



Структура и свойства	
◇ Анализ микроструктуры полировальных материалов на основе полиуретанов. <i>Д.И. Терашкевич, Е.С. Бокова, А.С. Гинзбург, Г.М. Коваленко</i>	3
◇ О возможности модернизации состава кабельного ПВХ-пластиката. <i>Т.А. Борукаев, А.Х. Маламатов, А.Х. Саламов</i>	7
◇ Изучение структурных переходов в полимерах методом неразрушающего контроля. <i>О.Н. Попов, Н.Ф. Майникова, Н.В. Костромина, Т.П. Кравченко, И.Ю. Горбунова</i>	11
Синтез и технология полимеров	
◇ Исследование полимеризации монофункционального бензоксазинового мономера на основе фенола и анилина и его сополимеризации с эпоксидными смолами. <i>И.А. Сарычев, В.В. Хмельницкий, М.А. Хасков, М.А. Гусева</i>	14
◇ Термопластичные пленки для вибропоглощающих слоистых материалов с улучшенной водостойкостью. <i>А.И. Сятковский, Т.Б. Скуратова, Ю.В. Крылова, И.Д. Симонов-Емельянов</i>	19
Сырьё и вспомогательные материалы	
◇ Влияние агрессивных сред на релаксационные свойства древесно-полимерных композитов. <i>Т.В. Жданова, Е.М. Чайка, Т.А. Мацевич, А.А. Аскадский</i>	22
◇ Исследование физически модифицированных антифрикционно-износостойких композиционных полимерных материалов и покрытий на их основе машиностроительного назначения. <i>С.С. Негматов, Н.С. Абед, К.С. Негматова, Т.С. Халимжонов, М.М. Садикова, М.М. Матишаринова, Т.У. Улмасов, Ш.А. Бозорбоев, О.Х. Абдуллаев, З.У. Махамаджанов</i>	28
◇ Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Часть 2. О взаимосвязи геометрии полых стеклянных микросфер и их потребительских свойств. <i>Л.В. Плешков, А.Н. Трофимов, А.В. Байков, А.А. Смирнов</i>	33
◇ Сравнительный анализ сорбционно-активных наполнителей и способов их введения в полимерную матрицу в процессе формования волокнистых композиционных материалов растворным аэродинамическим способом. <i>А.В. Генис, А.В. Кузнецов, Ю.П. Некрасов</i>	38
Анализ и методы расчёта	
◇ Влияние конформаций гибкоцепных полимеров на изменение поляризованности в неоднородном температурном поле. <i>Н.Н. Матвеев, В.И. Лисицын, В.В. Саушкин, Н.С. Камалова</i>	44
◇ Методика оценки герметичности полимерных резервуаров для перевозки топлива воздушным транспортом. <i>Д.В. Колотилин, А.В. Дедов, Р.И. Кюннан</i>	46
Применение	
◇ Лазерная деструкция полимерных материалов. <i>З.С. Торихоева</i>	49
◇ Композиционные материалы на основе дисперсного гидросиликата натрия в технологиях увеличения нефтеотдачи. <i>А.В. Антусёва, Д.А. Господарёв, Е.Ф. Кудина</i>	51
◇ Разработка технологии производства стоек стабилизатора поперечной устойчивости автомобиля с применением процесса ультразвукового прессования вкладышей из высоковязкого ацетального гомополимера. <i>И.Г. Гун, А.В. Смирнов, И.А. Михайловский, И.Ю. Мезин, Е.Г. Касаткина</i>	55
Переработка	
◇ Реакционная экструзия органо-неорганических гибридных гелей на основе модифицированных полиолефинов и аппретированных минеральных наполнителей. <i>Н.Т. Кахраманов, Р.В. Курбанова, А.Д. Гулиев, В.С. Осипчик</i>	57
◇ Влияние количества слоев армирующего материала на толщину и весовые характеристики углепластиковых деталей, получаемых методом вакуумной инфузии. <i>В.В. Соколов, П.Ю. Антипов, О.А. Голишев, С.В. Долинский</i>	62

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., проф., академик РАН

П.А. Стороженко

д.т.н. А.Н. Трофимов

д.х.н., проф. А.Е. Чалых

д.х.н., проф. В.А. Шершнева

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 05.03.2021 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 168

e-mail: info@macizdat.ru

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

Анализ микроструктуры полировальных материалов на основе полиуретанов Microstructure analysis of polyurethane based polishing materials

Д.И. ТЕРАШКЕВИЧ, Е.С. БОКОВА, А.С. ГИНЗБУРГ, Г.М. КОВАЛЕНКО

D.I. TERASHKEVICH, E.S. BOKOVA, A.S. GINZBURG, G.M. KOVALENKO

Российский Государственный университет им. А.Н. Косыгина, г. Москва, Россия
Russian State University named after A.N. Kosygin, Moscow, Russia

gregoriy84@mail.ru

В данной работе представлены результаты анализа пористой структуры полировальных материалов на основе полиуретанов, применяемых в процессе химико-механической планаризации слоев интегральных схем.

Ключевые слова: химико-механическая планаризация, полировальные материалы, полируемые пластины, полиуретаны, пористая структура, пористость, структурообразование

This paper presents the results of porous structure analysis of polishing materials based on polyurethanes used in chemical-mechanical planarization process of IC layers.

Keywords: chemical-mechanical planarization, polishing materials, polished plates, polyurethanes, porous structure, porosity, structure formation

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-3-6

Введение

Одним из процессов, реализация которого невозможна без применения полимерных материалов, является процесс химико-механической планаризации (ХМП) интегральных схем, сущность которого заключается в полировке слоев полупроводниковых пластин для достижения абсолютно плоской поверхности.

В процессе полировки кремниевая пластина крепится к вращающемуся держателю (полировальной голове) и прижимается лицевой стороной к вращающемуся полировальному материалу. На поверхность полировального материала в заранее нанесенные специальные канавки подается химически активная суспензия абразивных частиц, которая при взаимодействии с поверхностью пластины создает на ней ослабленный слой. Подобное сочетание химического и механического воздействия обеспечивает удаление ослабленного слоя с пластины и достижение требуемой плоскости ее поверхности.

Эффективность полирования пластин зависит от ряда факторов, таких как состав полировальной суспензии, структура верхнего слоя обрабатываемой пластины, структура и свойства полировального материала, а также регенерации (кондиционирования) его поверхности [1–3].

Цель работы – анализ структуры полировальных материалов на основе полиуретанов, применяемых для химико-механической планаризации полупроводниковых пластин.

Объекты исследования

Для изготовления полировальных материалов применяют такие полимеры как поликарбонаты, полиамиды, полисульфоны и полиуретаны.

На сегодняшний момент для обработки полупроводниковых пластин при изготовлении интегральных схем чаще всего используют полировальные материалы с лицевой поверхностью из полиуретанов, которые обладают сбалансированными механическими свойствами, такими как прочность, твердость, упругость, а также хорошая химическая стабильность. Перечисленные свойства можно контролировать в процессе производства полировальных материалов, а также регулировать путем направленной модификации исходных полимерных композиций. Существенным преимуществом полиуретанов является их высокое критическое поверхностное натяжение, которое позволяет материалам, изготовленным на их основе, эффективно переносить химически-активную водную полировальную суспензию на поверхность полируемой пластины [4].

В качестве объектов исследования в работе использовали промышленные образцы ряда полировальных полимерных материалов: IC 1000 (производство Dow, США), Politex (производство DuPont, США), Аналог IC 1000 (производство Китай), DOW IC 1010 (производство Dow, США), TWI-817 (производство Thomas West, США), Fujibo 804 CZM (производство Fujibo, Япония).

Методы исследования

Для анализа микроструктуры поперечного сечения и лицевой поверхности образцов полировальных материалов использовали сканирующий электронный микроскоп (SEM) марки Tescan VEGA 3 SBH с электронной пушкой с вольфрамовым нагреваемым катодом с термоэлектронной эмиссией и увеличением от 4,5 до 1000000.

Жесткость определяли с помощью дюрометра Шора (ISO 868), применяя шкалу: тип А для более мягких материалов и тип D – для более твердых.

Экспериментальная часть

В таблице 1 представлен перечень и характеристики исследуемых промышленных образцов полировальных материалов для процесса ХМП.

Полировальный материал IC 1000 (образец А) (рис. 1, 2) представляет собой микропористый полимерный материал толщиной порядка 2 мм (80 мил) со сферическими порами изолированного типа размером от 5 до 55 мкм, равномерно распределенными по толщине (рис. 1) и поверхности (рис. 2) материала.

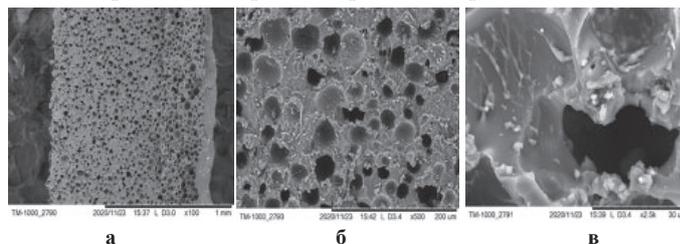


Рис. 1. Фотографии поперечного среза полировального материала IC 1000: (а) – поперечный срез, $\times 100$ увеличение; (б) – фрагмент среза, $\times 500$ увеличение; (в) – фрагмент поры, $\times 2500$ увеличение.

На рис. 3, 4 приведены микрофотографии полировального материала Politex (Образец В), состоящего из двух слоев (рис. 3а): нетканой основы, пропитанной полимерным связующим (рис. 3б), и пористого лицевого покрытия (рис. 3в) толщиной порядка 1,5 мм (60 мил). При этом на фрагменте основы (рис. 3б) четко прослежи-

Таблица 1. Характеристики структуры и свойств полировальных материалов.

Образец	Коммерческое наименование материала	Структура	Микроструктура (характер пор)	Твердость по Шору	min размер пор, мкм	max размер пор, мкм
A	IC 1000	Лист микропористого полимера	Ячейки закрытого типа	52–62D	5	55
B	Politex	Пористая пленка на несущей подложке	Вертикально ориентированные поры на волокнистой основе	61A	Диаметр: 100 мкм Глубина: 300 мкм	
C	Аналог IC 1000	Лист микропористого полимера	Ячейки закрытого типа	50–60D	9	42
D	DOW IC 1010	Лист микропористого полимера	Ячейки закрытого типа	65D	10	75
E	TWI-817	Нетканый материал, пропитанный полимерным связующим	Волокнисто-пористая структура	70A	Диаметр: 40–50 мкм Глубина: 300–900 мкм	
F	Fujiho 804 CZM	Пористая пленка	Вертикально ориентированные открытые и закрытые поры	20A	Размер пор в вертикальных стенках: 2–10 мкм Глубина открытых вертикальных пор: 100–200 мкм Диаметр: 70–100 мкм	

вается наличие волокон, пористая структура полимерного связующего и участки, свидетельствующие об отслоении полимерного связующего от волокна.

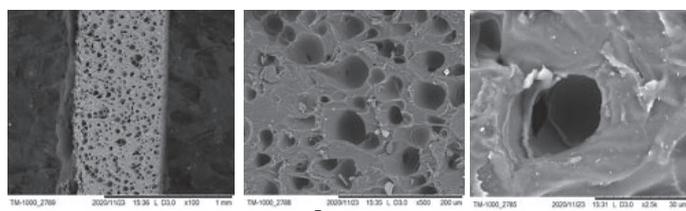


Рис. 2. Фотографии лицевой поверхности полировального материала IC 1000: (а) – поверхность, ×100 увеличение; (б) – фрагмент поверхности, ×500 увеличение; (в) – фрагмент поры, ×2500 увеличение.

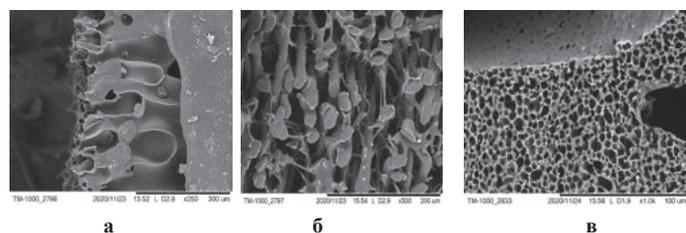


Рис. 3. Фотографии поперечного среза полировального материала PoliteX: (а) – поперечный срез, ×250 увеличение; (б) – фрагмент среза нетканой основы, ×500 увеличение; (в) – фрагмент стенки поры лицевого покрытия, ×1000 увеличение.

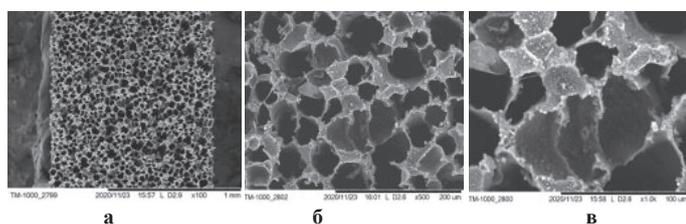


Рис. 4. Фотографии лицевой поверхности полировального материала PoliteX: (а) – поверхность, ×100 увеличение; (б) – фрагмент поверхности, ×500 увеличение; (в) – фрагмент поры, ×2500 увеличение.

Из фотографии, представленной на рис. 3а, видно, что пористая структура лицевого слоя представляет собой систему сообщающихся каплевидных пор, пронизывающих практически всю толщину полимерного покрытия. Средний диаметр пор составляет примерно 100 мкм, а глубина около 300 мкм. Стенка каплевидной поры (рис. 3в) имеет мелкопористую структуру, включающую большое число сферических сообщающихся пор средним диаметром 40 мкм (рис. 4а).

На рис. 5, 6 представлены микрофотографии поперечного среза (рис. 5) и поверхности (рис. 6) полировального материала китайского производства (образец С), представляющего собой аналог материала IC 1000 (образец А). Структура полировального материала практически идентична прототипу (рис. 1, 2). Материал

представляет собой полимерный лист толщиной 2 мм (80 мил) с мелкопористой структурой, которая характеризуется наличием сферических пор закрытого типа размером от 9 до 42 мкм.

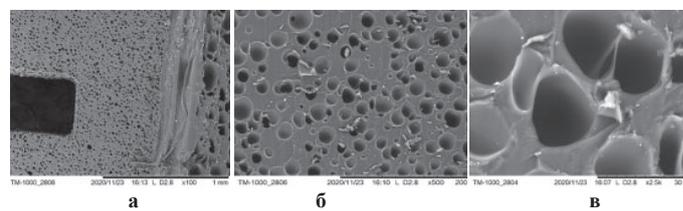


Рис. 5. Фотографии поперечного среза аналога полировального материала IC 1000: (а) – поперечный срез, ×100 увеличение; (б) – фрагмент среза, ×500 увеличение; (в) – фрагмент поры, ×2500 увеличение.

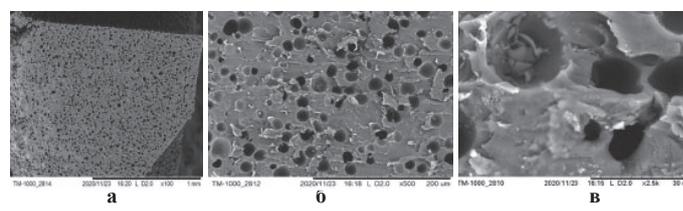


Рис. 6. Фотографии лицевой поверхности аналога полировального материала IC 1000: (а) – поверхность, ×100 увеличение; (б) – фрагмент поверхности, ×500 увеличение; (в) – фрагмент поры, ×2500 увеличение.

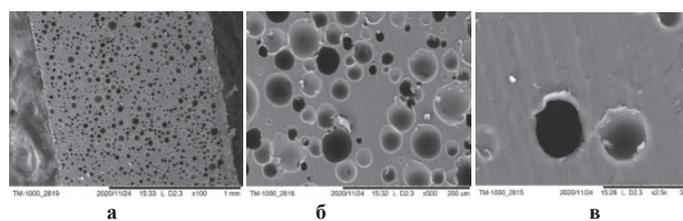


Рис. 7. Фотографии поперечного среза полировального материала Dow IC 1010: (а) – поперечный срез, ×100 увеличение; (б) – фрагмент среза, ×200 увеличение; (в) – фрагмент поры, ×2500 увеличение.

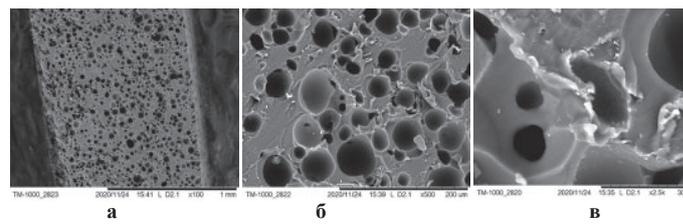


Рис. 8. Фотографии лицевой поверхности полировального материала Dow IC 1010: (а) – поверхность, ×100 увеличение; (б) – фрагмент поверхности, ×500 увеличение; (в) – фрагмент поры, ×2500 увеличение.

Структура полировального материала Dow IC 1010 (образец D) представлена на рис. 7, 8. Аналогично образцам А и С, полировальный материал представляет собой лист микропористого полимера толщиной порядка 2 мм (80 мил) с закрытыми изолированными порами размером от 10 до 75 мкм. При этом микрофотографии

как среза, так и поверхности материала указывают на более четкую геометрию пор и их практически идеальную сферическую форму (рис. 7, 8 б, в).

На рис. 9, 10 приведены микрофотографии полировального материала TWI-817 (образец Е). Волокнисто-пористая структура материала указывает на то, что он представляет собой нетканую основу (матрицу), пропитанную полимерным связующим. Толщина материала составляет порядка 1,5 мм (60 мил). Из фотографий поверхности материала (рис. 10) очевидно, что она содержит фрагменты как отдельных волокон, не содержащих на себе полимерное связующее, так и фрагменты волокон с распределенным на них полимером. При этом создается впечатление высокой рыхлости материала.

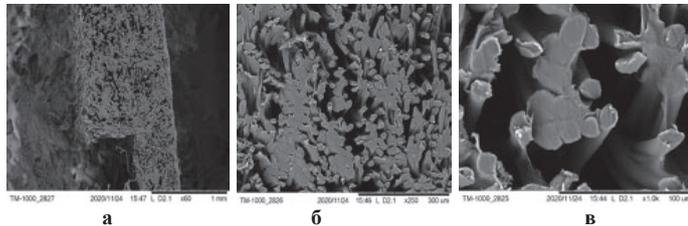


Рис. 9. Фотографии поперечного среза полировального материала TWI-817: (а) – поперечный срез, $\times 60$ увеличение; (б) – фрагменты среза, $\times 250$ увеличение; (в) – фрагменты среза, $\times 1000$ увеличение.

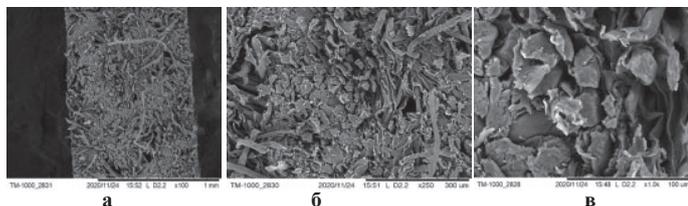


Рис. 10. Фотографии лицевой поверхности полировального материала TWI-817: (а) – поверхность, $\times 100$ увеличение; (б) – фрагмент поверхности, $\times 250$ увеличение; (в) – фрагмент поверхности, $\times 1000$ увеличение.

Микроструктура полировального материала Fujibo 804 CZM (образец F) представлена на рис. 11, 12. Материал представляет собой однослойное полимерное покрытие толщиной 1,5 (60 мил), во многом схожее с лицевым покрытием материала Politeх (Образец В) (рис. 3а). Для него характерно наличие каплевидных вертикально расположенных пор, пронизывающих примерно 2/3 толщины образца (рис. 11а). При этом межпоровое пространство, а также стенки пор имеют мелкопористую структуру, состоящую из сообщающихся пор размером от 2 до 10 мкм. Поверхностный слой материала Fujibo 804 CZM отличается от поверхностного слоя материала Politeх. Если для второго поверхностный слой (рис. 4 б, в) состоит из мелких, преимущественно сферических сообщающихся пор со средним размером 40 мкм, то у Fujibo 804 CZM имеет место иная структура (рис. 12), где практически отсутствуют сферические образования. Поверхность состоит из достаточно больших по диаметру пор неправильной формы, чередующихся с участками с мелкопористой структурой.

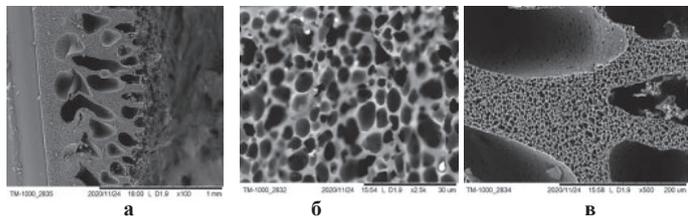


Рис. 11. Фотографии поперечного среза полировального материала Fujibo 804 CZM: (а) – поперечный срез, $\times 100$ увеличение; (б) – фрагмент среза, $\times 2500$ увеличение; (в) – фрагмент поры, $\times 500$ увеличение.

