Olikhova Y.V., Osipchik V.S. A thermoanalytical study of curing of epoxy-amine binders modified with epoxy-containing silsesquioxane // *Polymer Science, Series D*, 2015. №8 (2). P. 133–137. DOI: 10.1134/S1995421215020021.
25. Ahmed A. Moosa et al.: Mechanical and Thermal Properties of Graphene Nanoplates and Functionalized Carbon-Nanotubes Hybrid Epoxy Nanocomposites // *American Journal of Materials Science*, 2016. №6 (5). P. 125–134. DOI: 10.5923/j.materials.20160605.02.
26. Функциональные наполнители для пластмасс / под ред. Марино Ксантос, пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. М.: Изд-во Научные основы и технологии, 2010. 462 с.

Повышение ударостойкости эпоксидных органических полимеров Raising anti-shock performance of epoxy organic plastics

Е.В. КУПРИЯНОВА^{1,2}, Т.В. МОРОЗОВА^{1,2}, А.М. ДВОРЦЕВАЯ^{2,3},

В.С. ОСИПЧИК², К.Ю. КОЛЫБАНОВ⁴

E.V. KUPRIYANOVA^{1,2}, T.V. MOROZOVA^{1,2}, A.M. DVORTSEVAYA^{2,3},

V.S. OSIPCHUK², K.Y. KOLYBANOV⁴

¹ АО «ЦНИИСМ»

² Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

³ Корпорация «Проект Техника»

⁴ Российский технологический университет – МИРЭА

¹ TSNIISM

² D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

³ Proekt-Technika Corporation

⁴ MIREA – Russian Technological University

elena.kuprianova@yandex.ru

Проведен анализ разрушения при ударном воздействии композитных материалов на основе арамидных тканей и эпоксидных связующих с различной вязкостью. Показана зависимость ударостойкости от расположения армирующих элементов и вязкости связующего.

Ключевые слова: композитный материал, арамидная ткань, эпоксидные связующие

The analysis of fracture of composite materials based on aramid fabrics and epoxy binders with different viscosities under impact is carried out. The dependence of impact resistance on the location of the reinforcing elements and the viscosity of the binder is shown.

Keywords: composite material, aramid fabric, epoxy binders

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-67-68

Введение

Использование органического полимера в противоударных конструкциях обусловлено как прочностью армирующих элементов и широким диапазоном температур эксплуатации, так и технологичностью при изготовлении [1–3]. Кроме того, одной из причин выбора органического композита для использования в изделиях специального назначения является повышенная стойкость при высокоскоростных нагрузках [4].

Существует несколько способов сохранения целостности органического полимера при многократных ударах, одним из которых является модификация эпоксидного связующего, например, с помощью введения в качестве термопластичной составляющей полисульфона. При этом с ростом ударной вязкости снижается жесткость конструкции, что в ряде случаев недопустимо.

В данной работе разработан композиционный материал (КМ) на основе арамидной ткани и эпоксидного связующего и проведено исследование влияния на ударостойкость переплетения нитей в армирующей ткани и вязкости связующего.

Экспериментальная часть

Было исследовано два типа связующих с различной вязкостью на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с использованием разбавителей Лапроксид 703 (связующее ЭПЛАТ) и Лапроксид-БД (связующее ЭПЛАТ-Р). В качестве отвердителя использовали полиэтиленполиамины.

Для изготовления композитных пластин использовалась ткань из арамидных нитей Русар-С с линейной плотностью 58,8 текс.

Обсуждение результатов

Было установлено, что тонкие четырехслойные композитные пластины из ткани саржевого переплетения на основе эпоксидного связующего при воздействии падающего полусферического ударника с энергией 50 Дж имеют на 15% меньший прогиб, чем образцы из полотняной ткани.

Для объяснения причин такого явления был проведен ряд экспериментов: сравнение механизма расслоения композитных образцов на основе двух слоев ткани при испытаниях на адгезионную прочность, а также определение ударной вязкости образцов на основе 16 слоев ткани и физико-механических характеристик (ФМХ) связующих (табл. 1).

Для выявления характера разрушения был проведен фрактографический анализ образцов.

Поглощение энергии КМ при локальном ударе может происходить за счет:

- упругой деформации армирующих элементов под действием растяжения и изгиба;
- упругой деформации матрицы при сжатии;
- образования новой поверхности в результате расслоения под действием знакопеременных усилий растяжение-сжатие;
- воздействия сдвиговых нагрузок между слоями при прогибе.

Саржевые ткани благодаря более редкому – через 2 или 3 нити – переплетению содержат менее извитые армирующие волокна. Кроме того, единичная площадь поверхности контакта между волокнами двух рядом лежащих слоев в саржевых образцах на 50% выше, чем у полотняных тканей.

В КМ на основе полотна при расслоении наблюдается достаточно большое количество раковин – воздушных полостей, располагающихся в местах перегиба нитей. И даже снижение вязкости связующего не приводит к их полному устранению.

На рис. 1 показан внешний вид четырехслойных образцов на основе арамидных тканей различного переплетения и связующих с различной вязкостью после испытаний на удар полусферическим грузом с энергией 50 Дж. Выявлена закономерность снижения площади расслоения после ударного воздействия на композитные образцы из ткани саржевого переплетения, особенно в направлении нитей основы. Зоны расслоения всех типов испытанных КМ формируются в местах изгиба образца при ударе и характеризуются

Таблица 1. Результаты испытаний связующих и образцов композитных материалов.

Связующее	ФМХ связующего				α_n (ударная вязкость по Шарпи без надреза) КМ _{16сл} , Дж/м ²		Прогиб КМ _{4сл} при ударе 50 Дж, мм		N_{pc} (усилие при расслоении) КМ _{2сл} , Н	
	σ_p , МПа	$\sigma_{сж}$, МПа	$\sigma_{изг}$, МПа	Вязкость при 24°С, с	полотно	саржа	полотно	саржа	полотно	саржа
ЭПЛАТ	65,5	115	106	10	182	175	46	40	7,5	5,2
ЭПЛАТ-Р	74,2	116	32	4	179	207	47	40	5,14	8,3

Примечание: σ_p – прочность при растяжении; $\sigma_{сж}$ – прочность при сжатии; $\sigma_{изг}$ – прочность при изгибе; КМ_{16сл} – композитный материал на основе 16 слоев ткани; КМ_{2сл} – композитный материал на основе двух слоев ткани.

отслоившимся разрушенным связующим, реже – локально разрушенными волокнами.

Результаты испытаний на ударную вязкость композитных пластин выявили неоднозначную зависимость от переплетения ткани, при этом все образцы на основе саржи, в отличие от образцов полотняного переплетения, имеют резко выраженные зоны перегиба (рис. 2). Кроме того, прослеживается связь остаточной энергии удара с усилием при расслоении (N_{pc}): чем выше N_{pc} , тем выше ударная вязкость.

Образцы на основе саржи и менее вязкого связующего показали лучшие результаты как при расслоении, так и при определении ударной вязкости.

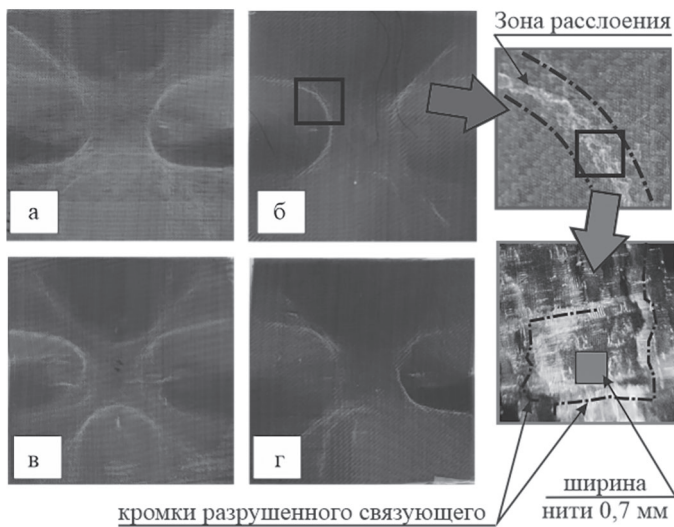


Рис. 1. Образцы после испытаний на удар 50 Дж: на основе связующего ЭПЛАТ (а – полотно; б – саржа) и связующего ЭПЛАТ-Р (в – полотно, г – саржа).