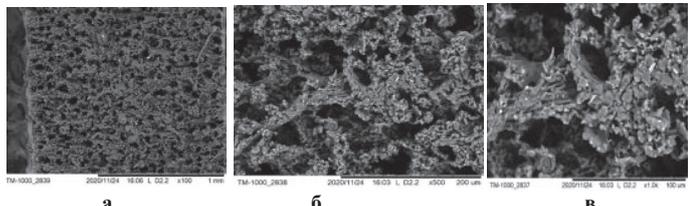


Рис. 12. Фотографии лицевой поверхности полировального материала Fujibo 804 CZM: (а) – поверхность, $\times 100$ увеличение; (б) – фрагмент поверхности, $\times 500$ увеличение; (в) – фрагмент поры, $\times 1000$ увеличение.

Результаты и обсуждение

Согласно классификации Кука [5] в зависимости от структуры все полировальные материалы можно разделить на 4 типа: нетканые волокнистые материалы, пропитанные полимерным связующим (тип 1); пористые пленки на несущей подложке (синтетическая кожа) (тип 2); микропористые листы (тип 3); монолитные листы с микропористой текстурной поверхностью (тип 4).

Полировальные материалы первого типа изготавливают методом пропитки нетканого полотна раствором полиуретана с последующим его структурообразованием в нетканой матрице методом фазового разделения в среде нерастворителя. При этом, в зависимости от характера пропитки и структурообразования полимерного связующего, теоретически можно получить материал с сегментарным, агломератным, либо точечным его распределением на волокне (рис. 13) [6].

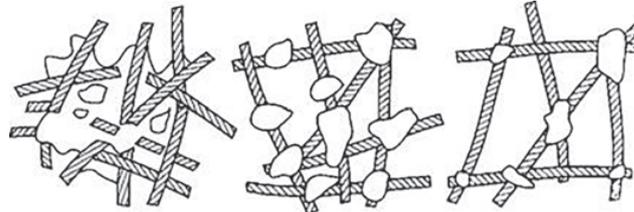


Рис. 13. Типы распределения полимерного связующего в волокнистой матрице: (а) – сегментарная; (б) – агломератная; (в) – точечная [6].

Из проанализированных образцов к материалам типа 1 относится полировальный материал TWI-817 (образец Е), в структуре которого отчетливо прослеживается (рис. 9 б, в) агломератный тип распределения связующего, характерный для метода фазового разделения растворов полимеров в среде нерастворителя. По сравнению с сегментарной структурой, где связующее распределено в нетканой матрице в виде сегментов, как правило, образующих единую пленку на волокне, агломератная структура, характеризующаяся случайным распределением полимера между волокнами, приводит к получению более подвижных и сжимаемых систем, о чем свидетельствует твердость материала 70А TWI-817 (табл. 1).

Полировальные материалы второго типа имеют более сложную топологию и состоят из двух слоев: пропитанной нетканой основы (аналогичной типу 1) и пористого лицевого слоя.

Исходя из анализа образцов, к материалам типа 2 относится Politeх (образец В), основа которого аналогична материалу TWI-817, а лицевое покрытие представляет собой пористую пленку с сообщающимися каплевидными порами, пронизывающими практически всю ее толщину.

Такие структуры характерны для переработки растворов полиуретанов методом фазового разделения, например, при использовании жесткого осадителя – воды [7–9], либо при применении специальных приемов модификации, например, перевода раствора полимера в метастабильное состояние на стадии его приготовления, до начала процесса фазового разделения в осадительной ванне [10].

Условно к типу 2 может быть отнесен материал Fujibo 804 CZM (образец F), представляющий собой однослойное полимерное покрытие с каплевидными вертикально расположенными порами, развитым межпоровым пространством, состоящим из достаточно мелких пор.

Все вышеперечисленные структурные признаки свидетельствуют о формировании пористости материала методом фазового разделения раствора полиуретана в среде нерастворителя, при этом состоянии поверхностного слоя, состоящего из достаточно больших по диаметру пор неправильной формы, чередующихся с участками мелкопористой структуры, позволяет сделать предположение о применении специальных условий структурообразования как на стадии приготовления растворов, так и на стадии их фазового разделения в осадительной ванне, которые обеспечивают определенные кинетические условия процессов, приводящих к отсутствию на поверхности материала «барьерного» слоя из мелких пор [10, 11].

Полировальные материалы третьего типа представляют собой вспененные листы с закрытыми порами, где поры создаются либо вспенивающими агентами, либо добавлением микросфер. К материалам третьего типа относится материал IC 1000 (образец А), его китайский аналог (образец С), а также Dow IC 1010, которые характеризуются достаточно высокой жесткостью по Шору – порядка 50–65D (таблица 1). Можно предположить, что материал

IC 1000 и его аналог (образец С) получены методом химического вспенивания, а материал Dow IC 1010, имеющий четкую геометрию пор и практически идеальную сферическую форму пор (рис. 7, 8 б, в) – с использованием микросфер.

Материалов, относящихся к полировальным материалам четвертого типа – непористые материалы с нанесенными на них механическим способом текстурами, имитирующими пористость, в исследуемых образцах не обнаружено.

Перечисленные типы полировальных материалов условно можно разделить на две основные группы: мягкие (материалы 1 и 2 типа) и жесткие (3, 4 типа).

Мягкие полировальные материалы более сжимаемы и применяются для процессов ХМП, где достижение глобальной и локальной планаризации не является приоритетной задачей. Жесткие полировальные материалы используются там, где первостепенное значение имеет выравнивание поверхности, например, полировка структур мелкошелевой изоляции (STI).

Так, в работе [3] было показано, что во время полировки поры полировального материала действуют как резервуар для жидкой абразивной суспензии под пластиной.

В работах [12–16] отмечено, что площадь контакта между пластиной и полировальным материалом, которая во многом зависит от характера пористой структуры последнего, оказывает значительное влияние на скорость удаления материала и дефектность полируемого слоя. Для уменьшения количества дефектов на поверхности полируемого слоя предпочтительна большая площадь контакта полировального материала с полируемой пластиной, что снижает напряжение в точках их соприкосновения. Показано, что площадь контакта зависит от морфологии поверхности полировального материала, которая, в свою очередь, зависит от размера пор, распределения пор по размерам и свойств материала.

В работе [17] выявлены принципиальные различия в характере поведения суспензии на поверхности различных типов полировальных материалов. Показано, что при менее жесткой поверхности материала с порами открытого типа интенсивнее формируются инерционные потоки суспензии из-за большего рассеивания энергии потока. Подобная потеря инерционной энергии в каплевидных порах приводит к накоплению отложений шлама на их дне (рис. 14).

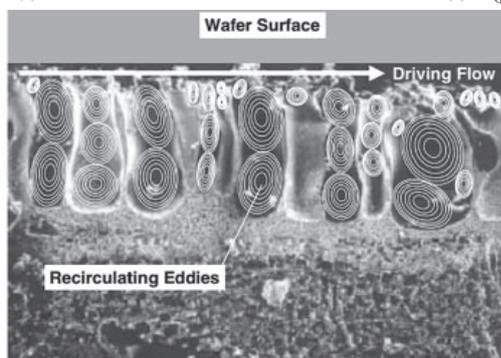


Рис. 14. Вихревая структура в полировальном материале типа 2, приводящая к влиянию инерционного потока [17].

Мягкие полировальные материалы с изолированными порами подвергают, как правило, мягкому кондиционированию, поэтому их структура остается ячеистой и изолированной. Именно эти не взаимодействующие ячейки удерживают рециркулирующую суспензию и способствуют инерционному рассеиванию энергии.

У жестких полировальных материалов объем пор гораздо меньше, и они в любом случае подвергаются жесткой обработке с помощью алмазных дисков, которые прорезают или заплывают микроканалы на поверхности. Сеть каналов, созданная кондиционированием жестких полировальных материалов, предотвращает удержание объемов суспензии в карманах, сопоставимых по размеру с порами мягких полировальных материалов, ограничивая количество энергии, которая может потребляться рециркулирующими вихрями [18].

Выводы

В работе проведен анализ характера пористой структуры промышленных образцов полировальных материалов, используемых в процессе химико-механической планаризации слоев полупроводниковых пластин.

Проведена классификация исследуемых образцов по способам их производства, структуре и жесткости.

Показано, что идентификация характера пористой структуры и определение жесткости полировальных материалов имеют большое значение для проведения процесса химико-механической планаризации, в частности, для распределения полирующей абразивной суспензии, периодического кондиционирования поверхности полировального материала, исключения возможности образования дефектов и др.

Обозначена роль прогнозного подхода при изготовлении полировальных материалов с контролируемой пористостью и размером пор для увеличения площади контакта полировального материала с полируемой пластиной для обеспечения стабильности параметров процесса химико-механической планаризации.

Литература

- Zantye P.B., Kumar A., Sikder A.K.: Chemical mechanical planarization for microelectronic applications // Mater. Sci. Eng. Rep. 45, 89, FL, USA (2004).
- Shin Hwa Li, Robert O. Miller, Chemical Mechanical Polishing in Silicon Processing, Volume 63 Semiconductors and Semimetals Vol 63, Academic Press / Lee M. Cook, Consumables 11: Pad, pp. 155-157 (307), San Diego, CA 92101-4495, USA (2000).
- A. Prasad, G. Fotou, and S. Li: The effect of polymer hardness, pore size, and porosity on the performance of thermoplastic polyurethane-based chemical mechanical polishing pads. Cabot Microelectronics Corporation (2013).
- M.R. Oliver (ed.), Chemical-Mechanical Planarization of Semiconductor Materials, pp. 167–213, (Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, 2004).
- L.M. Cook, Semiconductors and Semimetals, Vol. 63, Chapter 6, Academic Press (2000).
- Тихомиров В.Б. Физико-химические основы получения нетканых материалов. – Легкая индустрия, Москва, 1969. – 328 С.
- Бокова Е.С., Андрианова Г.П. Полиуретаны в производстве искусственных и синтетических кож // Полиуретановые технологии. Журнал. М. №4. (17) С. 38–45, (2008).
- Бокова Е.С., Андрианова Г.П. Особенности формирования пористых материалов из растворов ПЭУ при их фазовом разделении // Полиуретановые технологии. Журнал. М. №1 (20). С. 34–37 (2009).
- E.S. Bokova, G.P. Andrianova Modification of composites for production of porous polymeric materials and coatings by incorporation of interpolymer complexes // Fibre Chemistry, 38 (6), pp. 466–470 (2006).
- Бокова Е.С. Направленное регулирование процессов структурообразования волокнисто-пористых композиционных материалов на основе растворов полиэфируретанов. Монография. – М.: РИО МГУДТ (2012).
- Bokova E.S., Kovalenko G.M., Lavrentev A.V., Kalinin M.V. Targeted control of the structure formation process in production of new synthetic leathers // Fibre Chemistry, vol. 46, Issue 4, pp. 312–316 (2015).
- Li, S., Gaudet, G., Nair, J. ILD CMP with Silica Abrasive Particles-Effect of Pore Size of CMP Pad on Removal Rate Profiles (2013).
- Yim, R., Perrot, C., Balan, V., Friot, P.-Y., Qian, B., Chiou, N., Valette, S. Chemical mechanical balance management through pad microstructure in CMP (2018).
- C.L. Elmufdi and G.P. Muldowney: The impact of diamond conditioning on surface contact in CMP pads. In Mat. Res. Soc. Symp. Proc.: Advances and challenges in CMP, edited by S. V. Babu, K. C. Cadien, J. G. Ryan, and H. Yano 991, pp. C01-02 MRS, Warrendale, PA, (2007).
- C.L. Markham: 12th Int. CMP-MIC Conf. Proc., Vol. 20, Fremont, CA, (2007).
- Prasad, A., Fotou, G., & Li, S. The effect of polymer hardness, pore size, and porosity on the performance of thermoplastic polyurethane-based chemical mechanical polishing pads, (2013).
- Gregory P. Muldowney and David B. James Characterization of CMP Pad Surface Texture and Pad-Wafer Contact (2011).
- A.S. Lawing, Proceedings of MRS Meeting, Vol. 732E (2002).

О возможности модернизации состава кабельного ПВХ-пластиката

On the possibility of upgrading the composition of cable PVC compound

Т.А. БОРУКАЕВ¹, А.Х. МАЛАМАТОВ¹, А.Х. САЛАМОВ²

T.A. BORUKAEV¹, A.KH. MALAMATOV¹, A.KH. SALAMOV²

¹Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик

³Ингушский государственный университет, г. Магас

¹ Kabardino-Balkar state University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia

² Ingush state University, Magas, Russia

boruk-chemical@mail.ru

Проведена модернизация состава кабельного поливинилхлоридного пластиката марки И40-13А гидроксидом алюминия. Исследованы огнестойкость, теплофизические и физико-механические свойства полученных компаундов. Показано, что модернизация состава кабельного поливинилхлоридного пластиката гидроксидом алюминия приводит к получению огнестойкого компаунда. Обнаружено, что гидроксид алюминия заметно изменяет теплофизические свойства кабельного пластиката. В частности, существенно снижается тепловыделение, дымообразование при горении пластиката. Установлено, что физико-механические и реологические характеристики кабельного пластиката при модернизации его состава гидроксидом алюминия остаются на уровне исходного компаунда. При этом оптимальным количеством гидроксида алюминия для модернизации кабельного пластиката марки И40-13А является 10–15 масс.%.

Ключевые слова: поливинилхлорид, пластикат, состав, модернизация, гидроксид алюминия, свойства

Upgrade of the composition of cable PVC-compound grade I40-13A with aluminum hydroxide has been carried out. Fire resistance, thermophysical and physical-mechanical properties of the obtained compounds have been investigated. It is shown that the modernization of the composition of cable PVC compound with aluminum hydroxide enables production of a fire-resistant compound. It was found that aluminum hydroxide significantly changes the thermophysical properties of cable plastic compound. In particular, heat generation and smoke generation during plastic compound combustion are significantly reduced. It has been established that the physical-mechanical and rheological characteristics of the cable compound modernized with aluminum hydroxide remain at the level of the original compound. The optimal amount of aluminum hydroxide for the modernization of cable plastic compound of the I40-13A grade is 10–15 wt.%.

Keywords: polyvinylchloride, plasticate, composition, modernization, aluminum hydroxide, properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-7-10

В современной промышленности основным материалом, используемым в качестве изоляции и оболочки электрических проводов и кабелей, являются пластикаты на основе поливинилхлорида (ПВХ) [1, 2]. При этом при разработке ПВХ-пластикатов, отвечающих современным требованиям, используют достаточное количество ингредиентов различного происхождения [3–5]. Причем число и количество компонентов варьируется в широких пределах, а также не всегда удается оптимизировать состав ПВХ-пластиката, чтобы основные показатели пластиката удовлетворяли современным требованиям. Решить возникающие при разработке новых составов ПВХ-пластикатов проблемы возможно с помощью незначительного изменения рецептуры промышленно освоенных кабельных компаундов [6, 7]. В частности, на базе кабельных марок ПВХ-пластикатов с незначительной модернизацией их составов можно разработать перспективные компаунды, которые по своим физико-механическим характеристикам будут удовлетворять требованиям современной техники [8, 9]. В связи с этим целью настоящей работы является показать возможность модернизации состава промышленного кабельного ПВХ-пластиката марки И40-13А гидроксидом алюминия и создания компаунда с комплексом ценных свойств, которые отвечали бы современным требованиям к изоляционным материалам в кабельной промышленности.

В работе для модернизации рецептуры в качестве исходного ПВХ-пластиката использовали промышленный кабельный ПВХ-пластикат марки И40-13А, рец. 8/2, состав которого показан в таблице 1.

Для модернизации состава промышленного кабельного ПВХ-пластиката марки И40-13А использовали гидроксид алюминия

(Al(OH)₃ или Al₂O₃·3H₂O), который используют в полимерной промышленности в качестве эффективного антипирена и наполнителя [10, 11]. Использованный в работе гидроксид алюминия представлял собой белое кристаллическое вещество с плотностью 2,42 г/см³ и размером частиц 3–5 мкм.

Таблица 1. Состав промышленного кабельного ПВХ-пластиката марки И40-13А.

Наименование компонента	Количество, масс.%	Обозначение документа
ПВХ суспензионный	62,112	ТУ 2212-012-466963-2008
Диоктилфталат	27,390	ГОСТ 8728-88
Свинец сернистокислый трехосновный	2,490	ТУ 2492-004-10269039-05
Дифенилолпропан	0,056	ГОСТ 12138-86
Мел природный тонкодисперсный	6,170	ТУ 5743-001-22242270-2002
Кислота стеариновая	0,056	ГОСТ 6484-96
Кальция стеарат	1,261	ТУ 6-0917-317-96
Эпоксидированное соевое масло	0,365	ТУ 6-10-722-72

Гидроксид алюминия вводили в ПВХ-пластикат следующим образом. В двухскоростном смесителе R600/HC2500 производства фирмы Diosna, технические характеристики которого позволяют интенсивно и турбулентно смешивать, в процессе получения ПВХ-пластиката марки И40-13А по ГОСТ 5960-72 добавляли

Таблица 2. Влияние гидроксида алюминия на скорость горения, КО и КИ ПВХ-пластиката марки И40-13А.

Показатель	Содержание АТГ в ПВХ-пластикате, масс. %						
	0	6	8	10	15	25	30
Скорость горения, мм/мин	105	38	21	12	гаснет	гаснет	гаснет
КО, %	3	4	6	7	8	9	11
КИ, %	не норм.	28	30	31	32	33	30

необходимое количество гидроксида алюминия и перемешивали до высокой гомогенизации композиции. После интенсивного перемешивания ПВХ-пластиката с гидроксидом алюминия в горячем смесителе при температуре 110–120°C полученный сыпучий материал перегружали в холодный смеситель и охлаждали до температуры 40°C. Охлажденную смесь затем подавали в двухшнековый экструдер, где экструдировали при следующих температурных режимах по зонам: I – 145°C, II – 150°C, III – 155°C, IV – 165°C. Скорость вращения шнека 48 об/мин.

Содержание гидроксида алюминия в ПВХ-пластикате варьировали от 6 до 30 масс.%. Затем экструдаты гранулировали и использовали для изготовления соответствующих образцов для испытаний.

Образцы ПВХ-пластиков для испытаний готовились методом литья под давлением на литьевой машине Politest компании Ray-Rap при температуре материального цилиндра 165–170°C, температуре формы 60°C и давлении запыриания 8 бар.

Перед проведением термодинамических, механических испытаний, а также испытаний огнестойкости, образцы кондиционировались в стандартной атмосфере согласно ГОСТ 12423-66 не менее 16 ч.

Для определения линейной скорости выгорания образцов на основе ПВХ-пластиков применяли стандартные пластины с размерами 100×10×1 мм, высота пламени составляла 100 мм.

Кислородный индекс (КИ, %) определяли по ГОСТ 12.1.044-89 на приборе фирмы Noselab ast. Fire testing, модель Oxugen Index (Италия). Образцы представляли собой бруски длиной 80–120 мм, шириной (10±0,5) мм и толщиной 3–4 мм.

Коксовый остаток (КО, %) определялся термогравиметрическим методом. Образцы промышленного ПВХ-пластиката и модернизированных компаундов выдерживали при температуре 800°C в муфельной печи в течение часа. Скорость подъема температуры 5°C/мин. Затем находили разницу в массе навесок до и после выдерживания в муфельной печи и вычисляли коксовый остаток.

Эффективную теплоту сгорания ПВХ-пластиков определяли по ISO 5660-1:2002 [12] с использованием кон-калориметрического метода исследования горючести материалов. При этом образцы кабельных компаундов размером 150×150×2,0 мм подвергали воздействию теплового потока мощностью 35 кВт/м². Существует два вида условий для проведения испытаний на кон-калориметре: без пламени (тление): источник тепла – вертикальная печь с излучением 35–50 кВт/м²; с пламенем (горение): пламя находится на расстоянии 6,4 мм от образца. Этот метод исследования оценивает ослабление пламени, вызванное дымом, собирающимся в камере для испытаний. Образование дыма происходит в результате пиролиза (тления) или окисления (горения). За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов трех измерений.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на капиллярном вискозиметре ИИРТ-А (груз – 10 кг, температура 190°C). Диаметр капилляра 2 мм.

Плотность ПВХ-пластиков определяли по ГОСТ 15139-69 методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при температуре (20±2)°C на литьевых образцах.

Механические испытания на одноосное растяжение выполняли на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами по ГОСТ 112-80. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000 производства Тайвань при температуре от –30°C до +70°C и скорости растяжения 10 мм/мин.

В работе для модернизации состава кабельного ПВХ-пластиката марки И40-13А в компаунд дополнительно вводили гидроксид алюминия в количестве от 6 до 30 масс.%.

Результаты исследований показали, что введение в кабельный ПВХ-пластикат гидроксида алюминия приводит к заметному изменению огнестойкости компаунда (табл. 2). Так, исходный ПВХ-пластикат марки И40-13А при нахождении в пламенной зоне горит

(КИ = 26%). При этом процесс горения сопровождается образованием значительного количества дыма. В отличие от него, образцы ПВХ-пластиката, содержащие гидроксид алюминия, имеют КИ около 30% и горят значительно дольше. Причем модернизированные образцы пластиката образуют меньшее количество дыма.

В таблице 2 приведены значения линейной скорости выгорания полученных компаундов при содержании различного количества гидроксида алюминия.

Как видно из таблицы 2, введение гидроксида алюминия в ПВХ-пластикат в количестве больше 10 масс.% приводит к тому, что при выносе из пламенной зоны образцы гаснут. При этом следует отметить, что при горении и тлении данных компаундов, в отличие от исходного промышленного пластиката, не происходит образование значительного количества дыма.

Следует отметить, что в полученных компаундах вследствие снижения теплового эффекта при их горении и катализа процесса коксования количество КО в модернизированных составах пластиката выше, чем у промышленного компаунда (табл. 2). В частности, анализ результатов термических исследований полученных нами компаундов показал, что введение в кабельный ПВХ-пластикат марки И40-13А гидроксида алюминия способствует увеличению КО по сравнению с исходным пластикатом в 2 и более раза. Результаты определения КО согласуются со значениями линейной скорости выгорания пластикатов (табл. 2).

Как показала рентгенофлюорограмма (рис. 1 и 2), содержание хлора в КО ПВХ-пластиката марки И40-13А, модернизированного гидроксидом алюминия, значительно (в 2–2,5 раза) больше по сравнению с исходным компаундом, что свидетельствует о связывании выделяющегося хлороводорода добавкой. В свою очередь, это снижение токсичности дыма в условиях горения пластиката.

В пользу повышения огнестойкости кабельного ПВХ-пластиката марки И40-13А при модернизации его состава гидроксидом алюминия говорят и результаты определения КИ пластикатов. В частности, из таблицы 2 видно, что введение в рецептуру кабельного ПВХ-пластиката марки И40-13А дополнительно гидроксида алюминия приводит к увеличению КИ пластиката. Повышение огнестойкости исходного ПВХ-пластиката при введении гидроксида алюминия связано с поглощением подводимого тепла, затрачиваемого на разложение добавки и испарение выделяющейся воды, а также со снижением температуры пламени за счет освобожденной воды, которая может препятствовать цепной реакции окисления в газовой фазе. Выделяющаяся вода способствует охлаждению пламени и образованию над пламенной зоной паровой оболочки. В свою очередь, оболочка препятствует диффузии кислорода к поверхности пластиката и разбавляет выделяющиеся при деструкции матрицы горючие газы. Все это защищает поверхность полимера от обратной тепловой энергии пламени [13].

Следует отметить, что ПВХ сам по себе является достаточно трудногорючим материалом. Однако его горючесть повышается вследствие введения в полимер пластификаторов [14], которые облегчают перерабатываемость полимера. Используемый исходный кабельный ПВХ-пластикат тоже представляет собой пластифицированный полимер, где содержание пластификатора более 50 масс.ч. [15]. В свою очередь, это значительно повышает его горючесть, что представляет проблему. Причем при горении кабельных ПВХ-пластиков выделяется значительное количество токсичного дыма [16]. В связи с этим химики-технологи, инженеры занимаются разработкой перспективных составов ПВХ-пластиков, содержащих эффективные и достаточно доступные подаватели дыма [17]. В этом плане наиболее привлекательным и широко используемым в промышленности является гидроксид алюминия, который является наиболее распространенным антипиреном [18].

Для оценки влияния добавки гидроксида алюминия на устойчивость к горению и способность изменения процесса горения

Таблица 3. Данные кон-калориметрии ПВХ-пластикат + Al(OH)₃.

Образец	Среднее значение тепловыделения, кВт/м ²	Максимальная скорость тепловыделения, кВт/м ²	Средняя теплота сгорания, МДж/кг	Удельное дымовыделение, м ² /кг	T _{max} дыма, °С
ПВХ-пластикат И40-13А	88	260	50	17000	83
ПВХ-пластикат И40-13А + 6% Al(OH) ₃	80	225	48	11000	78
ПВХ-пластикат И40-13А + 8% Al(OH) ₃	73	215	48	9800	73
ПВХ-пластикат И40-13А + 10% Al(OH) ₃	64	192	46	9700	72
ПВХ-пластикат И40-13А + 15% Al(OH) ₃	58	156	45	8600	72
ПВХ-пластикат И40-13А + 20% Al(OH) ₃	55	157	45	7950	71
ПВХ-пластикат И40-13А + 25% Al(OH) ₃	55	155	44	7900	68

Таблица 4. Физико-механические свойства ПВХ-пластикат+Al(OH)₃.

Образцы	ПТР, г/(10мин)	Прочность, МПа	ε, %	г
ПВХ-пластикат И40-13А	0,5	19,6	250	1,320
ПВХ-пластикат И40-13А + 6% Al(OH) ₃	0,9	17,8	238	1,350
ПВХ-пластикат И40-13А + 8% Al(OH) ₃	10,0	17,3	235	1,370
ПВХ-пластикат И40-13А + 10% Al(OH) ₃	12,3	17,0	230	1,380
ПВХ-пластикат И40-13А + 15% Al(OH) ₃	13,0	16,7	223	1,450
ПВХ-пластикат И40-13А + 20% Al(OH) ₃	23,0	16,5	222	1,460
ПВХ-пластикат И40-13А + 25% Al(OH) ₃	32,0	16,3	220	1,480

ПВХ-пластиката марки И40-13А были проведены исследования компаундов на кон-калориметре и определены теплофизические показатели процесса горения образцов (табл. 3).

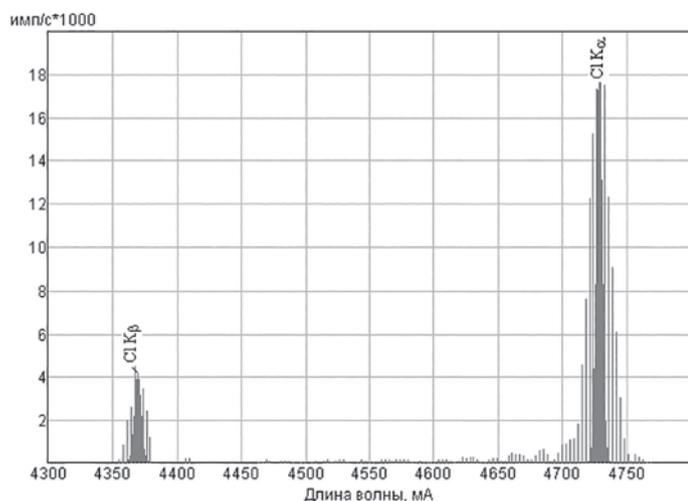
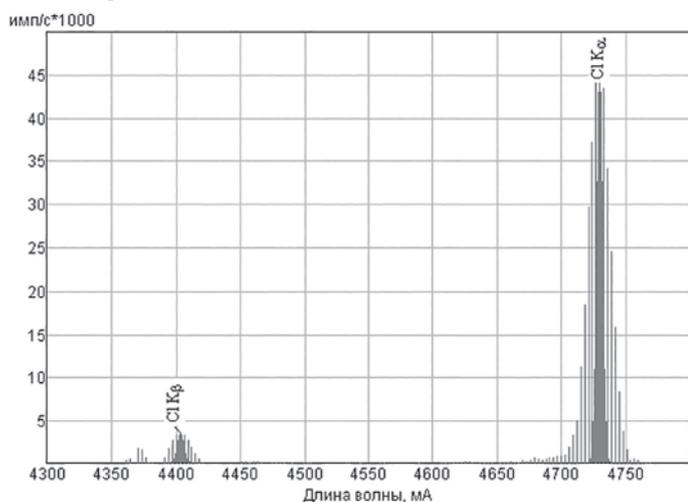


Рис. 1. Рентгенофлюорограмма коксового остатка ПВХ-пластиката И-40-13А, рец. 8/2.

Рис. 2. Рентгенофлюорограмма коксового остатка ПВХ-пластиката + 10% Al(OH)₃.

Из таблицы 3 видно, что введение гидроксида алюминия в ПВХ-пластикат приводит к значительному изменению процесса горения компаунда. В частности, в процессе горения ПВХ-пластиката, содержащего гидроксид алюминия, количество и скорость тепловыделения значительно ниже, чем у исходного ПВХ-пластиката марки И401-13А. Такое поведение ПВХ-пластиката с гидроксидом

алюминия объясняется образованием на поверхности материала графитоподобной обугленной, устойчивой к растрескиванию корки, которая препятствует процессу тепловыделения.

Важно отметить, что образованная корка будет тормозить процесс образования различных ароматических элементов. Последние характерны при образовании дыма в процессе горения и тления. Следовательно, при равных условиях горения ПВХ-пластикатов исходный образец, в отличие от модифицированного пластиката, содержащего гидроксид алюминия, будет способствовать дальнейшему распространению зоны горения.

Об изменении процесса горения и снижении выделяющегося дыма говорят и результаты оценки количества образующегося дыма при горении исходного промышленного ПВХ-пластиката и пластиката с гидроксидом алюминия (табл. 3). В частности, из таблицы видно, что количество образующегося дыма при горении ПВХ-пластиката, содержащего гидроксид алюминия, значительно ниже, чем при горении промышленного пластиката. Такое снижение количества выделяющегося дыма при горении ПВХ-пластиката, содержащего гидроксид алюминия, подтверждает эффективность использования гидроксида алюминия. Кроме этого, введение гидроксида алюминия в ПВХ-пластикат позволяет снизить температуру выделяющегося дыма на 10–15°С в сравнении с исходным пластикатом марки И40-13А (табл. 3).

Следовательно, модернизация рецептуры ПВХ-пластиката марки И40-13А гидроксидом алюминия позволяет не только повысить его огнестойкость, но и снизить количество выделяющегося тепла, дыма и температуру последнего при горении компаунда.

Как правило, введение антипиренов, повышающих огнестойкость полимерных материалов, может привести к некоторому ухудшению физико-механических свойств, а также удорожанию материала [19, 20]. В связи с этим необходимо было решить проблему по оптимизации эксплуатационных характеристик получаемого компаунда.

Для анализа влияния гидроксида алюминия на эксплуатационные характеристики кабельного ПВХ-пластиката марки И40-13А и нахождения оптимальной концентрации, которая не оказывает негативного воздействия на его исходные свойства, были проведены физико-механические испытания полученных компаундов.

Оценку реологических характеристик ПВХ-пластикатов проводили измерением ПТР, а физико-механические свойства оценивали по изменению плотности, прочности и относительной деформации в зависимости от содержания добавки. В частности, исследования зависимости ПТР ПВХ-пластиката от концентрации гидроксида алюминия показали заметное влияние добавки на вязкость компаунда (табл. 4).

Так, из таблицы 4 видно, что введение Al(OH)₃ в кабельный ПВХ-пластикат марки И40-13А приводит к повышению ПТР пластиката, причем снижение вязкости происходит при увеличении содержания гидроксида алюминия. Очевидно, гидроксид алюминия

способствует повышению молекулярной подвижности, т.е. ослаблению межмолекулярных взаимодействий. В конечном итоге это приведет к улучшению перерабатываемости пластика.

Важным критерием при выборе антипиренов является сохранение механических свойств исходного полимера. С этой целью нами было исследовано влияние добавки на прочность и деформацию ПВХ-пластиката (табл. 4). Как показали исследования, введение гидроксида алюминия в ПВХ-пластикат приводит к незначительному снижению прочности и деформации. Такое снижение допустимо, т.к. при сравнении данных показателей с известными огнестойкими марками ПВХ-пластикатов можно обнаружить их соизмеримость.

Важно отметить, что введение гидроксида алюминия в ПВХ-пластикат не приводит к резкому повышению плотности (за 1,5 г/см³) пластиката (табл. 4). Данное значение плотности является «пограничным» значением, т.к. за рамками этого значения плотности расход пластиката становится больше, следовательно, и стоимость кабеля растет.

Таким образом, проведенные исследования и полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Показана возможность модернизации рецептуры ПВХ-пластиката марки И40-13А введением в состав пластиката гидроксида алюминия. Определенные продолжительности горения, КИ и КО полученных пластикатов показало, что модернизация рецептуры ПВХ-пластиката марки И40-13А позволяет получить огнестойкие компаунды. При этом гидроксид алюминия заметно меняет теплофизические свойства исходного пластиката. В частности, гидроксид алюминия значительно снижает тепловыделение, дымообразование при горении ПВХ-пластиката. Показано, что физико-механические и реологические характеристики модернизированного ПВХ-пластиката, содержащие гидроксид алюминия в количестве 10–15 масс.%, остаются на уровне исходного промышленного компаунда.

Литература

1. Пешков И.Б., Уваров Е.И. Тенденции применения некоторых полимерных материалов в кабельной промышленности // Кабели и провода. 2013. Т. 339. №2. С. 3–6.
2. Каменский М.К. Применение полимерных материалов на предприятиях Ассоциации «Электрокабель» // Кабель-news. 2010. №3. С. 55–61.
3. Гузев В.В. Структура и свойства наполненного поливинилхлорида. – СПб.: Научные основы и технологии, 2012. 426 с.
4. Гроссман Р.Ф. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ / Под ред. Гроссмана Р.Ф. Пер. с англ. под ред. В.В. Гузеева. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. 614 с.
5. Николаев В.Г. Сравнительная оценка современных поливинилхлоридных пластикатов и безгалогенных композиций на основе полиолефинов // Кабели и провода. 2010. Т. 324. №5. С. 19–26.
6. Фомин Д.Л., Дебердеев Р.Я. Влияние гидроксидов алюминия и магния на свойства ПВХ-пластикатов // Пластические массы. 2012. №12. С. 47–50.
7. Мартынов А.В., Мазина Л.А., Ключников О.Р. Модификация кабельных поливинилхлоридных пластикатов пониженной горючести // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. №15. С.73–75.
8. Аблеев Р.И. Актуальные проблемы в разработке и производстве негорючих полимерных компаундов для кабельной индустрии // Кабель-news. 2009. № 6–7. С. 64–69.
9. Фомин Д.Л., Мазина Л.А., Дебердеев Н.В., Улитин Н.В., Набиев Р.Р. Модернизация рецептур негорючих поливинилхлоридных пластикатов // Вестник КТУ. 2012. Т.15. №18. С. 107–109.
10. Мартынов А.В., Ушков В.А., Лалаян В.М., Ломакин С.М., Невзоров Д.И. Горючесть и дымообразующая способность полимерных композиционных материалов с разлагающимися минеральными наполнителями // Пожаровзрывобезопасность. 2013. Т. 22. №8. С. 15–24.
11. Шарипов Б.Ф., Абдрахманов Л.А., Артамонов А.В., Гаркави М.С., Нефедьев А.П., Немых Г.А. Влияние гидроксидов металлов на свойства ПВХ-композиции // Известия КГАСУ. 2016. Т. 38. №4. С. 402–408.
12. ISO 5660-1:2002. Проверка реакции на горение. Скорость тепловыделения, дымовыделения и потери массы. Часть 1. Скорость тепловыделения (метод конического калориметра). Обозначение заменяемого(ых) ISO 5660-1:1993, ISO 5660-1:1993/Cor.1:1993. Дата публикации: 01.01.2002.
13. Егоров А.Н. Влияние природы минеральных наполнителей на процессы горения полимерных материалов: дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 12.00.06. – Иркутск, 2004, – 142 с.
14. Ушков В.А., Лалаян В.М., Невзоров Д.И., Ломакин С.М. О влиянии фталатных и фосфатных пластификаторов на воспламеняемость и дымообразующую способность полимерных композиционных материалов // Пожаровзрывобезопасность. 2013. Т. 22. №10. С. 25–33.
15. Борукаев Т.А., Шаов А.Х., Малкандуев Ю.А. Влияние соединений молибдена на огнестойкость и физико-механические свойства ПВХ-пластиката // Пластические массы. 2017. №11–12. С. 35–40.
16. Ушков В.А. Воспламеняемость и дымообразующая способность полимерных композиционных материалов // Вестник МГСУ. 2017. Т. 12. Вып. 8 (107). С. 897–903.
17. Барсамян Г. Что добавить к ПВХ // Пластикс. 2010. Т. 90. №8. С. 22–25.
18. Ломакин С.М., Заиков Г.Е., Микитаев А.К., Кочнев А.М., Стоянов О.В., Шкодич В.Ф., Наумов С.В. Замедлители горения // Вестник КТУ. 2012. Т. 15. №7. С. 71–86.
19. Гукешева Л.М., Тхакахов Р.Б., Бегретов М.М., Тхакахов Э.Р. Влияние концентрации и степени измельчения антипиреннаполнителя на физические свойства ПВХ композиций // Пластические массы. 2006. №6. С. 13–14.
20. Гузев В. В. Рациональный выбор добавок для композиций ПВХ // Полимерные материалы. 2010. №7–8. С. 38–48.

Изучение структурных переходов в полимерах методом неразрушающего контроля Study of structural transitions in polymers by non-destructive testing

О.Н. ПОПОВ¹, Н.Ф. МАЙНИКОВА¹, Н.В. КОСТРОМИНА²,
Т.П. КРАВЧЕНКО², И.Ю. ГОРБУНОВА²

O.N. POPOV¹, N.F. MAINIKOVA¹, N.V. KOSTROMINA²,
T.P. KRAVCHENKO², I. YU. GORBUNOVA²

¹ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»

²ФГБОУ 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, kravchenkopolimer@gmail.com

Представлены примеры реализации неразрушающего контроля структурных переходов в полимерных материалах. Метод определения значений температуры структурных переходов разработан на основе сформулированной краевой задачи нестационарной теплопроводности и её решения. При нагреве полимеров значения теплофизических свойств аномально изменяются в области структурного перехода. Представлены измерительная и тепловая схемы метода, структурная схема и описание измерительной системы. Приведены результаты экспериментальной реализации метода.

Ключевые слова: измерительная система, неразрушающий контроль, полимерный материал, структурный переход, теплофизические свойства

Examples of the implementation of non-destructive testing of structural transitions in polymer materials are presented. The method for determining the temperature of structural transitions is developed on the basis of the formulated boundary value problem of non-stationary thermal conductivity and its solution. When the polymers are heated, the values of the thermophysical properties change abnormally in the region of the structural transition. The measuring and thermal schemes of the method, the block diagram and the description of the measuring system are presented. The results of the experimental implementation of the method are presented.

Keywords: measuring system, unbrakable control, polymer material, structural transition, thermophysical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-11-13

Полимеры и композиты на их основе широко применяют в различных отраслях промышленности. Физическая структура полимеров характеризуется взаимным расположением макромолекул и их частей, в частности, кристаллической и аморфной структурами. Число кристаллических и аморфных форм в полимерах огромно, что обуславливает различные физические свойства, а также многообразие релаксационных явлений в полимерах [1–3]. Известно влияние процессов релаксации на скорость механизма разрушения, долговечность и прочность конкретных изделий из полимерных материалов [4]. Практическое использование полимерных материалов невозможно без глубокого изучения суперпозиций их состояний и переходов, информация о которых необходима для назначения технологических режимов их переработки и определения условий эксплуатации изделий [2]. Во многих случаях технические системы с деталями и узлами из полимерных материалов функционируют в режиме повышенных тепловых нагрузок. Отсюда в процессе проектирования и эксплуатации таких систем требуется, во-первых, применение полимерных материалов с более высокой теплопроводностью и, во-вторых, наличие информации о технологии получения таких полимерных материалов.

Известны контактные методы теплового неразрушающего контроля структурных переходов в полимерных материалах по изменениям их теплофизических свойств [5].

Указанные методы базируются на моделях плоского и сферического полупространств при воздействии на поверхность объекта исследования от круглого источника тепла постоянной мощности в виде диска, встроеного в подложку измерительного зонда (ИЗ). Однако данные методы имеют существенные ограничения по времени и температуре, так как при их использовании реализуется квазистационарная стадия [6–9]. В то же время достичь

увеличения скорости нагрева поверхности объекта исследования, уменьшения ограничений по времени и температуре при неразрушающем контроле возможно при использовании теплопереноса от иных источников тепла без реализации квазистационарной стадии нагрева [10].

Контроль температурного распределения в полимерном материале осуществляли с использованием зондового метода, позволяющего осуществлять тепловое воздействие с постоянной мощностью от двух нагревателей в виде узкой полосы каждый [10]. В ходе эксперимента термоприемниками фиксируется зависимость избыточной температуры T поверхности полимера от времени: один термоприемник расположен на центральной оси контактной поверхности ИЗ между нагревателями, два других находятся по обе стороны от нее на осях нагревателей.

На рис. 1 представлены температурно-временные зависимости $T = f(\tau)$, полученные в ходе проведения эксперимента на изделии из наполненного коксом (углеродистый остаток, получаемый от прокаливания каменного угля) политетрафторэтилена (ПТФЭ) марки Ф4К20.

Эксперименты проводились при мощности на нагревателях $P_1 = 0,78$ Вт и $P_2 = 0,75$ Вт с временным шагом измерения температуры $\Delta\tau = 1$ с. Начальная температура опыта $T_n = 16^\circ\text{C}$, толщина исследуемого изделия $7 \cdot 10^{-3}$ м.

Термограмма 1 (рис. 1) зафиксирована термоприемником на центральной оси контактной поверхности ИЗ. Термограммы 2 и 3 (рис. 1) зафиксированы термоприемниками на центральных осях нагревателей.

Для расчета текущих значений теплофизических свойств термограмму, полученную экспериментально, пошагово разделили на интервалы с номерами точек $1, \dots, k; 2, \dots, k + 1; n - k + 1, \dots, n$, где

k – количество точек в интервале (целое нечетное положительное число $k \geq 3$); n – количество точек в термограмме; i – номер интервала (целое число $i = 1, \dots, n - k$).