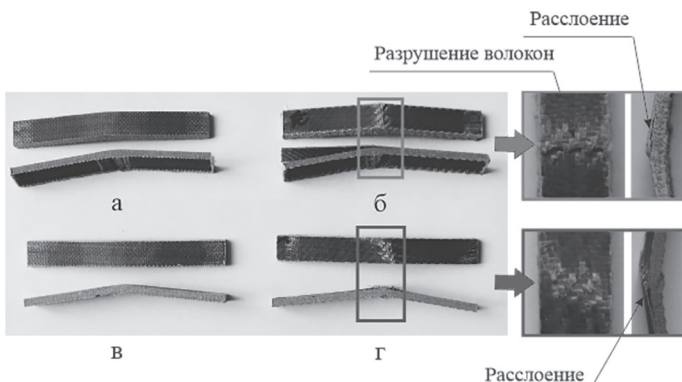


Рис. 2. Образцы после испытаний на ударную вязкость: на основе связующего ЭПЛАТ (а – полотно; б – саржа) и связующего ЭПЛАТ-Р (в – полотно, г – саржа).

Увеличение усилия при расслоении саржевого образца в случае использования связующего ЭПЛАТ-Р можно объяснить большей площадью контакта «волокно-связующее» в силу меньшего искривления нити в саржевой ткани и малым количеством пор благодаря меньшей вязкости связующего. При этом образуется достаточно монолитная структура вследствие более плотного прилегания волокон друг к другу. В этом случае происходит не только разрушение

эпоксидной матрицы и адгезионное разрушение волокно-связующее, но и когезионное разрушение волокно-волокно, выраженное многочисленным отщеплением фибрилл и наблюдаемое при фрактографическом анализе (рис. 3).

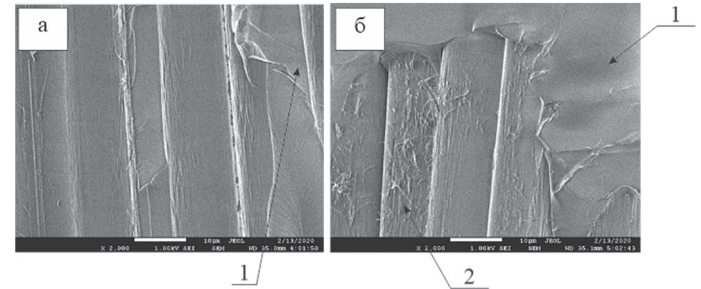


Рис. 3. Вид волокон арамидной ткани после расслоения (а – полотно; б – саржа): 1 – разрушение связующего; 2 – фибриллизация волокон.

Повышенную величину прогиба композитных пластин на основе полотна можно объяснить тем, что вследствие извитости нити более подвижны и имеют возможность значительно деформироваться в направлении, трансверсальном плоскости слоя. Энергия удара при этом тратится на реализацию знакопеременных нагрузок растяжения-сжатия.

На увеличение усилия при расслоении и ударной вязкости в случае применения в КМ полотняной ткани и связующего с повышенной вязкостью ЭПЛАТ влияет, скорее всего, высокая прочность на изгиб связующего.

Снижение величины усилия при расслоении саржевого образца в случае использования вязкого связующего ЭПЛАТ можно объяснить большим количеством пор в саржевом материале, саржа в этом случае «работает» неэффективно.

Выводы

Проведенные исследования показали, что на ударостойкость композитного материала влияют как расположение нитей в арамидных тканях, так и физико-механические характеристики всех компонентов КМ.

В конструкциях с повышенной ударной прочностью на основе арамидных волокон и эпоксидного связующего использование ткани саржевого переплетения может быть более эффективно в случае снижения вязкости связующего.

Литература

1. Зеленский Э.С., Куперман А.М., Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Берлин А.А. Армированные пластики – современные конструкционные материалы // Рос. хим. ж., 2001. Т. XLV. №2. С.56–74.
2. Комаров Г.А. Состояние, перспективы и проблемы применения ПКМ в технике // Полимерные материалы. 2009. №2. С. 5–9.
3. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. М. СПб: Научные основы и технологии, 2008. 332 с.
4. Харченко Е. Ф., Ермоленко А. Ф. Композитные, текстильные и комбинированные бронематериалы. Монография, 2013. Том 2. 318 с.

Эффективные методы оценки свойств полимерных изделий Effective methods for evaluating the properties of polymer products

Н.Н. ТИХОНОВ, Н.Ю. НИКОЛАЕВА, О.И. КЛАДОВЩИКОВА

N.N. TIKHONOV, N.YU. NIKOLAEVA, O.I. KLADOVSCHIKOVA

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

nik270651@yandex.ru

Применение акустического метода и измерение микротвердости по Виккерсу позволяют получать информацию о влиянии условий переработки на морфологические особенности и свойства изделий из сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

Ключевые слова: акустический метод, микротвердость по Виккерсу, ориентация, условия переработки, сверхвысокомолекулярный полиэтилен

The application of the acoustic method and the Vickers microhardness test allow obtaining information on the effect of processing conditions on the morphological features and properties of products made of ultra-high molecular weight polyethylene.

Keywords: acoustic method, microhardness by Vickers, orientation, processing condition, ultrahigh molecular weight polyethylene

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-69-71

Для оценки реализованных свойств в полимерных изделиях часто непригодны стандартные методы испытаний, определяемые конфигурацией изделия. В связи с этим требуется поиск таких методов испытаний, которые давали бы информацию, отражающую происходящие структурные изменения в процессе производства изделия и коррелирующую с данными других испытаний.

Нами проводились исследования свойств изделий из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), который обладает ценным комплексом свойств: биологической инертностью, износостойкостью, низким коэффициентом трения, высокими физико-механическими показателями, стойкостью к растрескиванию, способностью сохранять эти свойства в широком интервале температур.

Широкому применению полимера препятствуют трудности его переработки, обусловленные высокой вязкостью расплава. В связи с этим интерес представляют процессы твердофазной переработки полимеров [1]. Одним из таких методов является объемная штамповка.

Объемная штамповка СВМПЭ возможна вследствие того, что после плавления кристаллической фазы блок-заготовка из исходного полимера, используемая для штамповки изделия, сохраняет конфигурацию и близка по свойствам к упругому телу [2]. Метод характеризуется коротким циклом формования, высоким коэффициентом использования материала, возможностью переработки высоконаполненных материалов и полимеров с высокой молекулярной массой.

Температурно-силовое воздействие на полимер в процессе формования изделия приводит к значительным структурным изменениям. Происходит разрушение исходной надмолекулярной структуры и формирование ориентированной морфологии, зависящей от условий деформации.

В отличие от таких процессов твердофазного формования как экструзия, прокатка, волочение, где в основном реализуется одноосное деформирование, при котором структурные изменения достаточно хорошо изучены, схема деформирования при объемной штамповке значительно сложнее. Этим методом можно получать изделия сложной конфигурации, часто не осесимметричные и разнотолщинные. При формовании таких изделий неравномерная степень деформации и поле механических напряжений может явиться причиной неравномерного распределения остаточных напряжений

на микроучастках штампованного изделия, что приводит к появлению различного рода дефектов [3].

Нами исследована возможность применения для оценки свойств таких изделий методов контроля, не вносящих изменения в структуру и свойства полимерного изделия в процессе измерения. В качестве таких методов для оценки происходящих изменений в штампованных образцах из СВМПЭ использовали акустический метод оценки скорости распространения ультразвуковой волны и изучение микротвердости образцов.

Известна [4, 5] удовлетворительная корреляция скорости распространения продольной ультразвуковой (УЗ) волны с параметрами среднемoleкулярной ориентации в ориентированном полимере. При комнатной температуре передача импульса осуществляется по химическим связям наименее изогнутых участков макромолекул: кристаллитов и выпрямленных участков проходных цепей в аморфных областях. Также метод УЗ диагностики чувствителен к наличию дефектов исследуемого образца.