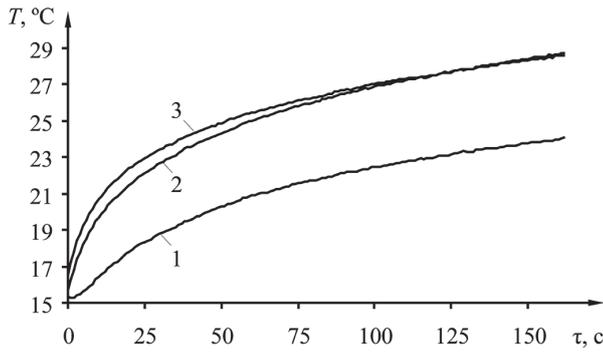


Рис. 1. Зависимости $T = f(\tau)$, зафиксированные на изделии из Ф4К20: 1 – на центральной оси контактной поверхности ИЗ между осями нагревателей; 2, 3 – на нагревателях 1 и 2.

Текущие значения теплофизических свойств по каждому интервалу имеют вид:

$$\lambda_i^* = \frac{\alpha}{b_{1i}}; a_i^* = \sqrt{\exp\left[\frac{b_{0i}}{b_{1i}} - \beta\right]}; \quad (1), (2)$$

$$\varepsilon_i^* = \frac{\lambda_i^*}{\sqrt{a_i^*}}; c_{pi}^* = \frac{\lambda_i^*}{a_i^*}; \quad (3), (4)$$

$$b_{1i} = \frac{\sum_{j=i}^{i+(k-1)} T_j (z_j - \bar{z}_i)}{\sum_{j=i}^{i+(k-1)} (z_j - \bar{z}_i)^2}; \bar{z}_i = \frac{1}{k} \sum_{j=i}^{i+(k-1)} z_j; \quad (5), (6)$$

$$b_{0i} = T_s - b_{1i} \bar{z}_i; T_s = \frac{1}{k} \sum_{j=i}^{i+(k-1)} T_j, \quad (7), (8)$$

где λ – теплопроводность полимерного материала; a – температуропроводность полимерного материала; ε – тепловая активность полимерного материала; c_p – объемная теплоемкость полимерного материала; T_s – среднее значение температуры из k измерений в каждом интервале; T_j – температура на j -м шаге измерения; $z_j = h[\tau^2_j]$; b_{1i} , b_{0i} – текущие значения коэффициентов b_1 и b_0 , определенных из термограмм, снятых на исследуемом ПМ и стандартном образце.

По термограмме 1 (рис. 1), полученной на изделии из Ф4К20, построены зависимости $b_{0i} = f(T_s)$ и $b_{1i} = f(T_s)$. Переход проявился при $T_{\text{фп}} = 20,0^\circ\text{C}$. Данный материал относится к классу аморфно-кристаллических ПМ (рис. 2).

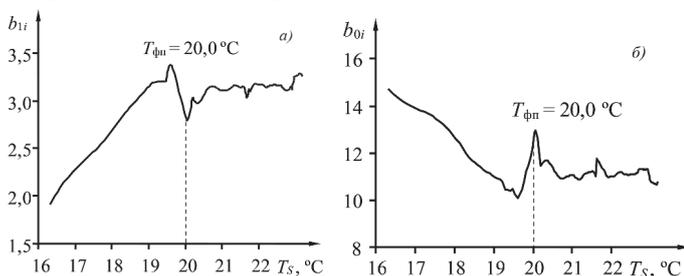


Рис. 2. Зависимости: а) $b_{1i} = f(T_s)$; б) $b_{0i} = f(T_s)$.

Получены по термограмме, зафиксированной на изделии из Ф4К20.

При значениях температуры ниже $T = 19,6^\circ\text{C}$ элементарная ячейка кристалла ПТФЭ состоит из 13 групп CF_2 , выше $T = 19,6^\circ\text{C}$ – из 15 групп CF_2 . Триклиническая упаковка переходит в гексагональную.

На рис. 3 представлены зависимости $\varepsilon_i^* = f(T_s)$ и $c_{pi}^* = f(T_s)$ для изделия из поликапроамида (ПА6). Графики построены по термограмме (здесь не приведена), зафиксированной термоэлектрическим преобразователем, расположенным на горизонтальной (центральной) оси контактной поверхности ИЗ между нагревателями.

Эксперимент проводился при следующих значениях: мощность на нагревателях $P_1 = 0,86$ Вт и $P_2 = 0,73$ Вт; временной шаг измерения температуры $\Delta\tau = 0,3$ с; начальная температура опыта – $T_{\text{н}} = 19,5^\circ\text{C}$. Толщина исследуемого изделия из ПА6 составляла $18,5 \cdot 10^{-3}$ м.

На представленных зависимостях (рис. 3) зафиксированы релаксационные переходы в ПА6 при $T_{\text{п}} = 27,1^\circ\text{C}$ ($V = 2^\circ\text{C}/\text{мин}$). Полученные результаты согласуются с известными данными, представленными в работах [4, 11]. Известно, что в ПА6 релаксационный α -переход связан с сегментальным движением в аморфной части полимера [4].

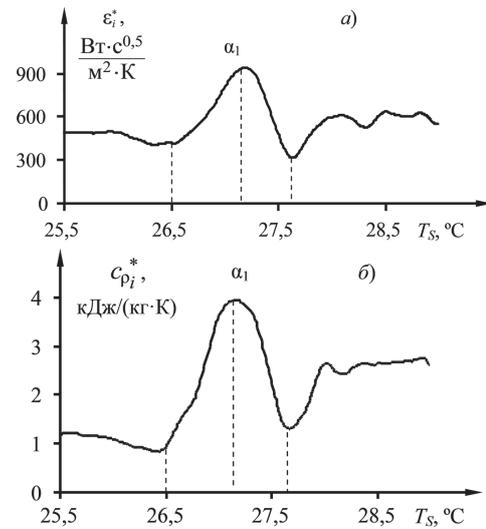


Рис. 3. Зависимости: а) $\varepsilon_i^* = f(T_s)$; б) $c_{pi}^* = f(T_s)$. Полимер – ПА6.

Известно, что в области структурных превращений ПМ наблюдаются аномалии, выражающиеся в скачках и разрывах на зависимостях ТФС от температуры (времени), которые могут быть зафиксированы по изменениям текущих значений коэффициентов математической модели b_1 и b_0 (или их дисперсий) [5]. Построив зависимости между каждым из коэффициентов модели и температурой исследуемого изделия, по характерным пикам определяют температурно-временные характеристики структурных превращений.

На рис. 4 представлены зависимости $b_{1i} = f(T_s)$ и $b_{0i} = f(T_s)$ для изделия из ПА6. Графики построены по термограмме (здесь не приведена). Условия экспериментов были следующие: мощность на нагревателях $P_1 = P_2 = 0,76$ Вт; временной шаг измерения температуры $\Delta\tau = 1$ с; начальная температура опыта $T_{\text{н}} = 20^\circ\text{C}$; толщина исследуемого изделия $18,5 \cdot 10^{-3}$ м.

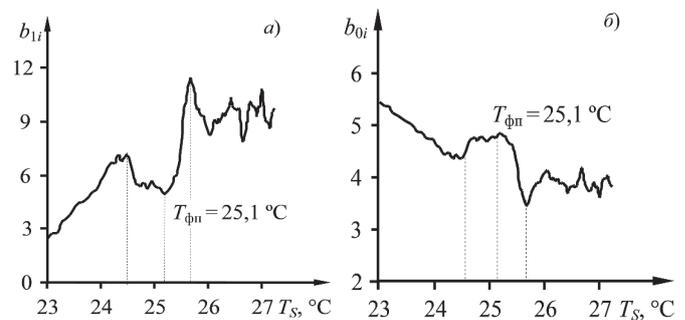


Рис. 4. Зависимости: а) $b_{1i} = f(T_s)$; б) $b_{0i} = f(T_s)$. Полимер – ПА6.

На представленных зависимостях зафиксирован твердофазный переход в ПА6 при $T_{\text{п}} = 25,1^\circ\text{C}$ ($V = 2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$). Полученные результаты согласуются с известными данными: в ПА6 твердофазный переход обусловлен переходом одной кристаллической формы (гексагональная решётка) в другую (моноклинная решётка).

Таким образом, показана возможность неразрушающего контроля значений температуры структурных переходов (фазовых, релаксационных) в полимерных материалах с помощью разработанного метода.

Достоинство неразрушающего контроля – тепловое воздействие на исследуемое изделие осуществляется через небольшой участок его поверхности, где создаётся температурное поле. При разработке метода неразрушающего контроля применены решения краевых задач теплопроводности. Основываясь на возможностях практической реализации и простого математического описания теплового процесса в объекте контроля, была выбрана схема с двумя нагревателями в виде узкой полосы каждый.

Способ неразрушающего контроля реализован на базе современной микропроцессорной техники с использованием метода агрегатно-модульного построения измерительной системы из сравнительно ограниченного набора унифицированных, конструктивно законченных узлов и блоков.

Литература

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. – М.: Научный мир, 2007. 573 с.
2. Производство изделий из полимерных материалов / В.К. Крыжановский, М.Л. Кербер, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко; под общ. ред. В.К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2008. – 460 с.
3. Кербер М.Л., Буканов А.М., Вольфсон С.И., Горбунова И.Ю. Физические и химические процессы при переработке полимеров. – СПб.: НОТ, 2013. – 314 с.
4. Каргашов Э.М., Цой Б., Шевелев В.В. Структурно-статистическая кинетика разрушения полимеров. – М.: Химия, 2002. – 736 с.
5. Майникова Н.Ф., Мищенко С.В., Жуков Н.П., Рогов И.В. Методы и средства неразрушающего теплового контроля структурных превращений в полимерных материалах. – Тамбов: ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 320 с.
6. Пат. 2493558 РФ, МПК G 01 N 25/02; G 01 N 25/18. Способ неразрушающего определения температурных характеристик структурных переходов в полимерных материалах / Н.Ф. Майникова, Н.П. Жуков, И.В. Рогов, А.А. Балашов, О.Н. Попов. Бюл. № 26 от 20.09.2013.
7. Об одном методе термического анализа для неразрушающего контроля теплофизических свойств полимеров / Майникова Н.Ф., Муромцев Ю.Л., Рогов И.В., Балашов А.А. // Пластические массы. 2001. № 2. С. 33.
8. Об одном методе исследования твердофазных переходов в полимерах / Майникова Н.Ф., Муромцев Ю.Л., Жуков Н.П., Балашов А.А. // Пластические массы. 2002. № 6. С. 23.
9. Метод и измерительно-вычислительная система неразрушающего теплофизического контроля / Жуков Н.П., Майникова Н.Ф. // Пластические массы. 2005. №2. С. 39.
10. Мищенко С.В., Муромцев Ю.Л., Жуков Н.П., Майникова Н.Ф., Рогов И.В., Попов О.Н. Многомодельные методы в микропроцессорных системах неразрушающего контроля теплофизических характеристик материалов. – Тамбов: ФГБОУ ВПО «ТГТУ». – 2012. – С. 48–52.
11. Бартнев Г.М., Бартнева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. – М.: Химия, 1992. 384 с.

Исследование полимеризации монофункционального бензоксазинового мономера на основе фенола и анилина и его сополимеризации с эпоксидными смолами

A study of the polymerization of a monofunctional benzoxazine monomer based on phenol and aniline and its copolymerization with epoxy resins

И.А. САРЫЧЕВ, В.В. ХМЕЛЬНИЦКИЙ, М.А. ХАСКОВ, М.А. ГУСЕВА

I.A. SARYCHEV, V.V. KHMELNITSKY, M.A. KHASKOV, M.A. GUSEVA

ФГУП "ВИАМ"

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials

yahoo123-92@mail.ru

В работе синтезирован расплавленным методом жидкий монофункциональный бензоксазиновый мономер на основе фенола и анилина (P-a) и получены бензоксазин-эпоксидные композиции на его основе. Исследованы процессы полимеризации бензоксазинового мономера и его сополимеризации с эпоксидными смолами различного строения и функциональности в катализированных и некатализированных системах, оценены реологические свойства композиций. Для полученных полибензоксазинов и сополимеров «бензоксазин-эпоксидная смола» определены тепловые и термические характеристики, в частности, температуры стеклования, температуры начала интенсивной деструкции и коксовый остаток. Установлено, что строение и функциональность эпоксидных смол оказывают различное влияние на тепловые и термические характеристики сополимеров.

Ключевые слова: бензоксазины, полимер, сополимер, эпоксидные смолы, термореактивные связующие

In the work, the liquid monofunctional benzoxazine monomer based on phenol and aniline (P-a) was synthesized in melt and benzoxazine-epoxy compositions based on it were obtained. The processes of polymerization of a benzoxazine monomer and its copolymerization with epoxy resins of various structures and functionality in catalyzed and non-catalyzed systems have been investigated, and the rheological properties of the compositions have been evaluated. For the obtained polybenzoxazines and benzoxazine-epoxy copolymers, the thermal characteristics were determined, in particular, the glass transition temperature, the temperature of the onset of intense destruction and the coke residue. It has been established that the structure and functionality of epoxy resins have a different effect on the thermal characteristics of the copolymers.

Keywords: benzoxazines, polymer, copolymer, epoxy resins, thermoset

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-14-18

Введение

Постоянно возрастающее количество исследований в области термореактивных связующих для ПКМ объясняется необходимостью новых подходов к созданию современных материалов. Мономеры на основе различных производных 1,3-бензоксазинов и полимерные матрицы на их основе – набирающий популярность класс термореактивных связующих. Являясь производными от фенолоаминоформальдегидных смол, в сравнении с ними они обладают многими преимуществами, такими как: полимеризация с раскрытием оксазинового цикла под действием температуры без выделения низкомолекулярных летучих компонентов; околонулевая усадка; низкое влагопоглощение; огнестойкость, сравнимая с фенолоформальдегидными полимерами [1, 2]. Бензоксазиновые смолы при полимеризации образуют сетку шивки, которая содержит большое количество фенольных гидроксильных групп, что обуславливает способность бензоксазинов вступать в реакции сополимеризации с различными классами термореактивных смол, например, эпоксидными [3–12], бисмалеимидными [13], уретановыми [14–16], цианэфирными [17] и др. С другой стороны, большинство ди- и полифункциональных бензоксазиновых мономеров при комнатной температуре являются твердыми аморфными или кристаллическими веществами, что накладывает определенные ограничения на их практическое применение, однако монофункциональные бензоксазиновые мономеры на основе фенолов и первичных аминов чаще всего представляют собой вязкие жидкости [18].

В нашем исследовании был выбран бензоксазиновый мономер на основе фенола и анилина (P-a), поскольку он отличается легкодоступностью исходных компонентов и простотой синтеза

(Схема 1). Однако известно, что при полимеризации монофункциональных бензоксазинов образуется не трехмерная сетка шивки, а линейный полимер (Схема 2), который способен растворяться в полярных органических растворителях, таких как ДМСО, ДМФА, N-метилпирролидон и т.д. [16], и одним из главных недостатков полибензоксазинов (ПБз) на основе монофункциональных мономеров является их низкая теплостойкость. В данном исследовании была поставлена задача попытаться увеличить теплостойкость ПБз на основе мономера P-a путем его сополимеризации с различными эпоксидными смолами (Схема 3).

Эпоксидные смолы с различной функциональностью и химическим строением были выбраны с целью оценить влияние структуры эпоксидных смол на тепловые и термические характеристики бензоксазин-эпоксидных сополимеров.

Работа выполнена в рамках комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» комплексной проблемы 13.1 «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [19].

Обсуждение результатов

По литературным данным, при сополимеризации бензоксазинов с эпоксидными смолами последние берут в соотношении не более чем 40 м.ч. на 100 м.ч. композиции [11]. В данном исследовании мы использовали 20 м.ч. эпоксидной смолы на 100 м.ч. композиции с тем расчетом, чтобы количество образующихся фенольных гидроксильных групп было в избытке к эпоксигруппам и последние гарантированно прореагировали с ними. В качестве эпоксидных смол были

выбраны: DER-330 (аналог отечественной смолы марки ЭД-22); УП-637 (диглицидиловый эфир резорцина) и смола ЭМДА (тетраглицидиловый эфир 4,4'-диаминодифенилметана).

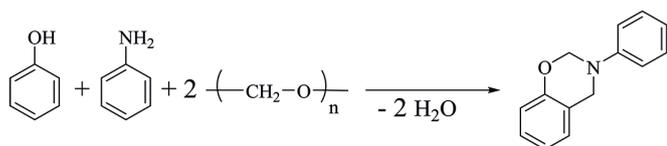


Схема 1.

Бензоксазиновый мономер Р-а получали по методике [20] в раскладе исходных компонентов. Синтезированный мономер представляет собой вязкую жидкость светло-желтого цвета. На $^1\text{H-NMR}$ спектре продукта сигналы протонов в области $\delta_{\text{H}} = 4,67$ м.д. ($\text{Ar-CH}_2\text{-N}$) и $\delta_{\text{H}} = 5,42$ м.д. ($\text{O-CH}_2\text{-N}$) отвечают метиленовым группам в оксазиновом кольце. В области 4,25–4,5 м.д. уширенный сигнал соответствует метиленовым протонам олигомерных соединений, по химическому строению подобным полимеру, приведенному на схеме 2. Общее содержание оксазиновых колец в продукте по данным $^1\text{H-NMR}$ составило не менее 88%.

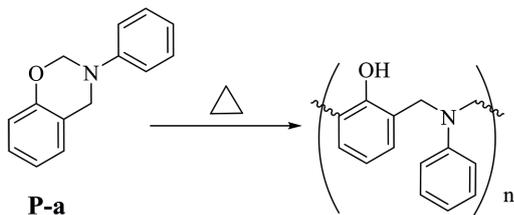


Схема 2.

ПБз на основе мономера Р-а получали путем ступенчатого нагрева до 200°C , полимер охарактеризовывали при помощи ИК-спектроскопии. На ИК-спектре Р-а (рис. 1а) полосы поглощения при 943 и 1227 cm^{-1} соответствуют растягивающим колебаниям связи C-O-C [16], а при 694 cm^{-1} – внеплоскостным деформационным колебаниям связи C-N в оксазиновом цикле [21]. После полимеризации Р-а на ИК-спектре ПБз (рис. 1б) эти полосы поглощения исчезают и появляется уширенная полоса при $3380\text{--}3600$ cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям фенольных гидроксильных групп, связанных водородными связями. Полосы поглощения на ИК-спектрах Р-а и ПБз на его основе соответствуют литературным данным [16, 21].

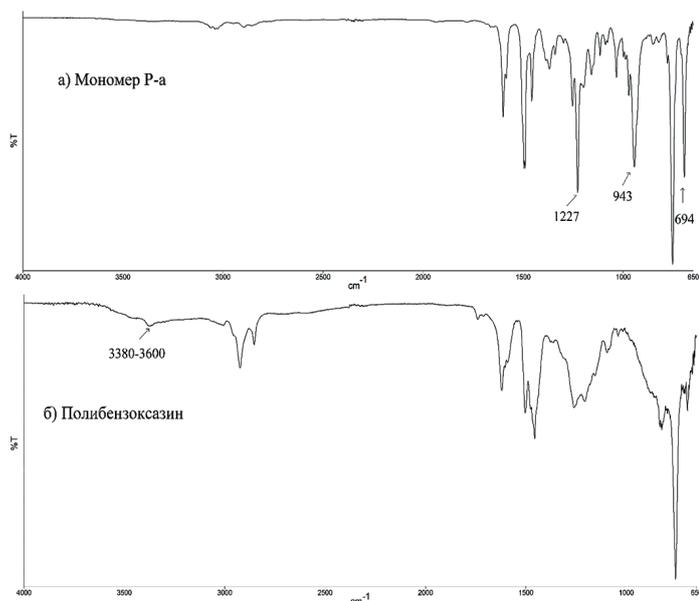


Рис. 1. ИК-спектры мономера Р-а (а) и полибензоксазина на его основе (б).

Было замечено, что в процессе полимеризации появляется сильный специфический запах, похожий на запах мономера при комнатной температуре. Мы предположили, что мономер Р-а обладает относительно высоким давлением насыщенного пара, и это нашло подтверждение в литературе [22]. Высокая летучесть для терморезактивных смол является крайне негативным фактором, тем более, что 1,3-бензоксазины, хоть и являются аналогами фенолоформальдегидных смол, как отмечено ранее, не выделяют летучих

продуктов при отверждении. Поэтому при полимеризации мономера Р-а и его сополимеризации с эпоксидами смолами вычисляли процент улетучивающихся соединений (таблица 1).

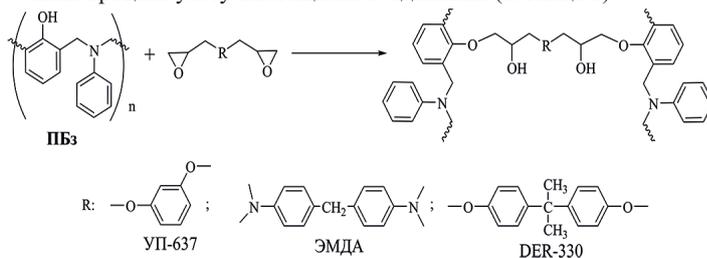


Схема 3.

По анализу потерь массы при отверждении видно, что Р-а [1] теряет около 6% массы, а наибольшие значения наблюдаются для бензоксазин-эпоксидных композиций [2–4]. Тем не менее, потеря массы при отверждении в 6–9% является значительным негативным фактором для терморезактивных систем.