Акустические измерения выполнены на специальной установке, схема которой включает стандартные приборы: генератор ультразвуковых колебаний (УЗК), эталонную и измерительную линию задержки, усилитель, осциллограф. Принцип действия установки основан на компенсации времени прохождения ультразвуковых сигналов через эталонную и измерительную линии задержки. Измерения проводили при постоянной резонансной частоте 0,5 МГц. Погрешность измерения скорости распространения продольных ультразвуковых колебаний составляла 0,5–1,5% [5].

Исследовались образцы из СВМПЭ – Hostalen GUR 412 (ФРГ), полученные прессованием (контрольный образец) и объемной штамповкой, по технологическому процессу, приведенному в [6]. Готовились и испытывались образцы цилиндрической формы различного диаметра и высоты. Температура плавления исходного реакторного порошкообразного полимера составляла $T_{пл} = 132^\circ\text{C}$. Для исследования готовились штампованные образцы при температуре штамповки $T_{ш} = 125^\circ\text{C}$ и $T_{ш} = 140^\circ\text{C}$, т.е. ниже и выше температуры плавления полимера, и различной степени деформации при штамповке R , рассчитанной из соотношения площадей сечения штампованного образца и исходной заготовки $R = S_{шт}/S_{заг}$.

Для оценки дефектности штампованных образцов проводились измерения скоростей УЗ в направлении, перпендикулярном

направлению ориентации макромолекулярных цепей. Данные зависимостей продольной и поперечной скоростей ультразвука в прессованном и штампованных образцах от степени деформации представлены на рис. 1. Образцы, полученные при $T_{ш} = 140^{\circ}\text{C}$, показали увеличение продольной и поперечной скорости распространения УЗ с ростом степени деформирования, что свидетельствует об уменьшении их дефектности. У образцов, полученных при $T_{ш} = 125^{\circ}\text{C}$, скорости УЗ с ростом R уменьшаются. Данные акустических исследований в направлении ориентации представлены в таблице 1.

Отмечено, что значения продольной скорости ультразвука V_L и динамического модуля продольной упругости E_L в направлении ориентации для образцов, полученных в обоих температурных диапазонах, значительно выше, чем у прессованного образца, что связано с возрастанием в штампованных образцах количества выстроенных проходных макромолекул, соединяющих соседние кристаллиты. При этом у образцов, полученных выше $T_{пл}$, наблюдаются большие значения V_L и E_L .

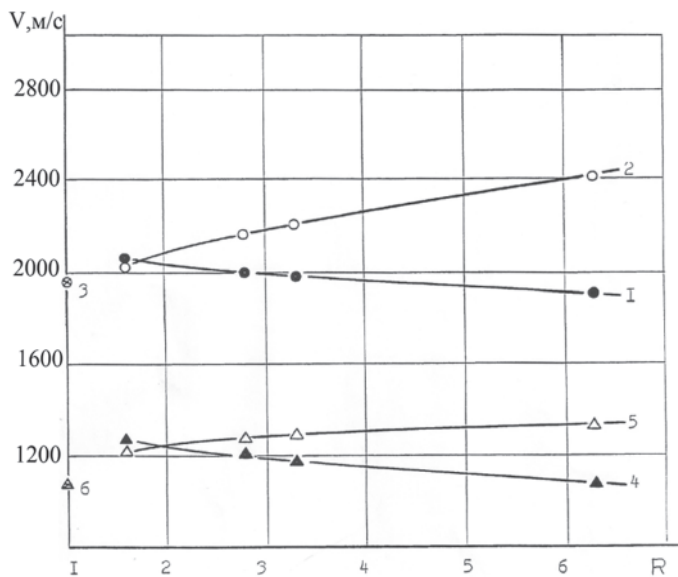


Рис. 1. Зависимость скорости прохождения УЗ-волн в штампованных образцах СВМПЭ от степени деформации при $T_{ш} = 125^{\circ}\text{C}$ (1, 4) и $T_{ш} = 140^{\circ}\text{C}$ (2, 5); 1, 2 – скорости продольных УЗ-волн; 4, 5 – скорости поперечных УЗ-волн; (точками 3, 6 обозначены скорости УЗ-волн в прессованном образце при $T = 125^{\circ}\text{C}$ и 140°C соответственно).

Важно также отметить, что у прессованного образца нет разницы в показаниях измеренных значений в направлении ориентации и перпендикулярном направлении, в то время как у штампованных образцов наблюдается существенная разница значений V_L и E_L в измеренных направлениях. Это свидетельствует о наличии анизотропии текстуры, образовавшейся при штамповке. Для оценки ее влияния на механические свойства использовалось определение микротвердости по Виккерсу на стандартном приборе ПМТ-3 с индентором в форме правильной четырехгранной алмазной пирамиды с углом при вершине 136° .

При испытаниях на вдавливание поле деформаций, индуцируемое индентором, отражает структуру деформируемого образца. У штампованного образца проявляется анизотропия микротвердости, проявляемая различием диагоналей отпечатка в радиальном (MH_R) и тангенциальном (MH_T) направлениях (рис. 2). Для прессованного образца $MH_R = MH_T$. Как видно, для образцов, полученных штамповкой при температуре выше $T_{пл}$, с ростом степени деформации микротвердость увеличивается. При этом

этот показатель, измеренный в тангенциальном направлении, имеет более высокие значения, чем в радиальном. Рост микротвердости штампованных образцов связан с увеличением упорядоченности структуры и ориентацией кристаллических и аморфных областей полимера преимущественно в тангенциальном направлении.

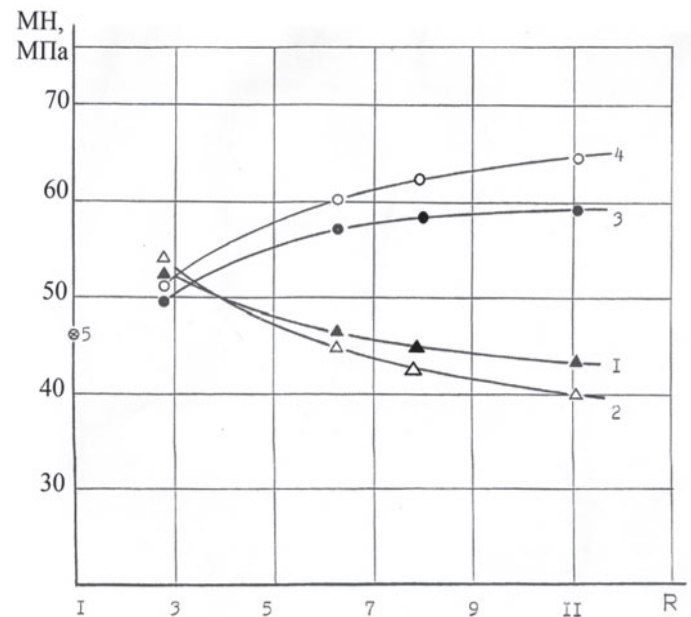


Рис. 2. Зависимость микротвердости штампованных образцов СВМПЭ от степени деформации при $T_{ш} = 125^{\circ}\text{C}$ (1, 2) и $T_{ш} = 140^{\circ}\text{C}$ (3, 4); 1, 3 – микротвердость измерена в радиальном направлении (MH_R); 2, 4 – микротвердость измерена в тангенциальном направлении (MH_T). Точкой 5 обозначена микротвердость прессованного образца.

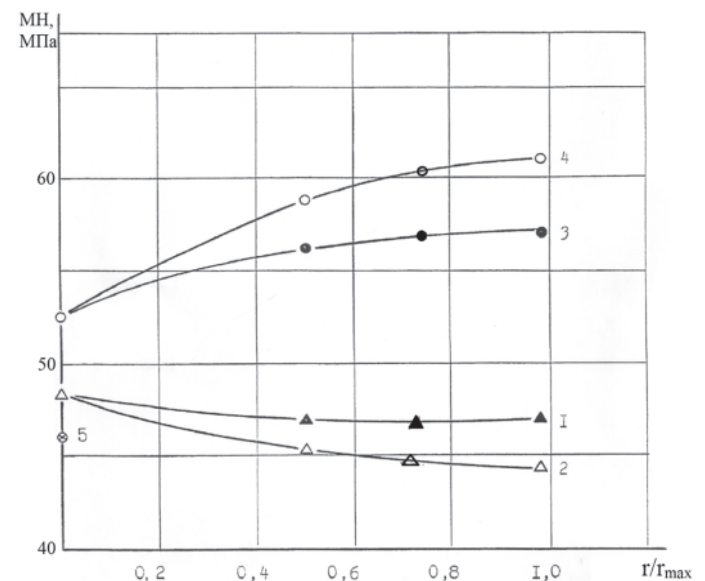


Рис. 3. Зависимость микротвердости от расстояния удаления точки измерения от центра штампованных образцов СВМПЭ при $T_{ш} = 125^{\circ}\text{C}$ (1, 2) и $T_{ш} = 140^{\circ}\text{C}$ (3, 4), $R = 6,3$; 1, 3 – микротвердость измерена в радиальном направлении (MH_R); 2, 4 – микротвердость измерена в тангенциальном направлении (MH_T). Точкой 5 обозначена микротвердость прессованного образца.

Для образцов, полученных штамповкой ниже $T_{ш}$, при малых степенях деформации наблюдается увеличение микротвердости по сравнению с контрольным образцом, но с ростом R значение

Таблица 1. Значения продольных скоростей ультразвуковых волн V_L и динамического модуля продольной упругости E_L образцов СВМПЭ.

Образец	V_L , м/с		E_L , ГПа	
	перпендикулярно направлению ориентации	в направлении ориентации	перпендикулярно направлению ориентации	в направлении ориентации
Прессованный	1958		3,58	
Штампованный при:	$T_{ш} = 123^{\circ}\text{C}, R = 3,3$	2080	2780	4,04
	$T_{ш} = 140^{\circ}\text{C}, R = 3,3$	2197	3112	4,53

микротвердости уменьшается. При больших степенях деформации микротвердость, измеренная в тангенциальном направлении, имеет меньшие значения, чем микротвердость, измеренная в радиальном направлении, что связано с различиями в дефектности образцов СВМПЭ.

Измерения микротвердости вдоль радиуса штампованных образцов (рис. 3) показали, что значения MH_R и MH_t штампованных выше $T_{пл}$ образцов увеличиваются по мере удаления от центра, при этом MH_t имеет большее значение, чем MH_R .

У образцов, штампованных ниже $T_{пл}$, по мере удаления от центра значения микротвердости в тангенциальном и радиальном направлениях уменьшаются, и MH_R имеет большее значение, чем MH_t . Наличие анизотропии механических свойств следует учитывать при конструировании оснастки для получения заготовки и проведении процесса штамповки.

Метод измерения микротвердости, будучи достаточно простым методом испытания механических свойств, позволяет получить ценную информацию о влиянии условий переработки на морфологические особенности материала и свойства изделий.

Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод об эффективности применения использованных методов для оценки морфологических особенностей изделий из сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

Литература

1. Кнелъц К.Ф., Пешехонов А.А., Леонов А.И. Формование в твердой фазе – новый способ переработки полимерных материалов и пластических масс // Пластические массы. – 1973. – № 10. – С. 25–30.
2. Андреева И.Н., Веселовская Е.В., Наливайко Е.Н. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. Л.: Химия, 1982. – 77 с.
3. Будницкий Ю.М. Взаимосвязь структурных превращений и свойства изделий из полиолефинов, полученных твердофазным формованием // Пластические массы. – 2010. – № 8. – С. 17–23.
4. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. – 275 с.
5. Утевский Л.Е. Определение доли держащих нагрузку цепей, проходящих через кристаллиты акустическим методом // Высоккомолекулярные соединения. Сер.Б. – 1972. – Т.14. – №4. – С. 308–310.
6. Будницкий Ю.М., Катов М.М., Зеленов Ю.В. Оценка структурной неоднородности в изделиях из сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных в различных условиях // Пластические массы. – 1997. – №2. – С. 31–33.
7. Чижов Ю.Л., Коврига В.В. Твердость пластмасс. М.: НИИТЭХИМ, 1985. – 43 с.
8. Lorenzo V., Perena J.M., Fatou J.G. Vickers microhardness related to mechanical properties of polypropylene // J. Mater. Sci. – 1989. – 8. – №12. – С. 1455.

Композиты на основе полипропилена, наполненные стеклянными микросферами и базальтовым волокном Polypropylene composites filled with glass microspheres and basalt fiber

НГУЕН КОНГ ТИНЬ¹, Н.М. ЧАЛАЯ², В.С. ОСИПЧИК¹

NGUEN KONG TINH¹, N.M. CHALAYA², V.S. OSIPCHIK¹

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

² ОАО «МИПП – НПО «Пластик», Москва

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

² JSC MIPP – NPO Plastic

tschalaya@yandex.ru

Исследованы физико-механические и технологические свойства наполненных базальтовыми волокнами (БВ) и стеклянными микросферами (МС) композитов на основе полипропилена (ПП). Показано, что введение коротких БВ и МС в ПП при обеспечении хорошей адгезии «волокно-матрица» путем использования малеинизированного полипропилена (МАПП) в качестве компатибилизатора приводит к повышению модуля упругости и предела текучести при растяжении. Ударная вязкость композитов улучшается с увеличением содержания волокон в присутствии МС. Повышается текучесть и термомеханическая стабильность разработанных композитов.

Ключевые слова: полипропилен, базальтовое волокно, стеклянные микросферы, малеинизированный полипропилен, модуль упругости, ударная вязкость

The physicochemical and technological properties of polypropylene-based composites filled with basalt fibers (BF) and glass microspheres (GM) are studied.

It is shown that the introduction of short BFs and glass microspheres into PPs while ensuring good “fiber-matrix” adhesion by adding maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) leads to a significant increase in the elastic modulus and tensile yield strength. The impact strength of composites improves with increasing fiber content in the presence of GM. The melt index and thermomechanical stability of the developed composites increase.

Keywords: polypropylene, basalt fiber, glass microspheres, maleic anhydride-grafted polypropylene, elastic modulus, impact strength

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-72-76

Введение

В настоящее время композиты на основе термопластов, армированные минеральным волокном, становятся все более привлекательными для учёных и практиков, благодаря тому, что они имеют ряд преимуществ по сравнению с композитами на основе синтетических волокон, включая хорошую абразивостойкость при переработке, низкое воздействие на окружающую среду, невысокую стоимость и хорошие эксплуатационные свойства [1, 2]. В то же время сочетания различных наполнителей всё больше используются для улучшения механических и технологических свойств различных термопластичных материалов.

Полипропилен продолжает конкурировать с полиэтиленом за звание самого широко используемого полимерного материала благодаря относительно низкой стоимости в сочетании с ценными эксплуатационными и технологическими свойствами [3, 4].

Однако ПП имеет определённые ограничения в применении, когда требуются более высокие механические, физические и/или термические свойства [5]. Для расширения области применения свойства ПП регулируют введением армирующих волокон, минеральных наполнителей, модификаторов, и данное направление является достаточно актуальным.

Стеклянные микросферы (МС) являются неорганическими сферическими минеральными наполнителями [6]. Они представляют собой мелкодисперсные, легкосыпучие тонкостенные порошковые частицы с хорошими термическими свойствами и низкой плотностью [7]. Стеклянные микросферы используются в композиционных материалах для повышения жесткости и стабильности размеров получаемого изделия [8].

Базальтовое волокно минерального происхождения привлекает все больше внимания в качестве армирующего материала по сравнению с традиционными стеклянными и углеродными волокнами [9]. В работе [10] показано, что добавление БВ в композит на основе полиэтилена высокой плотности приводит к улучшению прочности при растяжении и изгибе. В другой работе [11] отмечается, что введение модифицированных базальтовых волокон в композит обеспечило улучшение показателей прочности при изгибе и ударе. Следует учесть, что модификация поверхности волокон или использование объемных модификаций полимерной матрицы могут улучшить адгезию между матрицей и базальтовыми волокнами. В литературных источниках отмечается необходимость использования различных компатибилизаторов, таких как привитой малеиновым ангидридом полипропилен (МАПП) [12].