Таблица 1. Состав и свойства композиций.

Композиция, №	Состав композиции, м.ч.					Летучих при отверждении, %	Гель-фракция, %
	Р-а	DER-330	УП-637	ЭМДА	1-МЕИ		
1	100	–	–	–	–	5,93	95,0
2	80	20	–	–	–	7,73	99,4
3	80	–	20	–	–	7,35	99,5
4	80	–	–	20	–	8,80	98,7
5	100	–	–	–	2	2,44	99,3
6	80	20	–	–	2	2,48	98,2
7	80	–	20	–	2	3,38	98,2
8	80	–	–	20	2	2,65	97,5

Для снижения количества летучих соединений было решено использовать катализатор отверждения, который одновременно мог бы катализировать раскрытие оксазинового цикла и полимеризацию эпоксидных смол. В качестве таких катализаторов могут выступать производные имидазолов [23, 24], и в данном исследовании мы использовали 1-метилимидазол (1-MEI). Введение катализатора должно способствовать более быстрому гелеобразованию и тем самым препятствовать улетучиванию мономера Р-а.

При использовании 1-MEI значительно (в 2–3 раза) снижается потеря массы при отверждении для композиций 5–8, тем не менее прослеживается определенная тенденция в зависимости от реакционной способности взятой эпоксидной смолы (таблица 1). Так, для композиций 2–4 реакционная способность эпоксидных смол возрастает в ряду УП-637 – DER-330 – ЭМДА, и эти данные подтверждаются реологическим исследованием композиций в динамическом режиме (рис. 2). С другой стороны, для композиций 6–8, содержащих 2 масс.% катализатора, реакционная способность возрастает в ряду УП-637 – ЭМДА – DER-330 (рис. 3). Более быстрое гелеобразование композиции 8 в сравнении с композицией 6, по-видимому, связано с двукратной разницей в функциональности между DER-330 и ЭМДА.

Общий анализ реологических кривых (рис. 2 и 3) позволяет говорить о значительном снижении времени и температуры гелеобразования для катализированных бензоксазин-эпоксидных композиций (кривые 6–8), но каталитический эффект 1-MEI виден и для мономера Р-а (кривые 1 и 5). Следовательно, 1-MEI гораздо эффективнее катализирует полимеризацию эпоксида, чем раскрытие оксазинового цикла. Катализированный 1-MEI мономер Р-а в интервале температур $75\text{--}130^\circ\text{C}$ показывает практически идентичную вязкость с некатализированным (кривые 1 и 5). Напротив, катализированные 1-MEI бензоксазин-эпоксидные композиции, демонстрируют более значительное повышение вязкости (кривые 2–4 и 6–8). По характеру кривых 5 и 6 хорошо видно, что процесс ионной полимеризации эпоксидных групп завершается при 140°C , и при дальнейшем нагреве свыше 150°C рост вязкости обуславливает полимеризация мономера Р-а. На основании анализа реологических кривых можно сделать вывод, что в отсутствие катализа в сополимере получается однородная трехмерная сетка шивки,

Таблица 2. Тепловые и термические свойства композиций.

Композиция, №	Термические свойства						T _c , °C
	T _{1%}	T _{5%}	T _{10%}	T _{нач} *	Коксовый остаток при 600°C, %	Коксовый остаток при 800°C, %	
1	247,8	352,4	405,4	409,0	42,71	39,21	114,5
2	255,0	363,0	385,5	366,3	39,48	35,51	121,7
3	304,2	357,3	375,6	350,8	41,73	38,77	121,2
4	248,4	340,3	367,8	343,0	35,85	32,44	136,8
5	250,6	347,3	388,5	386,4	40,22	37,94	108,1
6	206,6	311,0	370,0	365,8	41,56	37,55	111,5
7	241,0	331,4	372,3	371,3	44,17	41,04	113,3
8	237,1	323,0	360,9	346,1	39,48	36,18	119,8

*T_{нач} – температура начала интенсивной деструкции.

а при использовании 1-MEI – смешанная сетка, состоящая как из фрагментов, образующихся по ионной полимеризации эпоксидов, так и линейных цепей ПБз, но при этом не исключая сшивку по фенольной гидроксильной группе ПБз и эпоксигруппе. Анализ на содержание гель-фракции показал, что бензоксазин-эпоксидные сополимеры, полученные без введения катализатора, обладают наибольшими значениями, в отличие от сополимеров, полученных с 1-MEI, однако разница между ними минимальна (таблица 1).

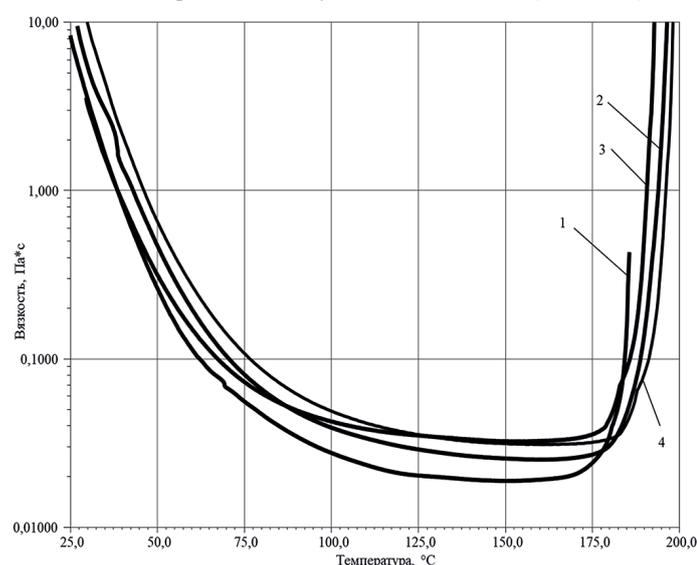


Рис. 2. Кривые динамической вязкости композиций 1–4.

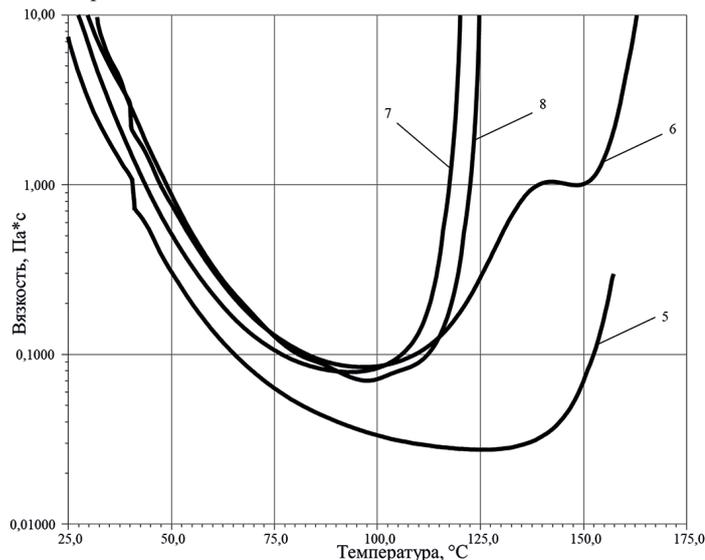


Рис. 3. Кривые динамической вязкости композиций 5–8.

Интересным фактом является увеличение выхода гель-фракции для катализированного мономера Р-а, это может быть связано с некоторым влиянием 1-MEI на надмолекулярную структуру ПБз.

Как было отмечено выше, ПБз на основе монофункциональных мономеров обладают растворимостью в высокополярных растворителях. Для оценки стойкости полученных полимеров и сополимеров к таким растворителям образцы помещали в ДМФА. Практически сразу образцы 1 и 5 начали растворяться с разрушением на хлопьевидные частицы, через сутки полностью разрушились и частично растворились. Также через 24 часа начали разрушаться бензоксазин-эпоксидные сополимеры. Образец 2 в сравнении с образцом 6 разрушился сильнее, но меньше, чем 1 и 5. Образцы 3 и 7 показали совсем незначительные признаки деструкции, а 4 и 8 – без изменений. После недельной выдержки в ДМФА, визуально в порядке возрастания стойкости образцов 1 – 2 – 3 – 4, с катализатором – 5 – 7 – 6 – 8, образец 8 не разрушился и не набух, только через две недели начал разрушаться.

Образцы сополимеров, отвержденных с 2% 1-MEI, в сравнении с сополимерами, полученными без катализатора, не теряли прозрачность, что говорит об отсутствии фазового разделения между ПБз и полиэпоксидными фрагментами, однако разделение фаз в подобных системах при более высоких концентрациях имидазола, наблюдалось в работе [24]. Тем не менее, использование катализатора имидазольного типа влияет на термостойкость бензоксазин-эпоксидных сополимеров. Температуру стеклования измеряли методом ТМА, а для сравнения полученных в данной работе результатов с результатами других исследований, например, полученных методами ДСК или ДМА, можно воспользоваться корреляцией, приведенной в работе [25]. Температура стеклования (T_c) сополимеров 2–4 выше ПБз 1 на 6–22°C, тогда как у сополимеров, полученных с применением катализатора 6–8, выше ПБз 5 всего на 3–12°C, вдобавок, при использовании 1-MEI снижается T_c чистого полибензоксазина 5 (таблица 2). Наибольшее положительное влияние на T_c ожидаемо оказала тетрафункциональная смола ЭМДА.

Термостойкость полимерной матрицы является одной из ключевых характеристик при создании негорючих ПКМ, поскольку высокая температура деструкции способствует снижению скорости образования пиролизных газов, что напрямую влияет на способность материала к самозатуханию [26]. Из таблицы 2 видно, что сополимеризация ПБз с эпоксидными смолами приводит к снижению температуры начала интенсивной деструкции с повышением температуры 1%-ной потери массы для сополимеров 2–4. Коксовый остаток образцов 2–4 ожидаемо снижается ввиду наличия алифатических 2-гидроксипропильных «мостиков» в полимерной матрице. Введение катализатора в сополимеры 6–8 в целом снижает все температурные характеристики относительно образцов 2–4, кроме сополимера 7 со смолой УП-637, который показал самый высокий коксовый остаток среди исследованных в работе. При сравнении ПБз 1 и 5 видно, что введение 1-MEI также приводит к снижению основных термических характеристик.

Таблица 3. Реологические характеристики некатализированных бензоксазин-эпоксидных композиций.

Композиция, №	Динамическая вязкость, мПа·с					
	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
1	317/490	146/195	77/94	44/55	27/33	14/19
2	371/1272	156/494	76/211	40/104	23/54	17/32
3	194/878	91/325	49/140	27/71	19/38	12/23
4	620/1691	246/605	120/248	60/118	34/66	21/39

* В числителе – вязкость после приготовления; в знаменателе – после 30 суток хранения при комнатной температуре.

Дополнительно оценивали жизнеспособность некатализованных композиций, исследуя динамическую вязкость сразу после приготовления и через 30 суток при комнатной температуре, поскольку одной из важных характеристик связующих для ПКМ является сохранение реологических свойств длительное время без использования специальных методов хранения и транспортировки [27, 28].

После хранения в течение месяца при комнатной температуре возросла вязкость всех композиций при 50°C в 3–4 раза, однако с ростом температуры разница сокращается, и исследованные бензоксазин-эпоксидные композиции по-прежнему сохраняют достаточно низкую вязкость (таблица 3), а следовательно, могут быть использованы в качестве связующих для ПКМ, получаемых по технологиям RTM и VARTM, где пропитка и полимеризация происходят в закрытом объеме, позволяя нивелировать высокую летучесть мономера Р-а [29].

Экспериментальная часть

В работе использовали: бензоксазиновый мономер на основе фенола и анилина (Р-а), который получали по методике [20], без проведения стадии очистки от олигомеров с аминотиленовыми «мостиками» Манниха; эпоксидную смолу УП-637 (ТУ 6-05-241-79 изм. №3) производства компании «Химэкс Лимитед»; смолу ЭМДА (ТУ 2225-037-33452160-2015) производства компании «Дорос» и смолу DER-330 производства компании Olin Epoxy; 1-метилимидазол (1-MEI) 99% компании Acros Organics.

Процесс приготовления композиций заключался в смешивании мономера Р-а и эпоксидных смол при комнатной температуре до образования гомогенной системы. Катализатор 1-MEI вводили непосредственно перед использованием, также смешивая с композициями до однородного состояния. Образцы полимеров получали путем нагрева по ступенчатому режиму: 1 ч. при 150°C и по 2 ч. при 180 и 200°C [12].

Содержание гель-фракции оценивали путем экстракции низкомолекулярных веществ ацетоном на аппарате Сокслета в течение пяти часов.

Стойкость к высокополярным растворителям оценивали визуально путем погружения монолитного образца массой ~0,5 г в 4 мл ДМФА.

Анализ мономера Р-а методом ядерного магнитного резонанса на ядрах ¹H проводили на настольном ЯМР-спектрометре Spin-solve Carbon 80 (Magritek, Германия), в качестве растворителя использовали дейтерохлороформ.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Frontier фирмы Perkin Elmer с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в спектральном диапазоне от 650 см⁻¹ до 4000 см⁻¹.

Термомеханический анализ (ТМА) проводили на приборе Netzsch TMA 402 F1, скорость нагрева 5°C/мин в режиме пенетрации, с силой 0,5 Н, в токе азота.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе Netzsch STA 449 F3, скорость нагрева 20°C/мин, в токе азота.

Исследования реологических свойств проводили на ротационном вискозиметре Brookfield CAP 2000+ и реометре AR 2000 ex фирмы TA Instruments.

Заключение

В результате данного исследования установлено следующее: полимеризация и сополимеризация с эпоксидными смолами монофункционального мономера Р-а проходит со значительной потерей массы, которую можно уменьшить введением катализатора имидазольного типа, способного катализировать как полимеризацию эпоксидной смолы, так и бензоксазинового мономера; в результате сополимеризации повышается выход гель-фракции и теплостойкость, а наибольший рост температуры стеклования происходит при сополимеризации без введения катализатора; наибольшей теплостойкостью обладает сополимер с тетрафункциональной эпоксидной смолой; термостойкость сополимеров бензоксазин-эпоксидная смола ниже, чем у ПБз, кроме сополимера с УП-637, полученного с применением катализатора; реологические характеристики рассмотренных некатализованных композиций сохраняются на протяжении месяца хранения при комнатной температуре.

Литература

1. Хмельницкий В.В., Шимкин А.А. Высокомолекулярные бензоксазины – новый тип высокотемпературных полимерных связующих (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. №2. Ст.05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 28.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-43-57.
2. Комагоркина А.В., Сарычев И.А., Орлов А.В., Сиротин И.С. Синтез бензоксазинов на основе дифенолов и гидроксиарил-оксифосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31, № 11 (192). С. 52–54.
3. Ishida H., Allen D.J. Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy // Polymer. 1996. Vol. 37, №20. P. 4487–4495.
4. Rimdusit S. et al. Highly processable ternary systems based on benzoxazine, epoxy, and phenolic resins for carbon fiber composite processing // Journal of Applied Polymer Science. 2009. Vol. 111, №3. P. 1225–1234.
5. Jubsilp C. et al. Curing kinetics of Benzoxazine-epoxy copolymer investigated by non-isothermal differential scanning calorimetry // Polymer Degradation and Stability. 2010. Vol. 95. P. 918–924.
6. Peng C. et al. Synthesis and application of a benzoxazine-type phosphorus-containing monomer on epoxy/benzoxazine copolymer: Thermal stability and compatibility with liquid oxygen // Polymer Degradation and Stability. 2018. Vol. 157. P. 131–142.
7. Espinosa M.A., Galià M., Cádiz V. Novel phosphorilated flame retardant thermosets: epoxy-benzoxazine-novolac systems // Polymer. 2004. Vol. 45, №18. P. 6103–6109.
8. Chou T.Y., Tsai H.-Y., Yip M.C. Preparation of CFRP with modified MWCNT to improve the mechanical properties and torsional fatigue of epoxy/polybenzoxazine copolymer // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2019. Vol. 118. P. 30–40.
9. Rimdusit S. et al. Shape memory polymers from benzoxazine-modified epoxy // Smart Materials and Structures (Print). 2013. Vol. 22, №7.
10. Kuo S.-W., Liu W.-C. Synthesis and characterization of a cured epoxy resin with a benzoxazine monomer containing allyl groups // Journal of Applied Polymer Science. 2010. Vol. 117, №6. P. 3121–3127.
11. Rimdusit S., Kunopast P., Dueramae I. Thermomechanical properties of arylamine-based benzoxazine resins alloyed with epoxy resin // Polymer Engineering & Science. 2011. Vol. 51, №9. P. 1797–1807.
12. Kimura H. et al. Epoxy resin cured by bisphenol A based benzoxazine // Journal of Applied Polymer Science. 1998. Vol. 68, №12. P. 1903–1910.
13. Takeichi T. et al. High-performance polymer alloys of polybenzoxazine and bismaleimide // Polymer. 2008. Vol. 49, № 5. P. 1173–1179.
14. Rimdusit S. et al. Toughening of polybenzoxazine by alloying with urethane prepolymer and flexible epoxy: A comparative study // Polymer Engineering & Science. 2005. Vol. 45, №3. P. 288–296.
15. Rimdusit S. et al. Effects of polyol molecular weight on properties of benzoxazine-urethane polymer alloys // Polymer Engineering & Science. 2008. Vol. 48, №11. P. 2238–2246.
16. Takeichi T., Guo Y. Preparation and Properties of Poly(urethane-benzoxazine)s Based on Monofunctional Benzoxazine Monomer // Polymer Journal. 2001. Vol. 33, №5. P. 437–443.
17. Kimura H., Ohtsuka K., Matsumoto A. Curing reaction of bisphenol A based benzoxazine with cyanate ester resin and the properties of the cured thermosetting resin, // Polymer Letters. 2011. Vol. 5, №12. P. 1113–1122.
18. Wang Y.-X., Ishida H. Development of low-viscosity benzoxazine resins and their polymers // Journal of Applied Polymer Science. 2002. Vol. 86, №12. P. 2953–2966.
19. 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.
20. Brunovska Z., Liu J.P., Ishida H. 1,3,5-Triphenylhexahydro-1,3,5-triazine – active intermediate and precursor in the novel synthesis of benzoxazine monomers and oligomers // Macromolecular Chemistry and Physics. 1999. Vol. 200, №7. P. 1745–1752.
21. Soto M. et al. Multifunctional Benzoxazines Feature Low Polymerization Temperature and Diverse Polymer Structures // Polymers. 2016. Vol. 8, №8. P. 278.

22. Ishida H., Agag T. Handbook of Benzoxazine Resins. Elsevier, 2011. 709 p.
 23. Wang H. et al. The effect of curing cycles on curing reactions and properties of a ternary system based on benzoxazine, epoxy resin, and imidazole // Journal of Applied Polymer Science. 2013. Vol. 127, №3. P. 2169–2175.
 24. Zhao P. et al. Reaction induced phase separation in thermosetting/thermosetting blends: effects of imidazole content on the phase separation of benzoxazine/epoxy blends // RSC Adv. 2014. Vol. 4, №106. P. 61634–61642.
 25. Хасков М.А. Сравнительный анализ определения температур стеклования композиционных материалов методами ДСК, ТМА и ДМА // Вопросы материаловедения. 2014. Т. 79, №3. С. 138–144.
 26. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Оценка пожаробезопасности полимерных материалов авиационного назначения / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2018. 408 с.
 27. Гусева М.А. Использование реологического метода испытаний при разработке полимерных материалов различного назначения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №11. Ст.05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 28.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-35-44.
 28. Петрова А.П., Мухаметов Р.Р., Шишимиров М.В., Павлюк Б.Ф., Старостина И.В. Методы испытаний и исследований термореактивных связующих для полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №12. Ст.07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 28.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-62-70.
 29. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии, 2016. Т.2. №2. С. 37–42.
-

Термопластичные пленки для вибропоглощающих слоистых материалов с улучшенной водостойкостью

Thermoplastic films for damping laminated materials with improved water resistance

А.И. СЯТКОВСКИЙ¹, Т.Б. СКУРАТОВА¹, Ю.В. КРЫЛОВА¹, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ²

A.I. SYATKOVSKII¹, T.B. SKURATOVA¹, Y.V. KRILOVA¹, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV²

¹ ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург

² МИРЭА – Российский технологический университет (МИТХТ), Москва

¹ "Plastpolymer" JSC, St.Petersburg, Russia

² MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow

nauka@plastpolymer.com

Данная работа посвящена разработке термопластичных экструзионных пленок из поливинилацетата (ПВА) и полибутилметакрилата (ПБМА) для использования в качестве внутреннего слоя металл-полимер-металл слоистых вибродемпфирующих материалов, способных работать в контакте с водой. На примере пластификаторов из группы сложных эфиров дикарбоновых кислот, органических фосфатов и хлорпарафинов изучено влияние количества введенного пластификатора на динамические свойства полимерных пленок из ПВА и ПБМА. Исследованы процессы сорбции воды полимерными пленками и процессы вымывания из них пластификаторов. Показано, что наилучшей водостойкостью обладают пленки на основе ПБМА, содержащие в качестве пластификатора хлорпарафины.