В литературе имеется недостаточно информации, касающейся термопластичных композитов с базальтовыми волокнами. Кроме того, отсутствуют данные по исследованию свойств трехкомпонентных композитов ПП/БВ/МС, которые составляют основную задачу представленной работы, в которой исследовались физико-механические и технологические характеристики таких композитов.

Целью данной работы является исследование свойств и структуры наполненных короткими базальтовыми волокнами (БВ) и стеклянными микросферами композитов на основе полипропилена (ПП) с использованием малеинизированного полипропилена (МАПП).

Объекты и методы исследования

- В работе были использованы следующие объекты:
- ПП марки PPG1035-08 «Ставролен» с показателем текучести расплава 3,6 г/10 мин ($P = 2,16$ кг, $T = 230^{\circ}\text{C}$).
 - Стекланые микросферы, полые (МС), марки МС-ВП-А9-1Л.
 - МС имеют хорошие реологические характеристики, регулируемую прочность на объемное сжатие и относительно низкую плотность, что позволяет снизить вес изготавливаемых изделий. Микросферы аппретированы γ -аминопропилтриэтоксисилоном для улучшения адгезии с полимером. Плотность МС составляет 0,21–0,25 г/см³, диаметр частиц – 40–109 мкм.
 - Рубленые базальтовые волокна (БВ) марки KB-02 производства ООО «Каменный Век» с диаметром монофиламента 13–14 мкм и длиной 3,2 мм, тип замасливателя – силановый.
 - Компатибилизатор – маленинизированный полипропилен (МАПП) марки Exxelor PO 1020 (ExxonMobil), с показателем текучести расплава 430 г/10 мин ($P = 2,16$ кг, $T = 230^{\circ}\text{C}$) и пиковой температурой плавления 162 $^{\circ}\text{C}$.

Композиционные материалы получали методом компаундирования в расплаве на лабораторном двухшнековом экструдере с температурным профилем 210–220 $^{\circ}\text{C}$ (1 и 2 зоны нагрева) и 210 $^{\circ}\text{C}$ в головке экструдера, со скоростью вращения шнека 85–90 об/мин. Сначала механическим методом смешивали исходные компоненты, а затем полученные материалы загружались в экструдер. Выходящие из головки стренги охлаждались водой и гранулировались с последующей подсушкой при температуре 80 $^{\circ}\text{C}$. В случае изготов-

ления наполненных базальтовыми волокнами и стеклянными микросферами композитов применяли двукратную экструзию, чтобы достичь равномерного распределения волокон и микросфер в ПП матрице.

Показатели текучести расплава (ПТР) исследуемых материалов определяли на капиллярном вискозиметре ИИРТ-А по ГОСТ 11645-73 при $T = 230^{\circ}\text{C}$ и нагрузке 2,16 кг.

Образцы для физико-механических испытаний получали методом литья под давлением. Испытание на растяжение проводили на разрывной машине Р-5 (Точприбор) по ГОСТ 11262-80 при различных скоростях растяжения зажимов: для определения модуля упругости использовали скорость растяжения зажимов 2 мм/мин, для определения прочностных характеристик – 50 мм/мин.

Ударную вязкость по Шарпи на образцах с надрезом определяли при различных температурах (+23 $^{\circ}\text{C}$ и –10 $^{\circ}\text{C}$).

Испытание на статический изгиб проводили по ГОСТ 4648-71 при комнатной температуре (+20 $^{\circ}\text{C}$), расстояние между опорами составляло 6 см.

Термограммы композитов определяли на приборе ДСК по ГОСТ Р 56724-2015 на приборе Netzsch DSC 214.

В работе изготавливали и исследовали наполненные короткими базальтовыми волокнами и стеклянными микросферами композиты на основе полипропилена с использованием МАПП в качестве компатибилизатора. Отношение наполнителей (БВ и МС) к МАПП было фиксировано и равно 1:1, 5:4, 5:3 и 5:2. Для сравнения также изготавливали композит ПП/МАПП/МС (90/5/5, т.е. без БВ).

Таблица 1. Составы исследуемых материалов и их значения ПТР.

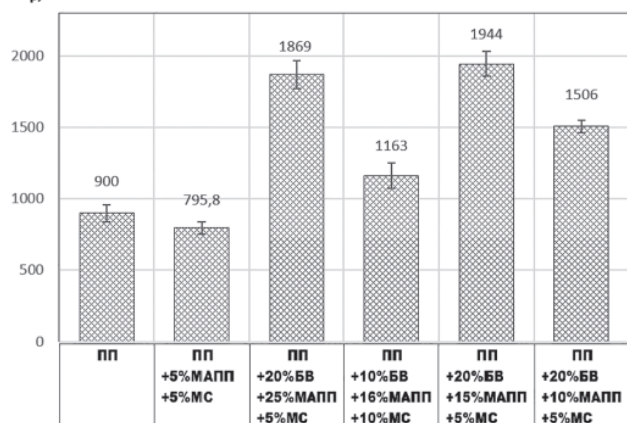
Состав				ПТР, г/10 мин	Примечание
ПП	Базальтовое волокно (БВ)	МАПП	МС		
100	–	–	–	3,3	Исходный ПП
90	–	5	5	6,1	
50	20	25	5	6,6	
64	10	16	10	2,98	фиксировано отношение наполнителей / МАПП = 1:1
68	10	12	10	3,2	
60	15	15	10	3,0	фиксировано отношение наполнителей / МАПП = 5:3
60	20	15	5	3,18	
79	10	6	5	3,2	фиксировано отношение наполнителей / МАПП = 5:2
65	20	10	5	2,24	

Таблица 2. Результаты физико-механических испытаний исследуемых материалов.

Исследуемые образцы	E_p , МПа	σ_T , МПа	ϵ_T , %	ϵ_p , %
ПП	900 (± 60)	33 ($\pm 1,1$)	15 (± 1)	90 (± 30)
ПП/БВ/МАПП/МС 50 / 20 / 25 / 5	1869 (± 100)	68 ($\pm 0,7$)	11,6 ($\pm 1,0$)	11,7 ($\pm 1,0$)
ПП/БВ/МАПП/МС 60 / 20 / 15 / 5	1944 (± 200)	67 ($\pm 0,4$)	10 ($\pm 1,1$)	11,5 ($\pm 1,2$)
ПП/БВ/МАПП/МС 65 / 20 / 10 / 5	1506 (± 44)	68 ($\pm 0,6$)	11,2 ($\pm 0,7$)	11,5 ($\pm 1,5$)
ПП/БВ/МАПП/МС 68 / 10 / 12 / 10	1168 (± 140)	52 ($\pm 0,6$)	10,8 ($\pm 1,0$)	11,3 ($\pm 1,1$)
ПП/БВ/МАПП/МС 79 / 10 / 6 / 5	1295 (± 30)	49 ($\pm 2,0$)	10,4 ($\pm 0,7$)	11 ($\pm 1,1$)
ПП/МАПП/МС 90 / 5 / 5	796 (± 100)	34 ($\pm 0,8$)	13 ($\pm 0,6$)	18 ($\pm 2,5$)
ПП/БВ/МАПП/МС 60 / 15 / 15 / 10	1584,5 (± 150)	58,3 ($\pm 1,5$)	10,4 ($\pm 1,0$)	10,9 ($\pm 1,1$)
ПП/БВ/МАПП/МС 64 / 10 / 16 / 10	1163 (± 90)	48,8 ($\pm 1,7$)	10,2 ($\pm 1,0$)	10,6 ($\pm 1,0$)

E_p – модуль упругости при растяжении; σ_T – предел текучести при растяжении; ϵ_T – относительное удлинение при текучести; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве.