Ключевые слова: термопластичные пленки, поливинилацетат, полибутилметакрилат, вибродемпфирующие материалы

This article covers the development of the thermoplastic extrusion films made of poly(vinyl acetate) (PVA) and poly(butyl methacrylate) (PBMA) for use as an inner layer in metal-polymer-metal multiple-layered vibro-damping materials that can work in contact with water. The effect of the amount of the introduced plasticizer on the dynamic properties of polymer films made of PVA and PBMA is studied on the example of plasticizers from the group of esters of dicarboxylic acids, organic phosphates and chloroparaffins. The processes of water sorption by polymer films and washing out plasticizers from them have been investigated. It has been demonstrated that PBMA-based films containing chlorinated paraffins as a plasticizer have the best water resistance.

Keywords: thermoplastic films, poly(vinyl acetate), poly(butyl methacrylate), damping materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-19-21

В машиностроении, авиации, кораблестроении широко используются армированные вибропоглощающие покрытия и листовые композитные материалы, содержащие внутренние полимерные слои. Главным практическим преимуществом таких армированных многослойных материалов перед однослойными полимерными покрытиями является их большая эффективность в процессах вибродемпфирования без существенного увеличения массы или толщины демпфируемой конструкции [1]. Роль внутреннего слоя вязкоэластичного полимерного связующего состоит в диссипации энергии при сдвиговых деформациях, возникающих при изгибных колебаниях в композитной структуре. Простейшим вариантом таких слоистых материалов являются трехслойные композиты вида металл-полимер-металл. По существу, тот же самый механизм реализуется и в армированных вибропоглощающих покрытиях, где слой вязкоэластичного полимера помещен между демпфируемой поверхностью и армирующей пластиной с высокой механической жесткостью [2]. Основное направление работ в этой области связано, в первую очередь, с выбором вязкоупругого полимерного связующего, обладающего не только высокими механическими потерями, но и удовлетворяющего дополнительным требованиям, продиктованным конкретными условиями их эксплуатации (температурный и частотный диапазон, вид армирующего материала, возможность контакта с водой и т.п.) [3, 4].

Использование в качестве полимерного связующего самоклеящихся термопластичных пленочных материалов, которые монтируются в слоистую конструкцию, является одним из наиболее рациональных путей создания вибродемпфирующих покрытий и сэндвичевых композитов. Ранее сообщалось об успешном опыте

использования в судостроении ассортимента термопластичных пластифицированных пленок на основе поливинилацетата (ПВА). Различные марки пленок на основе ПВА получают введением различного количества низкотемпературных пластификаторов из группы сложных эфиров или органических фосфатов. Эти материалы в совокупности обладают чрезвычайно высокими коэффициентами механических потерь в интервале температур $-15 - +60^{\circ}\text{C}$, хотя высокие коэффициенты потерь для каждой пленки реализуются в относительно узком интервале температур, составляющим $\sim 30^{\circ}\text{C}$. Максимальные значения коэффициентов механических потерь достигаются при температуре максимального демпфирования, индивидуальной для каждой модификации пленки [5].

Несмотря на чрезвычайно высокие коэффициенты механических потерь, экструзионные пленки из ПВА (как и другие полимерные материалы на основе ПВА) имеют недостаточную водостойкость [6], что затрудняет возможности их применения в качестве демпфирующих слоев в многослойных конструкциях, работающих в контакте с водой. Несмотря на то, что пленочные вязкоэластичные материалы используются исключительно в качестве внутренних слоев композиционных материалов или армированных покрытий, и их взаимодействие с водой возможно исключительно по кромке слоистого материала, обеспечение их максимальной водоустойчивости является актуальной задачей. Это обусловлено тем фактом, что герметизация кромок в слоистых материалах снижает эффективность вибродемпфирования из-за увеличения общей жесткости конструкции [7].

Альтернативой пленок из ПВА в качестве вязкоэластичного полимерного связующего, в этом плане, могли бы служить полимер-

ные пленки акрилового ряда, в частности, на основе полибутил-метакрилата (ПБМА). Высокая адгезия к металлам (необходимое условие для композитов вида металл-полимер-металл), более высокая по сравнению с ПВА температуро- и водостойкость делают пленки из ПБМА перспективным материалом для вибропоглощающих композитов и покрытий.

Цель работы – разработка способов получения термопластичных пластифицированных пленок на основе ПВА и ПБМА с максимально возможной водостойкостью.

Экспериментальная часть.

В качестве исходных полимеров брали ПБМА (ТУ 6-01-958-89) и ПВА марки М₁₀₀ (ТУ 2215-001-98514529-2007). Пластифицированные пленочные материалы получали путем смешения ПБМА или ПВА с пластификаторами и другими добавками в смесителе с последующим экструдированием расплавов через шнековую машину в пленки. В качестве пластификаторов использовались: трихлорэтилфосфат (ТХЭФ), трибутилфосфат (ТБФ), диоктилфталат (ДОФ), дибутилфталат (ДБФ), хлорпарафины (ХП-52 и ХП-470). Содержание пластификаторов варьировалось в интервале от 0 до 50% масс.

Измерения механических показателей осуществлялось на приборе ДМА 8000 фирмы Perkin Elmer в режиме «динамическое растяжение» в интервале температур от -50°C до +80°C при частотах 1 и 10 Гц.

Для количественной оценки диссипативных свойств пленок использовались динамический модуль упругости полимера E' и коэффициент механических потерь η . Кроме того, важным параметром является температура $T_{\eta \max}$, при которой достигается максимум коэффициента механических потерь η_{\max} . В дальнейшем в тексте мы будем использовать сокращенные названия показателей: η – коэффициент потерь, E' – модуль упругости и $T_{\eta \max}$ – температура максимального демпфирования.

Водопоглощение полимерных пластифицированных пленок (образцы 30×30×1 мм) в момент времени t оценивали путем определения в заданный момент времени массы влажного и высушенного от влаги до постоянного веса образца по ГОСТ 4650-2014. Параллельно, учитывая нерастворимость высокомолекулярного полимера в воде, в полимерных пленках определяли содержание остаточного пластификатора.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены температурные зависимости модуля упругости (рис. 1а) и коэффициента механических потерь (рис. 1б) при динамическом растяжении для полимерных пленок из ПВА и ПБМА, содержащих различное количество пластификаторов из группы органических эфиров фосфорной кислоты.

Представленные на рис. 1а зависимости модулей упругости от температуры показывают типичные для вязкоупругих полимерных материалов характерно выраженные зоны: стеклообразного состояния, переходную зону и область высокоэластичных деформаций. С увеличением содержания ТХЭФ и ТБФ в полимерах температура максимального демпфирования уменьшается (рис. 1б). При температурах максимального демпфирования модули упругости полимерных пленок составляют 10 МПа. Пленки на основе ПБМА по абсолютному значению коэффициентов механических потерь при температурах максимального демпфирования уступают соответствующим пленкам на основе ПВА. Важно отметить, что демпфирующие свойства пленок из ПБМА по сравнению с пленками из ПВА в несколько меньшей степени меняются при отклонениях от температуры максимального демпфирования. Это является их безусловным преимуществом, так как расширяет температурный и частотный диапазон эффективного демпфирования. Для пленочных материалов на основе ПВА и ПБМА такие пластификаторы, как ТХЭФ и ТБФ, обеспечивают как высокий уровень демпфирующих свойств, так и хорошую адгезию к армирующим металлическим листам. Однако эти пластификаторы не могут обеспечить достаточную водостойкость полимерных материалов, так как при контакте с водными средами следует ожидать их вымывания из полимера [8]. Таким образом, для разработки слоистых вибродемпфирующих материалов, способных работать в контакте с водой, представлялось необходимым опробовать другие пластификаторы.

В качестве таковых для ПВА и ПБМА могут быть использованы низкотемпературные пластификаторы из группы сложных эфиров или хлорпарафины (рис. 2). Температуры максимального демпфирования для ПВА и ПБМА пленок снижаются в зависимости от вида и количества введенного пластификатора (рис. 3), тогда как значение коэффициента механических потерь остается на том же уровне, что и при использовании ТХЭФ и ТБФ. Таким образом, все три группы пластификаторов способны давать в смесях с ПВА и ПБМА эффективные демпфирующие пленочные материалы.

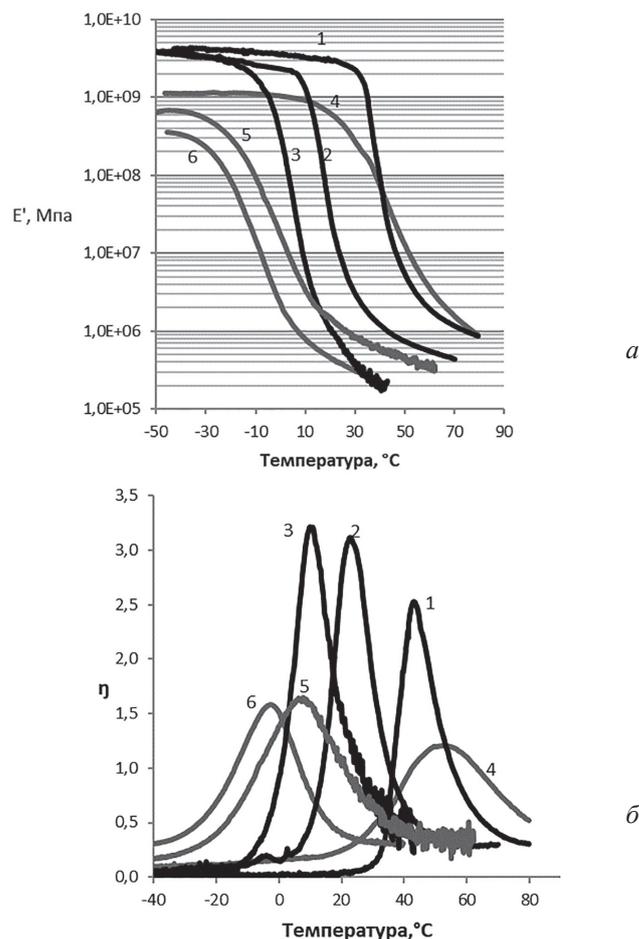


Рис. 1. Зависимость модуля упругости (а) и коэффициента потерь (б) от температуры при динамическом растяжении с частотой 1 Гц для полимерных пленок на основе ПВА (1, 2, 3) и ПБМА (4, 5, 6), непластифицированных (1, 4) и пластифицированных трихлорэтилфосфатом (2, 3) и трибутилфосфатом (5, 6) при соотношении пластификатор/полимер 0,25 (2, 5) и 0,37 (3, 6).

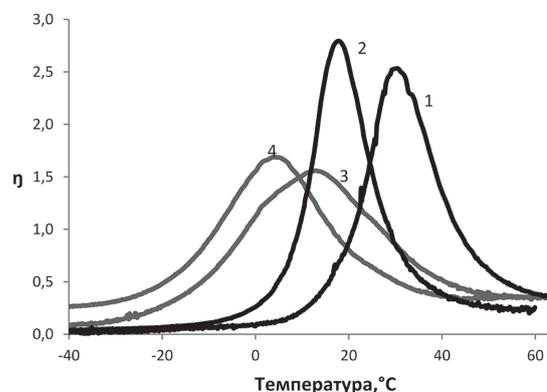


Рис. 2. Зависимость коэффициента потерь от температуры при динамическом растяжении с частотой 1 Гц для полимерных пленок на основе ПВА (1, 2) и ПБМА (3, 4), пластифицированных хлорпарафинами ХП-52 (1) и ХП-470 (3), дибутилфталатом (2) и диоктилфталатом (4) при соотношении пластификатор/полимер 0,37.

Специальная работа была проведена для оценки влияния типа пластификатора на водостойкость пленок из ПВА и ПБМА. На первом этапе проводилось сравнение водопоглощающих свойств исходных, не содержащих пластификаторов полимеров ПВА и ПБМА. Равновесное водопоглощение (соотношение массы погло-

щенной воды к массе полимера), определенное за 90 суток, составило 0,07 для ПВА и 0,003 для ПБМА. На втором этапе работ сравнивались водопоглощающие свойства ПВА и ПБМА пленок, содержащих пластификаторы различной природы. Используемые на практике экструзионные вибропоглощающие пленки содержат до 50% пластификаторов, что в отсутствие поперечного «сшивания» существенно «разрыхляет» структуру обоих полимеров [9]. При контакте с водой таких материалов следует ожидать одновременного протекания двух взаимосвязанных процессов: вымывания пластификатора из полимера и сорбции воды в полимерную фазу, содержащую пластификатор. При этом количество воды, сорбированное полимерной пленкой, может существенно превышать предельные величины водопоглощения, определенные для исходных, не пластифицированных полимеров. Следовательно, оценивать водостойкость пластифицированных пленок на основании только данных по изменению их массы при контакте с водой некорректно.

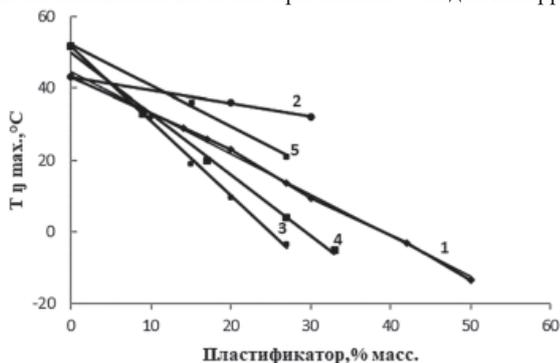


Рис. 3. Зависимость температуры максимального вибропоглощения от содержания пластификатора при динамическом растяжении с частотой 1 Гц для полимерных пленок на основе ПВА (1, 2) и ПБМА (3, 4, 5), пластифицированных различными пластификаторами: трихлорэтилфосфатом (1), хлорпарафином ХП-52 (2, 5), трибутилфосфатом (3), диоктилфталатом (4).

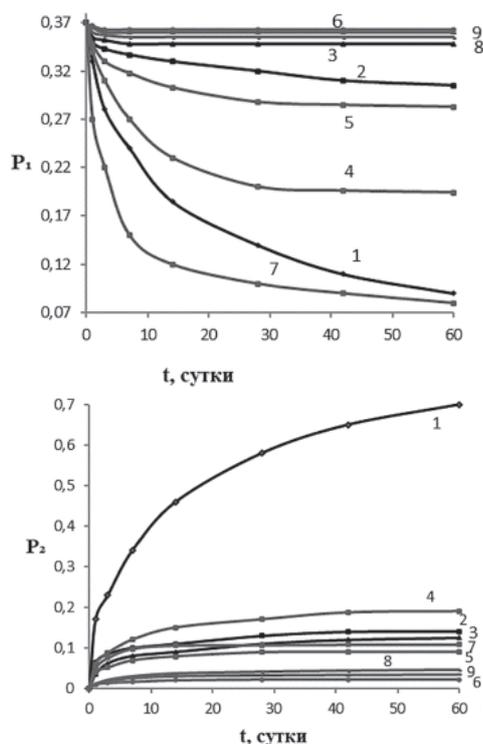


Рис. 4. Зависимость остаточного пластификатора (а) и поглощенной воды (б) от времени контакта с водой для полимерных пленок на основе ПВА (1, 2, 3) и ПБМА (4, 5, 6, 7, 8, 9), пластифицированных различными пластификаторами: трихлорэтилфосфатом (1, 4), дибутилфталатом (2, 5), хлорпарафинами ХП-52 (3, 6) и ХП-470 (8), трибутилфосфатом (7), диоктилфталатом (9) (расшифровка обозначений P_1 и P_2 – в тексте).

Данные, характеризующие влияние типа пластификатора на его уменьшение в полимере при контакте с водой, представлены на рис. 4а, а по поглощению воды пластифицированными пленками – на рис. 4б. Для удобства сравнения приведены экспериментальные данные для

пленок с одинаковым исходным содержанием пластификаторов: массовое соотношение пластификатор/полимер равно 0,37.

Учитывая, что при контакте полимерной пленки с водой не происходит растворения высокомолекулярного полимера, можно определить долю пластификатора $P_1(t)$, сохранившегося в пленке после выдержки ее в воде в течение заданного отрезка времени t :

$$P_1(t) = m_1(t)/m_0,$$

где $m_1(t)$ – масса сохранившегося пластификатора в заданный момент времени; m_0 – масса высокомолекулярного полимера.

Независимо можно охарактеризовать эффективность поглощения воды пластифицированной пленкой $P_2(t)$:

$$P_2(t) = m_2(t)/m_0,$$

где $m_2(t)$ – масса сорбированной пленкой воды в заданный момент времени; m_0 – масса высокомолекулярного полимера.

Таким образом, при контакте полимерной пленки с водой в течение времени t масса образца пленки $M(t)$ будет составлять :

$$M(t) = m_0 + P_1(t) \cdot m_0 + P_2(t) \cdot M;$$

при $t = 0$ $P_1 = 0,37$, $P_2 = 0$.

Как видно из данных, представленных на рис. 4а, содержание пластификаторов в полимерных пленках уменьшается при увеличении времени контакта с водой. Особенно активно, как и следовало ожидать, происходит вымывание пластификаторов на основе органических фосфатов (ТХЭФ, ТБФ). Более устойчивы к вымыванию из пленок пластификаторы на основе сложных эфиров (ДБФ, ДОФ). Еще в меньшей степени эффект вымывания пластификатора выражен для полимерных пленок, пластифицированных хлорпарафинами (ХП-52, ХП-470). Пластифицированные хлорпарафинами пленки из ПВА и ПБМА, как следует из результатов, представленных на рис. 4б, в наименьшей степени склонны и к поглощению воды. Для полимерных пленок, пластифицированных ТХЭФ и ТБФ, сорбция воды может существенно превышать равновесные значения водопоглощения, полученные для непластифицированных пленок. Для всех исследованных пластификаторов пленки на основе ПБМА обладают лучшей водостойкостью, чем пленки из ПВА. Подводя итог, следует сделать вывод, что наилучшей водостойкостью обладают пленки из ПБМА, пластифицированные хлорпарафинами. Они в наибольшей степени пригодны для использования в качестве внутренних вязкоэластичных слоев в вибропоглощающих слоистых материалах и армированных покрытиях, работающих в контакте с водой.

Литература

- Mohan D. Rao. Recent application of viscoelastic damping for noise control in automobiles and commercial airplanes. // J. Sound and Vibration. 2003. V. 262. P. 457–474. [https://doi.org/10.1016/S0022-460X\(03\)00106-8](https://doi.org/10.1016/S0022-460X(03)00106-8)
- Nakra B. C. Vibration control in machines and structures using viscoelastic damping.// J. Sound and Vibration. 1998. V.211. N.3. P. 449–465.
- Shedbale N., Muley P.V. Review on viscoelastic materials used in viscoelastic dampers.//IRJET, 2017. V.04. N.7. P. 3375–3381.
- Dickinson R.C. Materials for noise and vibration control: what causes product variability? // SAE technical paper series 2006-01-3226.
- Скуратова Т.Б., Кириллов С.Е., Сятковский А.И. Диссипативные свойства полимерных пленок и композитных материалов на основе поливинилацетата. //ЖПХ. 2019. Т. 92. N7. С. 881–887. <https://doi.org/10.1134/S0044461819070090>. [Skuratova T.B., Kirillov S.E., Syatkovskii A.I. Dissipative properties of polymer films and composite materials based on polyvinyl acetate.//Russian Journal of Applied Chemistry. 2019. V.92. N7. P. 952–957.
- Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата. Л.: Химия, 1983. 176 с.
- Ионов А. В. Средства снижения вибрации и шума на судах. СПб: ЦНИИ им. акад. А.Н. Крылова, 2000. 368 с.
- Тиниус К. Пластификаторы / Пер. с нем. под ред. Е. Б.Тростянской. М.: Химия, 1964. 916 с.[Thinius K. Chemie, Physik und Technologie der Weichmacher. 2-te verbesserte und erweiterte Aufl age. Leipzig. 1963].
- Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций / Пер. с англ. П. Г. Бабаевского. М.: Химия, 1978. 310 с. [Laurence E. Nilsen. Mechanical Properties of Polymers and Composites. Marcel Dekker, Inc., New York, 1974].

Влияние агрессивных сред на релаксационные свойства древесно-полимерных композитов

Influence of aggressive media on the relaxation properties of wood-polymer composites

Т.В. ЖДАНОВА¹, Е.М. ЧАЙКА², Т.А. МАЦЕЕВИЧ¹, А.А. АСКАДСКИЙ^{1,2}

T.V. ZHDANOVA¹, E.M. CHAIKA², T.A. MATSEEVICH³, A.A. ASKADSKII^{1,2}

¹ Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва

¹ National Research Moscow State University of Civil Engineering (NRU MGSU)

² A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), Moscow

andrey@ineos.ac.ru

Проведены измерения релаксации напряжения двух образцов террасных досок после экспозиции в дождевой и хлорированной воде, во льду и в смеси бензина с водой в разных концентрациях от 1 до 7%. Для измерений использовали образцы, состоящие из 60% древесной муки, 30% поливинилхлорида и 10% добавок. Добавки представляют собой антипирены, стабилизаторы, модификаторы и красители. В качестве модификаторов использовали минеральный наполнитель CaCO₃. Для образца №1 содержание CaCO₃ составляло 42%, а содержание древесины – 18%. Для образца №2 содержание CaCO₃ составляло 24%, а содержание древесины – 36%. В результате измерений после экспозиции в течение 200 суток обнаружено, что относительный спад напряжения снижается при добавлении в композицию минерального наполнителя. Нелинейное механическое поведение для исходного образца №1 наблюдается при деформации 2%, а для образца №2 – при деформации 3%. При выдержке в хлорированной воде и во льду нелинейное механическое поведение наблюдается при всех деформациях. Обобщенные релаксационные кривые указывают на то, что террасные доски могут уверенно эксплуатироваться длительное время.

Ключевые слова: древесно-полимерные композиты, террасные доски, влияние агрессивных сред, релаксация напряжения

Measurements of stress relaxation of two samples of decking boards after exposure in rain and chlorinated water, in ice, and in a mixture of gasoline and water in different concentrations from 1 to 7% were carried out. Samples consisting of 60% wood flour, 30% polyvinyl chloride and 10% additives were used for measurements. Additives are flame retardants, stabilizers, modifiers and dyes. The mineral filler CaCO₃ was used as modifier. In sample No.1, the CaCO₃ content was 42% and the wood content was 18%. For sample No.2, the CaCO₃ content was 24% and the wood content was 36%. As a result of measurements after exposure for 200 days, it was found that the relative drop in mechanical stress decreases when the mineral filler is added to the composition. The nonlinear mechanical behavior for the initial sample No.1 is observed at 2% strain, and for the sample No.2 – at 3% strain. When aged in chlorinated water and in ice, the nonlinear mechanical behavior is observed for all deformations. The generalized relaxation curves indicate that decking boards can be used with confidence for a long time.

Keywords: wood-polymer composites, decking boards, influence of aggressive media, stress relaxation

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-22-27

Древесно-полимерные композиты (ДПК) на основе смесей поливинилхлорида (ПВХ) и древесной муки описаны в статьях [1–11]. Такие композиты обладают хорошими механическими свойствами, устойчивы к климатическим воздействиям и агрессивным жидкостям. Все это важно для строительных материалов, работающих в сложных условиях окружающей среды. Работы, посвященные исследованию ДПК на основе ПВХ, имеются в [1–2, 12]. Следует отметить, что ПВХ является одним из основных матричных полимеров, используемых при производстве изделий ДПК. Актуальная задача при создании и исследовании таких материалов заключается в возможности осуществлять прогноз механических свойств на основе длительных испытаний этих материалов в различных агрессивных средах. В предыдущей работе [13] проведены испытания по воздействию дождевой и хлорированной воды, воздействию снега и ледяных образований, воздействию бензиновой смеси с водой при разном содержании бензина. В цитируемой работе измерены следующие физико-механические свойства: прочность при сжатии и изгибе, удельная ударная вязкость, твердость по Шору Д.

В качестве объектов в данной работе использовали образцы №1 и №2, которые состоят из 60% древесной муки, 30% ПВХ и 10% добавок. Добавки представляют собой антипирены, стабили-

заторы, модификаторы и красители. В качестве модификаторов использовали минеральный наполнитель CaCO₃. Для образца №1 содержание CaCO₃ составляет 42%, а содержание древесины – 18%. Для образца №2 содержание CaCO₃ составляет 24%, а содержание древесины – 36%.

Исследование удельной ударной вязкости проводилось в соответствии с ГОСТ 4647-2015 «Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи (с Поправкой)». Настоящий стандарт распространяется на пластмассы и устанавливает метод определения ударной вязкости по Шарпи на образцах с надрезом и без надреза. Определение прочности при изгибе проводилось в соответствии с ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010) «Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб (с Поправками)». Измерения проводились на приборе «Динстат» консольным методом. Размеры образцов 10×15×3,5 мм.

Твердость материалов определялась в соответствии со стандартом «Твердость по Шору ISO 868 (DIN 53505, ASTM D2240)». Кривые сжатия с последующей оценкой модуля упругости и прочности проводили на приборе для микромеханических испытаний конструкции Дубова–Регеля [14–15], модифицированном с целью компьютерного задания скорости деформации, построения кривых сжатия, расчета модуля упругости, задания температуры испытаний [16].

Поверхность образцов исследовали при помощи оптического микроскопа Альтами МЕТ 5С в отражённом свете по методу светлого поля. Использовали штатные плахроматические объективы для светлого поля на бесконечность (Infinity Color Corrected System): PL L 5X/0.12 ∞/– (р.р. 26,10 мм); PL L 10X/0.25 ∞/0 (р.р. 20,20 мм); PL L 20X/0.40 ∞/0 (р.р. 8,80 мм); PL L 40X/0,60 ∞/0 (р.р. 3.98 мм); PL L 100X/0,85 ∞/0 (р.р. 0,40 мм). Обработку микрофотографий проводили при помощи стандартного программного обеспечения Altami Studio.

Длительность воздействия агрессивных сред достигала 200 суток. Кривые релаксации напряжения и их аппроксимация в качестве примера показаны на рис. 1 для исходного образца №2.

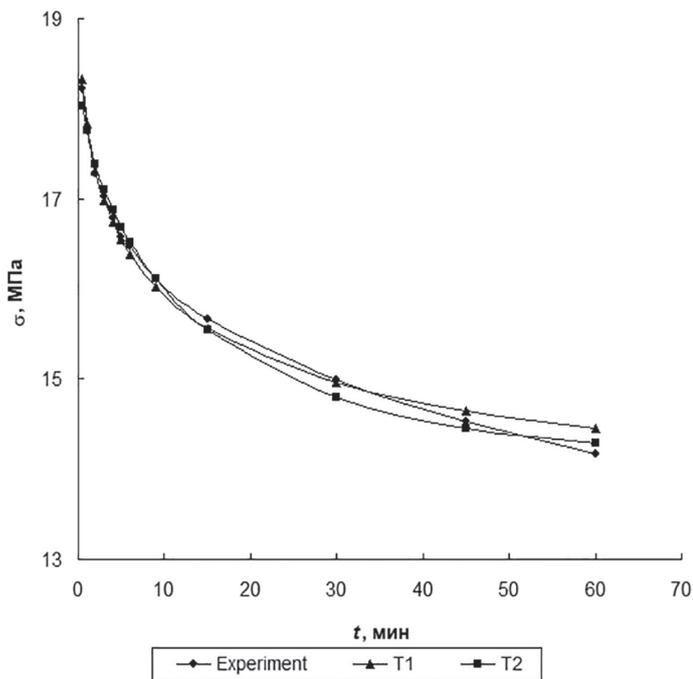


Рис. 1. Аппроксимация кривых релаксации напряжения. Исходный образец №2, деформация 1%.

Аппроксимацию кривых релаксации напряжения проводили с помощью уравнения Больцмана–Вольтерры:

$$\sigma = \sigma_0 \left[1 - \int_0^t T(\tau) d\tau \right], \quad (1)$$

где σ – релаксирующее напряжение, σ_0 – начальное напряжение, которое развивается в момент окончания «мгновенного» задания деформации, $T(\tau)$ – ядро релаксации, τ – текущее время, которое пробегает значения от 0 до t , t – конечное время.

Использовали ядра релаксации, предложенные в работах [17–22]. Физический смысл этих ядер релаксации заключается в следующем. При деформировании образца нарушается исходная структура материала, и после протекания процесса релаксации структура переходит в новое равновесное состояние. Движущей силой процесса является производство энтропии системы. Перестроение структуры происходит в результате взаимодействия и диффузии релаксаторов, которые в данной реакции физического взаимодействия являются кинетическими единицами. К релаксаторам относятся микрополости и другие элементы структуры. Эти микрополости взаимодействуют друг с другом, сливаются, перестраиваются и диффундируют в полимерном материале в процессе релаксации напряжения. Экспериментально преобразование исходной микропористой структуры в новую равновесную структуру в ходе релаксации напряжения детально изучено в работах [23–24] методом аннигиляции позитронов. В этих работах построена рабочая ячейка для измерения релаксации напряжения, помещенная в камеру спектрометра для оценки аннигиляции позитронов. С помощью такой камеры одновременно измеряются оба процесса – релаксация напряжения и аннигиляция позитронов. По кинетике аннигиляции позитронов с помощью теоретических подходов судят о количестве и качестве микропустот, возникающих в процессе релаксации.

В ядро релаксации входит величина α , которая связана с кинетикой процесса межмолекулярного взаимодействия релаксаторов. Изменение α со временем τ может быть обусловлено двумя причинами: взаимодействием релаксаторов и их диффузией в материале. Если процесс релаксации напряжения лимитируется скоростью взаимодействия релаксаторов, действует ядро $T_1(\tau)$ [17–22]:

$$T_1(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m_1} \cdot \frac{1}{[\alpha - \alpha_0] \ln[\alpha - \alpha_0] + [1 - \alpha + \alpha_0] \ln[1 - \alpha + \alpha_0]} - \frac{1}{\ln 0.5} \quad (2)$$

где $\alpha_0 = 10^{-10}$.

Величина α определяется соотношением

$$\alpha = \frac{c}{c_0} = \frac{1}{(1 + k^* \tau / \beta)^\beta} \quad (3)$$

где $k^* = k c_0^{n-1}$, $\beta = 1/(n - 1)$, n – порядок реакции взаимодействия релаксаторов, c_0 – начальная концентрация релаксаторов любого типа, c – текущая концентрация, k – константа скорости реакции, S_0 – начальная энтропия системы (образца), k_B – константа Больцмана, m_1 – количество релаксаторов в образце.

Если процесс релаксации лимитируется скоростью диффузии релаксаторов, действует ядро $T_2(\tau)$:

$$T_2(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m_2} \left[\frac{1}{a \tau^\gamma \ln a \tau^\gamma + (1 - a \tau^\gamma) \ln(1 - a \tau^\gamma)} - \frac{1}{\ln 0,5} \right], \quad (4)$$

где $\gamma = a/2$, $0 < b < 1$, a – константа.

Это ядро получено при анализе случайного блуждания кинетических единиц на решетке, проанализированного в работе [25]. Ядро (4) представляет собой функцию со слабой особенностью при $\tau = 0$.

Ядра (2) и (4) хорошо описывают релаксационные процессы в линейной области механического поведения. Напомним, что в линейной области механического поведения параметры материала не зависят от напряжения и являются постоянными при всех напряжениях и деформациях. Во многих случаях для полимерных материалов характерно нелинейное механическое поведение, и тогда параметры ядер релаксации зависят от напряжения или деформации.

Для описания процедуры аппроксимации кривых релаксации напряжения в нелинейной области механического поведения будем пользоваться ядром $T_1(\tau)$, поскольку оно описывает процесс релаксации напряжения с большим коэффициентом корреляции. Как известно, температурная зависимость константы скорости реакции наиболее часто подчиняется уравнению Аррениуса

$$k^* = k_0^* \exp(-\Delta U/RT) \quad (5)$$

где k_0^* – предэкспоненциальный множитель; ΔU – энергия активации процесса взаимодействия релаксаторов, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Известно, что при деформации полимеров и материалов на их основе свободный (пустой) объем увеличивается. В общем случае на молекулярном уровне свободный объем определяется разностью между истинным объемом полимерного тела и ван-дер-ваальсовым объемом атомов. При значительном нагружении и деформировании жестких полимерных материалов свободный объем возрастает. Это значительно облегчает перескок кинетических единиц из одного равновесного положения в другое. Тогда энергия активации взаимодействия релаксаторов зависит не только от температуры, но и от самого напряжения. Эта энергия снижается с ростом механического напряжения по линейной зависимости, и возникает избыточный свободный объем, что записывается следующим образом:

$$k^* = k_0^* \exp\left(-\frac{\Delta U_0 - \delta \sigma_r}{RT}\right) = k_0^* \exp\left(-\frac{\Delta U_0 - \delta E_r \varepsilon_0}{RT}\right) \quad (6)$$

где E_r – релаксирующий модуль; ΔU_0 – начальная энергия взаимодействия релаксаторов; σ – релаксирующее напряжение; ε_0 – постоянная деформация, δ – флуктуационный объем, в котором происходит элементарный акт взаимодействия релаксаторов.

В линейной области механического поведения при малых напряжениях и деформациях избыточный свободный объем еще не образуется, величина $\delta = 0$, а константа скорости взаимодействия релаксаторов описывается соотношением $k^* = k_0^* \exp(-\Delta U_0/RT)$. В него не входит величина механического напряжения. При увеличении по-

Таблица 1. Параметры ядер релаксации $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$.

Параметры ядра	для исходного образца №1 при деформации			для исходного образца №2 при деформации		
	1%	2%	3%	1%	2%	3%
Ядро $T_1(\tau)$						
k^* , мин ⁻¹	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
β	0,3	0,3	0,5	0,3	0,4	0,4
r	0,983	0,995	0,998	0,994	0,998	0,998
A_1 , Дж·кг·град/м ³	$2,918 \times 10^{24}$	$1,724 \times 10^{24}$	$1,028 \times 10^{24}$	$2,856 \times 10^{24}$	$1,260 \times 10^{24}$	$1,090 \times 10^{24}$
σ_0 , МПа	24,49	42,75	62,08	24,16	51,32	59,34
σ_{∞} , МПа	15,23	27,70	33,92	14,01	26,56	28,43
Ядро $T_2(\tau)$						
a , мин ⁻¹	0,079	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
γ	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
r	0,996	0,993	0,984	0,995	0,989	0,991
A_2 , Дж·кг·град/м ³	$5,163 \times 10^{23}$	$4,766 \times 10^{23}$	$2,967 \times 10^{23}$	$7,498 \times 10^{23}$	$3,402 \times 10^{23}$	$2,849 \times 10^{23}$
σ_0 , МПа	19,29	34,53	45,20	18,62	36,93	41,40
σ_{∞} , МПа	15,37	27,98	33,79	14,20	26,61	28,49
Экспериментальные значения						
σ_0 , МПа	19,42	35,23	47,90	19,32	38,64	43,77
σ_{\min} , МПа	15,35	27,99	33,97	13,37	26,75	28,64
E_0 , МПа	1940	1760	1600	1930	1930	1460
E_{\min} , МПа	1535	1400	1130	1340	1337	955

стоянной деформации ϵ_0 появляется заметный избыточный свободный объем. Тогда константа скорости взаимодействия релаксаторов начинает зависеть от напряжения, что с рассматриваемых позиций характеризует переход к нелинейному механическому поведению. Величина k^* становится зависимой от напряжения, а также от релаксирующего модуля согласно выражению (6). Аппроксимация кривых релаксации напряжения в нелинейной области происходит с большей точностью, одновременно определяется избыточный флуктуационный объем δ , в котором происходит элементарный акт межмолекулярного взаимодействия релаксаторов.

В результате аппроксимации получены физические параметры ядер релаксации $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$, которые для исходных образцов №1 и №2 сведены в таблицу 1.

Из таблицы 1 видно, что коэффициенты корреляции при использовании ядра $T_1(\tau)$ в подавляющем числе случаев несколько выше, чем при использовании ядра $T_2(\tau)$. Это означает, что скорость реакции межмолекулярного взаимодействия релаксаторов является лимитирующей стадией релаксационного процесса. Константа скорости взаимодействия релаксаторов при всех деформациях для образцов №1 и №2 одинакова – 0,01. Величина β , связанная с порядком реакции по уравнению (3), для образца №1 лежит в интервале от 0,3 до 0,5, а для образца №2 эта величина постоянная и составляет 0,4.

Для исходного образца №1 начальный и минимальный модули упругости снижаются с ростом деформации более чем на 10%. Это свидетельствует о нелинейном механическом поведении, которое проанализировано с помощью уравнений (5) и (6). В результате было найдено, что избыточный флуктуационный объем δ , в котором происходит элементарный акт межмолекулярного взаимодействия релаксаторов, при деформации 2% составляет 5710 \AA^3 , а при деформации 3% составляет 310 \AA^3 . Для образца №2 при деформации 2% наблюдается линейное механическое поведение, а при деформации 3% избыточный флуктуационный объем δ составляет $9,0 \text{ \AA}^3$. В таблице 2 представлены результаты анализа нелинейного поведения в разных условиях выдержки образцов в агрессивных средах при проведении экспериментов по релаксации напряжения.

Для образцов №1 и №2, выдержанных 200 суток в воде, получены значения всех параметров ядер $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$, представленные в таблице 3.

Для образцов №1 и №2, выдержанных 200 суток в хлорированной воде, получены значения всех параметров ядер $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$, представленные в таблице 4.

Для образцов №1 и №2, выдержанных 200 суток в бензиновой смеси, получены значения всех параметров ядер $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$, представленные в таблице 5.

Таблица 2. Результаты анализа нелинейного поведения в разных условиях выдержки образцов в агрессивных средах при проведении экспериментов по релаксации напряжения.

Условия эксперимента	Величины постоянных деформаций ϵ_0 при релаксации напряжения	Размер избыточного флуктуационного объема l , в котором разыгрывается элементарный акт процесса релаксации напряжения
Выдержка в хлорированной воде, образец №1	От 1 до 2% От 1 до 3%	$l = 29,3 \text{ \AA}$ $l = 25,8 \text{ \AA}$
Выдержка в хлорированной воде, образец №2	От 1 до 2% От 1 до 3%	$l = 30,2 \text{ \AA}$ $l = 23,3 \text{ \AA}$
Выдержка в бензиновой смеси, образец №1	От 1 до 2% От 1 до 3%	Линейное поведение $l = 0,0 \text{ \AA}$
Выдержка в бензиновой смеси, образец №2	От 1 до 2% От 1 до 3%	Линейное поведение $l = 5,0 \text{ \AA}$
Выдержка в воде, образец №1	От 1 до 2% От 1 до 3%	$l = 2,6 \text{ \AA}$ $l = 24,8 \text{ \AA}$
Выдержка в воде, образец №2	От 1 до 2% От 1 до 3%	Линейное поведение $l = 26,1 \text{ \AA}$
Выдержка во льду, образец №1	От 1 до 2% От 1 до 3%	$l = 24,6 \text{ \AA}$ $l = 21,9 \text{ \AA}$
Выдержка во льду, образец №2	От 1 до 2% От 1 до 3%	$l = 0,0 \text{ \AA}$ $l = 20,5 \text{ \AA}$
Образец №1 исходный	От 1 до 2% От 1 до 3%	$l = 22,2 \text{ \AA}$ $l = 8,4 \text{ \AA}$
Образец №2 исходный	От 1 до 2% От 1 до 3%	Линейное поведение $l = 9,0 \text{ \AA}$

Для построения обобщенных кривых были проведены эксперименты по получению кривых релаксации напряжения при разных температурах в интервале от 20 до 70°C. Для построения обобщенных кривых использовался следующий прием: кривые релаксации напряжения аппроксимировались с помощью уравнения Больцмана с применением ядра $T_1(\tau)$; затем с помощью специально написанной компьютерной программы проводился сдвиг кривых вдоль оси $\ln t$ до их наложения. Обобщенные кривые для образцов №2, выдержанных в разных агрессивных средах, показаны на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что обобщенные кривые в результате выдержки образцов в агрессивных средах располагаются в области сниженных значений релаксирующего модуля упругости. Наименьшее влияние оказывает длительная выдержка в воде (кривая 3),

Таблица 3. Параметры ядер релаксации $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$ для образцов №1 и №2 после выдержки в воде в течение 200 суток.

Параметры ядра	для образца 1 при деформациях			для образца 2 при деформациях		
	1%	2%	3%	1%	2%	3%
Ядро $T_1(\tau)$						
k^* , мин ⁻¹	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
n	4,333	4,333	3,500	3,500	3,000	3,500
r	0,995	0,993	0,998	0,995	0,998	0,998
A_1 , Дж·кг·град/м ³	$7,57 \times 10^{24}$	$2,73 \times 10^{24}$	$1,58 \times 10^{24}$	$7,24 \times 10^{24}$	$3,33 \times 10^{24}$	$1,91 \times 10^{24}$
σ_0 , МПа	9,39	24,81	41,20	8,92	19,31	35,14
σ_∞ , МПа	5,79	11,32	18,51	4,41	8,43	14,05
Ядро $T_2(\tau)$						
a , мин ⁻¹	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
γ	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
r	0,991	0,994	0,985	0,986	0,983	0,992
A_2 , Дж·кг·град/м ³	$2,05 \times 10^{24}$	$6,49 \times 10^{23}$	$4,04 \times 10^{23}$	$1,92 \times 10^{24}$	$8,76 \times 10^{23}$	$4,67 \times 10^{23}$
σ_0 , МПа	7,42	14,45	28,01	6,30	12,78	22,89
σ_∞ , МПа	5,86	11,56	18,56	4,42	8,38	14,10
Экспериментальные значения						
σ_0 , МПа	7,33	16,88	27,77	6,23	12,70	22,57
σ_{\min} , МПа	5,86	11,50	18,69	4,42	8,44	14,18
E_0 , МПа	733	844	926	623	635	752
E_{\min} , МПа	586	575	623	442	422	473

Таблица 4. Параметры ядер релаксации $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$ для образцов №1 и №2 после выдержки в хлорированной воде в течение 200 суток.