E_p , МПа



σ_T , МПа

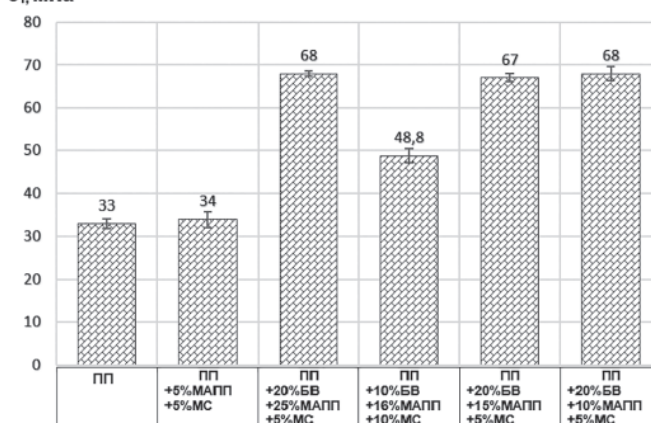


Рис. 1. Диаграмма изменения модуля упругости и предела текучести исследуемых композиций ПП/БВ/МАПП/МС.

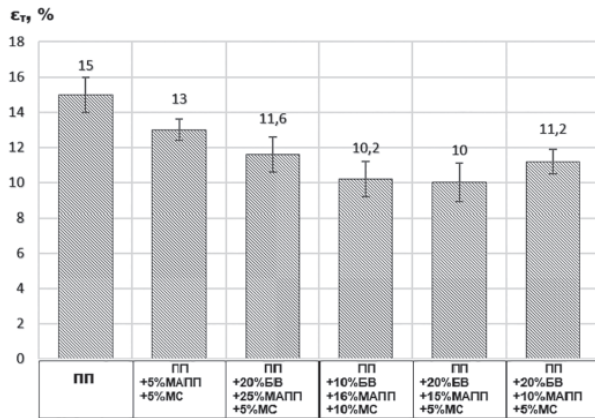


Рис. 2. Изменение относительного удлинения при текучести и при разрыве исследуемых композиций ПП/БВ/МАПП/МС.

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты измерений механических свойств на растяжение исследуемых материалов представлены в таблице 2 и изображены на рис. 1 и 2. Было показано, что модуль упругости возрастает с увеличением содержания волокна. Введение 10–20% масс. коротких БВ и 5–10% масс. МС в ПП приводит к повышению модуля упругости и предела текучести при растяжении. Композиты ПП/БВ/МАПП/МС с 10–20% масс. БВ и 5% масс. МС имели эти показатели выше примерно в 2 раза по сравнению с исходным ПП.

Однако добавление волокна привело к снижению величины удлинения при разрыве (табл. 2). Отмечено, что у исследуемых композитов ПП/МАПП/МС (т.е. без БВ), величины удлинения при разрыве больше, чем у композитов ПП/БВ/МАПП/МС.

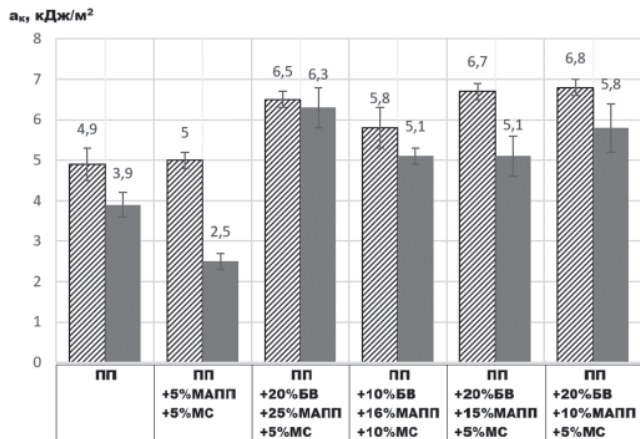


Рис. 3. Диаграмма изменения ударной вязкости исследуемых композиций ПП/БВ/МАПП/МС (образцы с надрезом).

Результаты определения ударной вязкости представлены в таблице 3 и на рис. 3. Из представленных данных видно, что у всех исследуемых композитов ПП/БВ/МАПП/МС ударная вязкость при двух температурах испытания увеличивается при добавлении 10–20% масс. БВ, и она намного выше по сравнению с исходным ПП. Показано, что этот показатель у композитов с короткими БВ 10–20% масс. больше, чем у композитов без коротких БВ (ПП/МАПП/МС – 90/5/5).

Можно предположить, что при испытании на образцах с надрезом в образцах композитов происходит процесс развития трещины, который может существенно замедлиться в присутствии базальтовых волокон, приводящих к удлинению пути распространения трещины, особенно при хорошей адгезии «волокно-матрица», которая в представленной работе обеспечивается добавлением compatibilizатора МАПП [13].

Однако ударная вязкость уменьшается при введении МС. Возможно, это связано тем, что микросферы действуют как поры внутри объемной матрицы.

Механизмы рассеяния энергии, работающие при ударной нагрузке, – это, в основном, разрушение матрицы и волокна, расслоение волокна-матрицы и вытягивание волокон. Если силы адгезии невысоки, то, чем больше содержание наполнителя, тем ниже поглощенная энергия образца, тем ниже ударная вязкость [13].

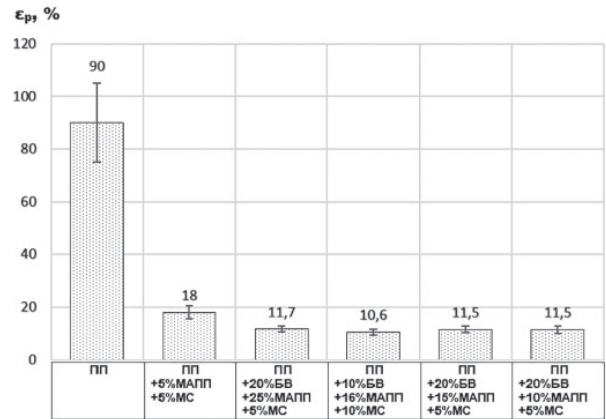


Таблица 3. Ударная вязкость по Шарпи исследуемых материалов при испытании на образцах с надрезом.

Композиты	Ударная вязкость кДж/м²	
	С надрезом	
	При 23°С	При -10°С
ПП исходный	4,9±0,4	3,9±0,3
ПП/МАПП/МС 90-5-5	5,0±0,2	2,5±0,2
ПП/БВ/МАПП/МС 79/10/6/5	6,2±0,5	4,6±0,5
ПП/БВ/МАПП/МС 65/20/10/5	6,8±0,2	5,8±0,6
ПП/БВ/МАПП/МС 60/20/15/5	6,7±0,2	5,11±0,45
ПП/БВ/МАПП/МС 50/20/25/5	6,5±0,2	6,3±0,5
ПП/БВ/МАПП/МС 68/10/12/10	5,2±0,2	4,9±0,3
ПП/БВ/МАПП/МС 60/15/15/10	6,3±0,3	5,3±0,3
ПП/БВ/МАПП/МС 64/10/16/10	5,8±0,5	4,9±0,3

Из результатов измерений механических свойств можно утверждать, что добавление БВ резко увеличивает жесткость пластмассовых деталей (модуль упругости при растяжении и изгибе). Однако при введении стеклянных микросфер модуль упругости при изгибе снижается. Показано, что модуль упругости при изгибе испытанных композитов увеличивается с увеличением содержания БВ. В композитах с максимальным количеством коротких БВ (20% масс.) зафиксировано увеличение модуля упругости при изгибе на 16% (табл. 4, рис. 4).

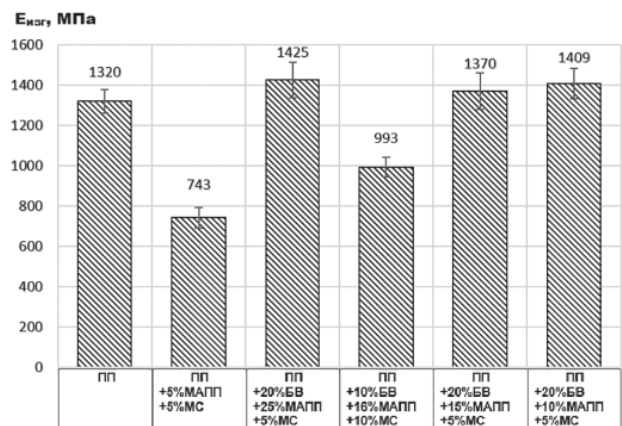


Рис. 4. Модуль упругости при изгибе.

Для оценки предела текучести при сжатии исследуемых композитов было проведено испытание на сжатие литевых образцов исследуемых материалов как в параллельном, так и в перпендикулярном направлении течения расплава материала в литевой форме. Результаты испытаний приведены в таблице 4 и на рис.5.

Из результатов измерений можно утверждать, что введение коротких БВ в ПП приводит к заметному увеличению предела текучести при сжатии вдоль направления течения расплава. У композитов с 20% масс. коротких БВ наблюдается повышение предела текучести приблизительно в 2 раза по сравнению с исходным ПП. В то же время предел текучести при сжатии перпендикулярно направлению течения расплава резко увеличивается. Однако при добавлении стеклянных микросфер этот показатель практически не изменился.

Наблюдаемые явления, вероятно, связаны с ориентацией волокон в направлении течения расплава при получении образцов методом литья под давлением.

Предел текучести при сжатии, МПа

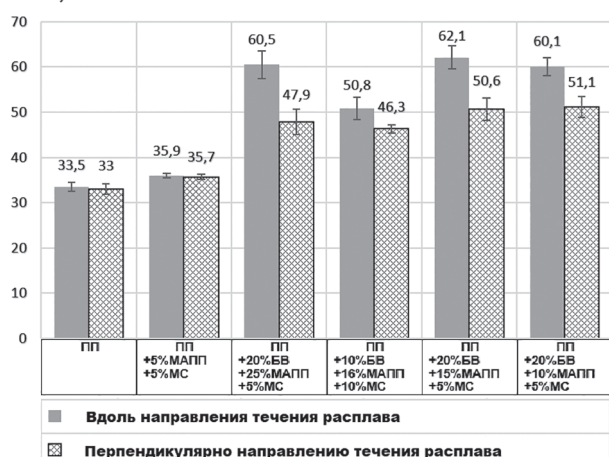


Рис. 5. Изменение предела текучести при сжатии исследуемых композитов ПП/БВ/МАПП/МС.

В работе термостабильность расплава исследуемых материалов оценивали изменением значения ПТР, определенного при нагрузке 2,16 кг после разных времен выдержки расплава при 230°C в капиллярном вискозиметре типа ИИРТ-М.

Из данных таблицы 5 видно, что по сравнению с исходным ПП введение МС в композит вызывает повышение значения ПТР. Так, значение ПТР композиций ПП/МАПП/МС 90/5/5 возрастает практически в два раза по сравнению с исходным ПП. Это можно объяснить тем, что, во-первых, в композиты введен компатибилизатор МАПП с высоким значением ПТР (430 г/10 мин), и, во-вторых, как известно, исходные базальтовые волокна и стеклянные микросферы обработаны замасливателем, который также может играть роль «смазки», снижающей трение между расплавом и стенкой цилиндра

Таблица 4. Модуль упругости при изгибе и предел текучести при сжатии.

Композиты	Модуль упругости при изгибе, (МПа)	Предел текучести при сжатии, МПа	
		Вдоль направления течения расплава	Перпендикулярно направлению течения расплава
ПП исходный	1320 ± 60	33,5 ± 10	33,0 ± 1,1
ПП/МАПП/МС 90/5/5	743 ± 50	35,9 ± 0,5	35,7 ± 0,6
ПП/БВ/МАПП/МС 79/10/6/5	1019 ± 80	50,2 ± 2,5	45,1 ± 2,9
ПП/БВ/МАПП/МС /10/12/10	1074 ± 70	50,4 ± 1,7	45,9 ± 1,6
ПП/БВ/МАПП/МС 5/20/10/5	1409 ± 75	60,1 ± 2,0	51,1 ± 2,3
ПП/БВ/МАПП/МС 0/20/15/5	1370 ± 90	62,1 ± 4,6	50,6 ± 3,5
ПП/БВ/МАПП/МС 0/20/25/5	1425 ± 90	60,5 ± 4,0	47,9 ± 2,8
ПП/БВ/МАПП/МС 4/10/16/10	992,8 ± 50	50,8 ± 2,5	46,3 ± 0,9
ПП/БВ/МАПП/МС 60/15/15/10	1119,4 ± 60	61,0 ± 1,8	48,0 ± 1,0

Таблица 5. Показатель текучести расплава композитов при разном времени выдержки.

Исследуемые образцы	ПТР после разного времени выдержки при 230°C, г/10 мин			
	5 мин	20 мин	40 мин	60 мин
ПП	3,3 (±0,1)	3,34 (±0,1)	3,5 (±0,09)	3,44 (±0,1)
ПП/МАПП/МС 90/5/5	6,1 (±0,2)	4,1 (±0,09)	3,1 (±0,1)	3,1 (±0,09)
ПП/БВ/МАПП/МС 79/10/6/5	3,2 (±0,1)	2,9 (±0,1)	2,8 (±0,09)	2,8 (±0,1)
ПП/БВ/МАПП/МС 65/20/10/5	2,3 (±0,1)	2,3 (±0,1)	2,3 (±0,09)	2,1 (±0,1)
ПП/БВ/МАПП/МС 60/20/15/5	3,2 (±0,1)	3,5 (±0,1)	3,3 (±0,1)	3,1 (±0,1)
ПП/БВ/МАПП/МС 50/20/25/5	6,6 (±0,1)	6,3 (±0,1)	5,3 (±0,1)	5,1 (±0,1)
ПП/БВ/МАПП/МС 68/10/12/10	3,3 (±0,1)	2,9 (±0,1)	2,7 (±0,1)	2,5 (±0,1)
ПП/БВ/МАПП/МС 60/15/15/10	3,0 (±0,1)	2,8 (±0,1)	2,1 (±0,1)	2,0 (±0,1)
ПП/БВ/МАПП/МС 64/10/16/10	3,0 (±0,1)	2,7 (±0,1)	2,2 (±0,1)	1,7 (±0,1)

Таблица 6. Значения степени кристалличности и температуры плавления исследуемых композиционных материалов.

Исследуемые материалы	Температура плавления $T_{пл}$ (°C)	Энтальпия плавления (ΔH , Дж/г)	Степень кристалличности χ , %
ПП	168,6	87,47	42,26
ПП/МАПП/МС (90/5/5)	171,0	81,93	39,58
ПП/БВ/МАПП/МС (60/20/15/5)	170,3	66,08	31,92
ПП/БВ/МАПП/МС (50/20/25/5)	170,8	57,52	27,79

вискозиметра ИИРТ-М. Термостабильность расплава также повышается в композиции ПП/БВ/МАПП/МС 65/20/10/5, что позволяет расширить температурный диапазон переработки композитов.

ПТР, г/10 мин

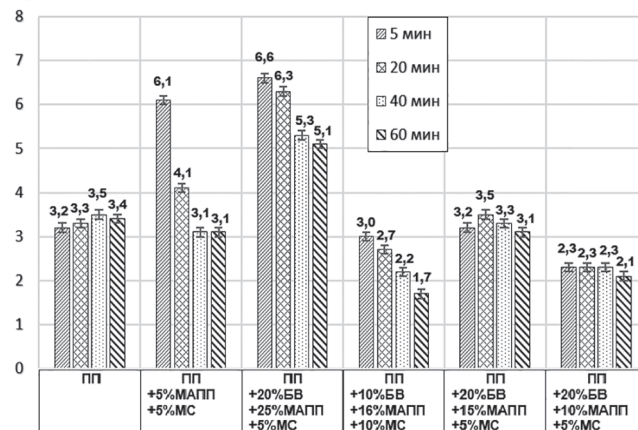


Рис. 6. Изменение показателя текучести расплава (ПТР) при нагрузке 2,16 кг после разных времен выдержки при 230°C.

Исследования свойств композитов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) представлены на рис. 7.

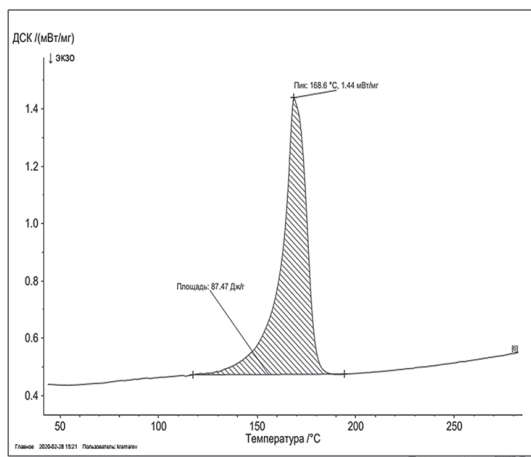
По ДСК-термограммам определяли температуру плавления, энтальпию плавления и степень кристалличности композитов. Последние представляют собой величины, показывающие, какая часть полимера (по массе или объему) является кристаллической.

Степень кристалличности полимера определяется по формуле:

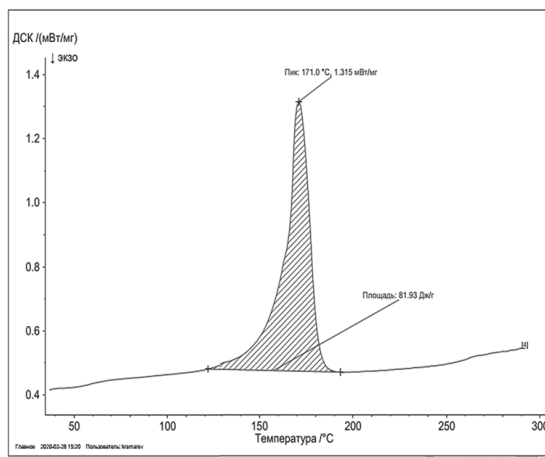
$$\chi = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100\%}} \cdot 100\% ,$$

где ΔH – энтальпия плавления исследуемого полимера, $\Delta H_{100\%}$ – энтальпия плавления полностью кристаллического полимера (информация из справочника). Энтальпия плавления полностью кристаллического ПП равна 207 Дж/г.

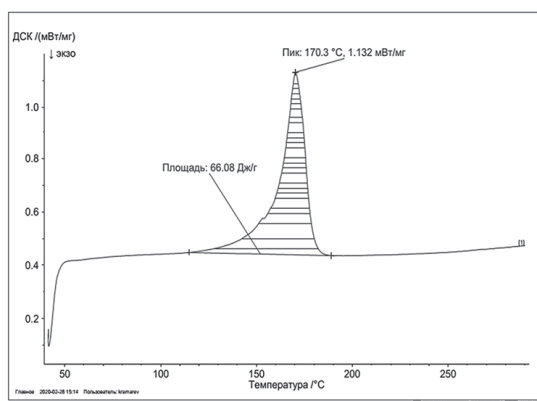
Результаты определения параметров представлены в таблице 6.



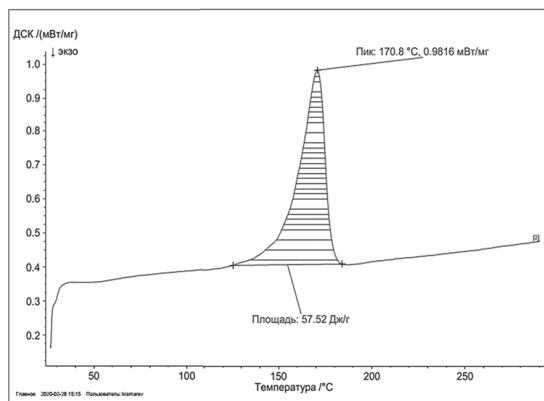
ПП



ПП/МАПП/МС 90/5/5



ПП/БВ/МАПП/МС
60/20/15/5



ПП/БВ/МАПП/МС
50/20/25/5

Рис. 7. ДСК-термограммы.

Исходя из результатов измерений можно утверждать, что добавление базальтовых волокон и стеклянных микросфер в ПП с использованием МАПП приводит к уменьшению степени кристалличности, при этом одновременно температура плавления полученных композиционных материалов незначительно повышается. Таким образом, наполнители повлияли на процессы структурообразования в полимерной матрице.

Заключение

В результате исследований выявлено, что использование 10–20% масс. коротких БВ и 5–10% масс. МС в ПП приводит к повышению модуля упругости и предела текучести при растяжении примерно в два раза по сравнению с исходным ПП. Введение МС в композицию положительно сказывается на увеличении деформационных свойств. Значения ударной вязкости при двух температурах испытания повышаются для всех разработанных составов композитов.

Показано, что модуль упругости при изгибе композитов повышается с увеличением содержания БВ, а у композитов с 20% масс. БВ наблюдается повышение предела текучести при сжатии вдоль направления течения приблизительно в два раза по сравнению с исходным ПП, что, вероятно, связано с ориентацией волокон в направлении течения расплава

Наблюдается улучшение технологических свойств: повышается текучесть и термомеханическая стабильность разработанных композитов, что позволяет увеличить производительность и расширить температурный диапазон их переработки.

Литература

- Almeida Ju'nior JHS. Hybridization effect on the mechanical properties of curaua glass fiber composites / Almeida Ju'nior JHS, Amico S.C // Compos. Part. – 2013. – Vol. 55. – p. 492–497.
- Karaduman Y. Effect of stacking sequence on mechanical properties of hybrid flax/jute fibers reinforced thermoplastic composites / Karaduman Y, Onal L, Rawal A // Polym. Compos. – 2015. – Vol. 36. – p. 2167–2173.

- Pigatto C. Study of polypropylene/ethylene-propylene-diene monomer blends reinforced with sisal fibers / Pigatto C, Almeida Ju'nior JHS // Polym. Compos. – 2012. – Vol. 33. – p. 2262–2270.
- Doumbia A.S. Flax/polypropylene composites for lightened structures: multiscale analysis of process and fibre parameters / Doumbia A.S., Castro M., Jouannet D. // Mater Des. – 2015. – Vol. 87. – p. 331–341.
- Pedrazzoli D. Long-term creep behavior of polypropylene/fumed silica nanocomposites estimated by time-temperature and time-strain superposition approaches / Pedrazzoli D., Pegoretti A. // Polym. Bull. – 2014. – Vol. 71. – p. 2247–2268.
- Hu Y. Silicon rubber/hollow glass microsphere composites: influence of broken hollow glass microsphere on mechanical and thermal insulation property / Hu Y, Mei R, An Z, Zhang J // Compos. Sci. technol. – 2013. – Vol. 79. – p. 64–69.
- Budov V.V. Hollow glass microspheres. Use, properties and technology (review) / Budov V.V. // Glass Ceram. – 1994. – Vol. 51. – p. 7–11.
- Li J. Preparation and characterization of hollow glass microsphere reinforced poly(butylene succinate) composites / Li J, Luo X, Lin X // Mater. Des. – 2013. – Vol. 46. – p. 902–909.
- Goldsworthy, W. B. New Basalt Fiber Increases Composite Potential / Goldsworthy, W.B. // Technol. – 2000. – Vol. 8. – p. 15.
- Chen, J.X. Development of Basalt Fiber Reinforced Wood-Plastic Composite Materials / Chen, J.X.; Guan, S.J.; Zhang, S.H. // Mater. Res. – 2011. – Vol. 46. – p. 189–193.
- Lu, G. Mechanical Properties of Wood Flour Reinforced High Density Polyethylene Composites with Basalt Fibers / Lu, G.; Wang, W.; Shen, S. // Mater. Sc. – 2014. – Vol. 20. – p. 464–467.
- Greco, A. Mechanical properties of basalt fibers and their adhesion to polypropylene matrices / Greco, A.; Maffezzoli, A. // Compos. – 2014. – Vol. 67. – p. 233–238.
- Туан Н.М., Чаяла Н.М., Осипчик В.С. Наполненные короткими базальтовыми волокнами композиты на основе смеси полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера // Пластические массы. – 2018. – Vol. 3. – p. 40–45.