Параметры ядра	для образца 1 при деформациях			для образца 2 при деформациях		
	1%	2%	3%	1%	2%	3%
Ядро $T_1(\tau)$						
k^* , мин ⁻¹	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
n	3,500	4,333	4,333	3,500	3,500	3,500
r	0,996	0,995	0,995	0,998	0,996	0,998
A_1 , Дж·кг·град/м ³	$6,94 \times 10^{24}$	$2,80 \times 10^{24}$	$1,86 \times 10^{24}$	$1,21 \times 10^{25}$	$4,46 \times 10^{24}$	$2,03 \times 10^{24}$
σ_0 , МПа	9,41	24,24	37,19	5,33	14,88	33,49
σ_∞ , МПа	5,20	11,02	15,48	2,69	6,23	13,05
Ядро $T_2(\tau)$						
a , мин ⁻¹	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
γ	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
r	0,988	0,993	0,994	0,984	0,992	0,986
A_2 , Дж·кг·град/м ³	$1,92 \times 10^{24}$	$6,64 \times 10^{23}$	$4,27 \times 10^{23}$	$3,24 \times 10^{24}$	$1,10 \times 10^{24}$	$4,90 \times 10^{23}$
σ_0 , МПа	6,97	17,02	25,34	3,79	9,86	12,61
σ_∞ , МПа	5,21	11,26	15,88	2,69	6,24	13,09
Экспериментальные значения						
σ_0 , МПа	6,91	16,55	24,61	3,76	9,65	21,34
σ_{\min} , МПа	5,21	11,22	15,85	2,71	6,25	13,16
E_0 , МПа	691	827	820	376	482	711
E_{\min} , МПа	521	561	528	271	422	438

Таблица 5. Параметры ядер релаксации $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$ для образцов 1 и 2 после выдержки в бензиновой смеси (7 %) в течение 200 суток.

Параметры ядра	для образца 1 при деформациях			для образца 2 при деформациях		
	1%	2%	3%	1%	2%	3%
Ядро $T_1(\tau)$						
k^* , мин ⁻¹	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
n	4,333	3,500	3,500	3,500	3,500	3,500
r	0,995	0,996	0,996	0,996	0,996	0,998
A_1 , Дж·кг·град/м ³	$7,57 \times 10^{24}$	$2,69 \times 10^{24}$	$2,09 \times 10^{24}$	$1,24 \times 10^{25}$	$5,63 \times 10^{24}$	$3,07 \times 10^{24}$
σ_0 , МПа	9,39	24,28	31,50	5,20	11,79	21,39
σ_∞ , МПа	5,79	10,87	13,46	2,62	4,91	8,62
Ядро $T_2(\tau)$						
a , мин ⁻¹	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
γ	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
r	0,991	0,991	0,992	0,993	0,992	0,982
A_2 , Дж·кг·град/м ³	$2,05 \times 10^{24}$	$6,84 \times 10^{23}$	$5,23 \times 10^{23}$	$3,31 \times 10^{24}$	$1,39 \times 10^{24}$	$7,85 \times 10^{23}$
σ_0 , МПа	7,42	16,50	21,03	3,70	7,80	13,73
σ_∞ , МПа	5,86	10,89	13,49	2,62	4,92	13,73
Экспериментальные значения						
σ_0 , МПа	7,33	16,19	20,59	3,63	7,62	13,65
σ_{\min} , МПа	5,85	10,91	13,52	2,63	4,93	8,65
E_0 , МПа	733	809	686	363	381	455
E_{\min} , МПа	585	545	450	263	247	288

а наибольшее влияние – выдержка в бензиновой смеси (кривая 5). Однако релаксирующий модуль снижается в самом неблагоприятном случае примерно в 3,5–4 раза, т.е. материал остается твердым и может эксплуатироваться в течение 30 лет. При эксплуатации в менее агрессивных средах модуль упругости снижается в 1,9–1,2 раза, и материал может эксплуатироваться более 30 лет.

Для сравнения свойств образцов №1 и №2 на рис. 3–6 попарно показаны обобщенные кривые, полученные для образцов №1 и №2, выдержанных в различных агрессивных средах. Напомним, что образец №1 содержит 42% CaCO₃, а древесины – 18%. Образец №2 содержит 24% CaCO₃, а древесины – 36%.

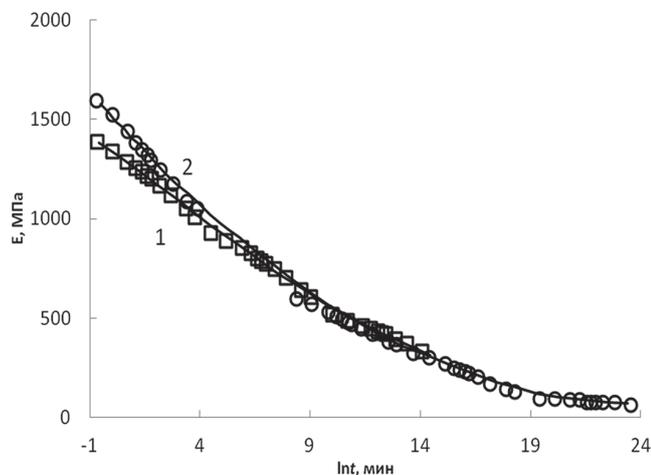


Рис. 2. Обобщенные кривые образца №2: 1 – исходный, 2 – выдержанный во льду, 3 – выдержанный в воде, 4 – выдержанный в хлорированной воде, 5 – выдержанный в бензиновой смеси.

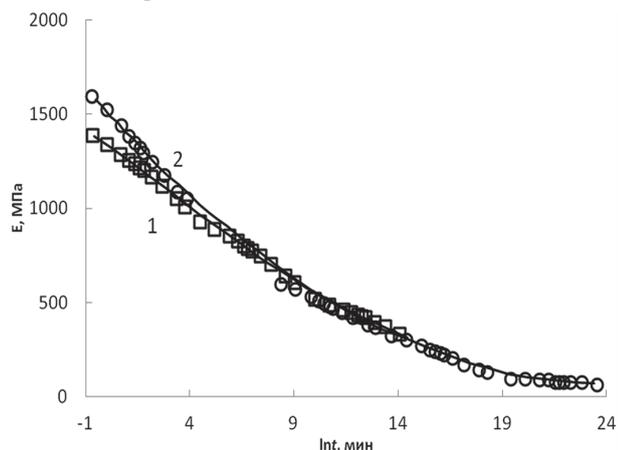


Рис. 3. Обобщенные кривые образцов №1 и №2 после выдержки в среде воды.

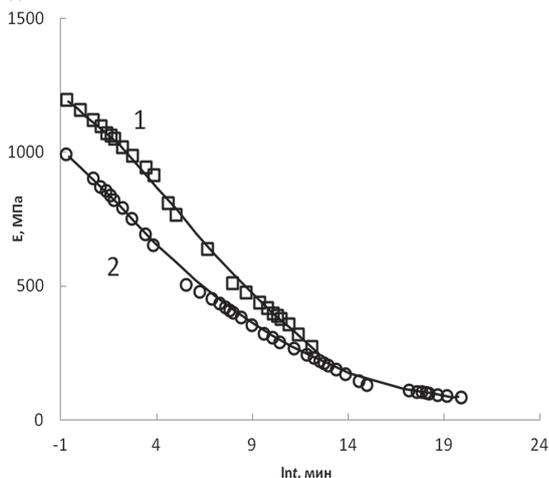


Рис. 4. Обобщенные кривые образцов №1 и №2 после выдержки в среде хлорированной воды.

После выдержки в среде воды обобщенные кривые для образцов №1 и №2 практически одинаковы (рис. 3). Следовательно, вода является наименее агрессивной жидкостью для исследованных материалов. При выдержке в среде хлорированной воды образец

№1 более устойчив, чем образец №2 (рис. 4). То же самое можно сказать и об обобщенных кривых для образцов, выдержанных в бензиновой смеси (рис. 5) и во льду (рис. 6). Это объясняется тем, что образец №1 содержит большее количество минерального наполнителя, чем образец №2.

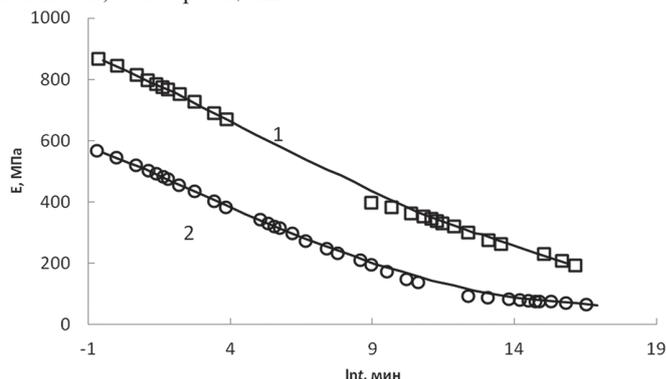


Рис. 5. Обобщенные кривые образцов №1 и №2 после выдержки в среде бензиновой смеси.

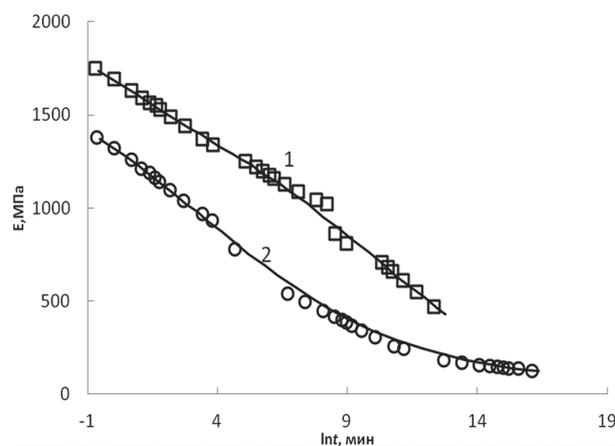


Рис. 6. Обобщенные кривые образцов №1 и №2 после выдержки во льду.

Заключение

В результате проведенных экспериментов по релаксации напряжения показано, что релаксационные кривые хорошо аппроксимируются с помощью уравнения Больцмана с применением ядра релаксации $T_1(\tau)$. Коэффициент корреляции при этом близок к 1. Следовательно, лимитирующей стадией релаксационного процесса является скорость взаимодействия релаксаторов, а не скорость диффузии продуктов взаимодействия. Нелинейное механическое поведение исследованных образцов часто появляется уже при деформации 2%.

Результаты исследования влияния длительной выдержки материалов в агрессивных средах (в обычной и хлорированной воде, в бензиновой смеси и во льду) показали, что хотя релаксационный модуль несколько снижается при таком воздействии, материал остается твердым и вполне может эксплуатироваться в течение 30 лет. Чем больше содержание минерального наполнителя, тем меньше влияние агрессивных сред на релаксационные свойства. Области эксплуатации материала в виде террасных досок – устройство полов террасных помещений, бассейнов, автозаправочных станций, а также применение в виде сайдинга.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект "Теоретико-экспериментальное конструирование новых композитных материалов для обеспечения безопасности при эксплуатации зданий и сооружений в условиях техногенных и биогенных угроз" №FSWG-2020-0007 и тема Госзадания ИНЭОС РАН № 0085-2019-0004).

Литература

1. Мороз П.А., Аскадский Ал.А., Мацевич Т.А., Соловьева Е.В., Аскадский А.А. Применение вторичных полимеров для производства древесно-полимерных композитов // Пластические массы. 2017. № 9–10. С. 56–61.

2. Мацеевич Т.А., Аскадский А.А. Механические свойства террасной доски на основе полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида // *Строительство: наука и образование*. 2017. Т. 7. Выпуск 3(24). С. 48–59.
3. Абушенко А.В., Воскобойников И.В., Кондратюк В.А. Производство изделий из ДПК // *Деловой журнал по деревообработке*. 2008. № 4. С. 88–94.
4. Ершова О.В., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.А. Исследование зависимости свойств древеснополимерных композитов от химического состава матрицы // *Современные проблемы науки и образования*. 2014. № 2. С. 26. Режим доступа: <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=12363>.
5. Клесов А.А. *Древесно-полимерные композиты* / пер. с англ. А. Чмеля. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 736 с.
6. Walcott M.P., Englund K.A. A technology review of wood-plastic composites; 3ed. N.Y.: Reihold Publ. Corp., 1999. 151 p.
7. *Руководство по разработке композиций на основе ПВХ* / под ред. Р.Ф. Гроссмана; пер. с англ. под ред. В.В. Гузеева. СПб.: Научные основы и технологии. 2009. 608 с.
8. KICKELBICK G. Introduction to hybrid materials // *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications* / G. KICKELBICK (ed.). Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. 498 p.
9. Низамов Р.К. Поливинилхлоридные композиции строительного назначения с полифункциональными наполнителями : дис. ... докт. техн. наук. Казань, 2007. 369 с.
10. Stavrov V.P., Spiglazov A.V., Sviridenok A.I. Rheological parameters of molding thermoplastic composites high-filled with wood particles // *International Journal of Applied Mechanics and Engineering*. 2007. Vol. 12. No.2. Pp. 527–536.
11. Бурнашев А.И. Высоконаполненные поливинилхлоридные строительные материалы на основе нано-модифицированной древесной муки : дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2011. 159 с.
12. Askadskii A., Matseevich T., Askadskii A.I., Moroz P., Romanova E. *Structure and Properties of Wood-Polymer Composites (WPC)*. Cambridge Scholars Publishing, Cambridge, 2019, 223 p.
13. Жданова Т.В., Чайка Е.М., Мацеевич Т.А., Афанасьев Е.С., Аскадский А.А. Влияние агрессивных сред на механические свойства древесно-полимерных композитов // *Пластические массы*. 2020. №7–8. с.16–20.
14. Регель В.Р., Бережкова Г.В., Дубов Г.А., Заводская лаборатория, 1959. Т.25, №1, с. 101–103.
15. Дубов Г.А., Регель В.Р. *Журнал технической физики*, 1955. Т. 25, №12, с. 2542–2546.
16. Аскадский А.А., Мацеевич Т.А., Попова М.Н. Вторичные полимерные материалы. Механические и барьерные свойства, пластификация, смеси и нанокompозиты. М.: Изд-во АСВ, 2017, 490 с.
17. Askadskii A.A. *Computational Materials Science of Polymers*. Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 2003. 695 p.
18. Askadskii A.A. *Lecture on the Physico-Chemistry of Polymers*. New York, Nova Science Publishers, Inc. 2003. 218 p.
19. Аскадский А.А., Попова М.Н., Кондращенко В.И. Физико-химия полимерных материалов и методы их исследования: Учебное издание / под общ. ред. А. А. Аскадского. М.: Издательство АСВ, 2015. 408 с.
20. Аскадский А.А. *Лекции по физико-химии полимеров*. М.: Физический факультет МГУ. 2001. 220 с.
21. Аскадский А.А. Новые возможные типы ядер релаксации // *Механ. композит. материалов*. 1987. №3. С. 403–409.
22. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Том 1. Атомно-молекулярный уровень. М.: Научный Мир, 1999. 544 с.
23. Аскадский А.А., Тишин С.А., Казанцева В.В., Коврига О.В. О механизме деформации теплостойких ароматических полимеров на примере полиимида // *Высокомолек. соедин.* 1990. Сер. А. Т. 32. № 12. с. 2437–2445.
24. Аскадский А.А., Тишин С.А., Казанцева В.В., Коврига О.В. // *Высокомолекулярные соединения*, 1990, А32, № 12, С. 2437–2445.
25. Gaylord R.J., Joss B., Bendler J.T., Di Marzio E.A. The Continuous Time Random Walk Description of the Non-equilibrium Mechanical Response of Cross-linked Elastomers. *Brit. Polymer J.* 1985. V.17. №2. P. 126–128.

Исследование физически модифицированных антифрикционно-износостойких композиционных полимерных материалов и покрытий на их основе машиностроительного назначения

Research of physically modified antifriction-wear-resistant composite polymer materials and coatings on their basis for machine-building purpose

*С.С. НЕГМАТОВ, Н.С. АБЕД, К.С. НЕГМАТОВА, Т.С. ХАЛИМЖОНОВ,
М.М. САДИКОВА, М.М. МАТШАРИПОВА, Т.У. УЛМАСОВ,
Ш.А. БОЗОРБОЕВ, О.Х. АБДУЛЛАЕВ, З.У. МАХАМАДЖАНОВ*

*S.S. NEGMATOV, N.S. ABED, K.S. NEGMATOVA, T.S. HALIMJONOV,
M.M. SADIKOVA, M.M. MATSHARIPOVA, T.U. ULMASOV,
SH.A. BOZORBOEV, O. KH. ABDULLAEV, Z.U. MAHAMAJANOV*

Государственное унитарное предприятие «Фан ва тараккиёт»

Ташкентского государственного технического университета имени Ислама Каримова

State Unitary Enterprise "Fan va tarakkiyot" of the Tashkent State Technical University named after Islam Karimov

s.s.negmatov@mail.ru

В статье приведены результаты исследований триботехнических свойств композиционных термореактивных полимерных материалов на основе эпоксидного компаунда и обработанных ультразвуком олигомерных наполнителей, работающих в условиях контактного взаимодействия с волокнистой массой на примере хлопка-сырца.

Выявлены закономерности изменения триботехнических свойств (коэффициент трения, интенсивность изнашивания) композиционных термореактивных эпоксидных полимерных материалов при контактном взаимодействии с хлопком-сырцом от наполнения органоминеральными наполнителями и обработки ультразвуком. Были изучены температура и величина заряда электростатического электричества, возникающие в зоне трения трущихся пар полимер–хлопок и композит–хлопок от типа и содержания органоминеральных наполнителей.

Ключевые слова: композиция, термореактивный полимер, эпоксидный олигомер, пластификато-дибутилфтолат, отвердитель-полиэтилен, полиамин, органоминеральные наполнители, адгезия, прочность на разрыв, прочность на удар и микротвердость, физико-механические свойства

The article presents the results of studies of the tribotechnical properties of composite thermosetting polymeric materials based on an epoxy compound and ultrasonicated oligomeric fillers operating under conditions of contact interaction with a pulp using the example of raw cotton.

Regularities of changes in tribotechnical properties (coefficient of friction, intensity of wear) of composite thermosetting epoxy polymeric materials associated with their filling with organomineral fillers and ultrasonic treatment, in contact with raw cotton have been revealed. The temperature and the magnitude of the electrostatic charge arising in the friction zone of rubbing polymer–cotton and composite–cotton pairs on the type and content of organic–mineral fillers were studied.

Keywords: composition, thermosetting polymer, epoxy oligomer, plasticizer-dibutyl phtolate, hardener-polyethylene, polyamine, organic-mineral fillers, adhesion, tensile strength, impact strength and microhardness, physical and mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-28-32

Введение

Повышению работоспособности и эффективности машин и механизмов, в частности, применяемых для первичной переработки хлопка-сырца в хлопкоочистительных промышленных производствах Узбекистана, уделяется большое внимание. Этого можно достичь путем разработки и изготовления деталей их рабочих органов, покрытыми антифрикционно-износостойкими композиционными полимерными материалами, так как надежность и долговечность машин и механизмов неразрывно связана с износостойкостью деталей и элементов конструкций, что ведет к повышению требований к износостойкости [1–2].

Для повышения износостойкости, и, соответственно, долговечности деталей машин и механизмов необходимо создавать полимерные композиционные материалы для поверхности деталей, обладающие высокими физико-механическими и антифрикционно-износостойкими свойствами [7–11].

Однако известные композиционные полимерные материалы или недостаточно технологичны, или обладают недостаточным комплексом физико-механических, антифрикционно-износостойких и эксплуатационных свойств [9–13], что ограничивает возможность их практического применения в машинах и механизмах для хлопкоочистительной промышленности. Ассортимент и объем производства композиционных полимерных материалов весьма ограничены. Решению этих проблем и посвящена настоящая работа.

Целью исследования является разработка эффективных составов и технологии получения модифицированных композиционных термореактивных полимерных материалов и покрытий на их основе машиностроительного назначения с высокими антифрикционно-износостойкими свойствами.

Объект и методика исследований

Объектами исследования являются полимерные матрицы – эпоксидная смола ЭД-16 и ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), олигомеры, отвер-

дитель – полиэтиленполиамин – ПЭПА (СТУ-49-2529-69 и ТУ-6-02-594), пластификаторы – дибутилфталат – ДБФ (ГОСТ 6726-66), синтетический каучук СКН-40 и полиамид Л-20, наполнители – графит кристаллический (ГОСТ 44404), тальк (ГОСТ 878-52), стекловолокно (ТУ-11-191), кварцевый песок (ГОСТ 8424-72), каолин (Ангренского месторождения ГОСТ 6138), асбест хризотил (ТУ 38-11438-71), алюминиевая пудра (ПАК ГОСТ 5494-11), цемент, фторопласт – 4Д, железный порошок (ПМЖ-33 ГОСТ 9849) и фосфогипс – отходы Алмалыкского фосфорного завода. Дисперсность наполнителей варьировалась в пределах 3–5 мкм [14–18].

Для изучения триботехнических свойств композиционных полимерных материалов и покрытий в качестве контртела использовали хлопок-сырец разновидности С-6521 влажностью 8,0–35,0% и засоренностью 1,0–3,0%.

При выполнении данной работы комплекс антифрикционно-износостойких свойств композиционных термореактивных полимерных материалов и покрытий из них при взаимодействии с хлопком-сырцом был изучен на дисковом трибометре (ГОСТ 23.223-85), а микроструктура образцов самих композиционных материалов изучена с помощью микроскопа ЭМВ-100 БР [7, 14].

Результаты исследования их обсуждение

Рассмотрим результаты исследования влияния модификации органоминеральными наполнителями и ультразвуковой обработкой на антифрикционно-износостойкие свойства композиционных термореактивных полимерных материалов и покрытий на их основе.

Из результатов [7, 16–18] ранее проведенных нами исследований известно, что модификацией термореактивных эпоксидных полимеров путем введения в их состав органоминеральных наполнителей с одновременной ультразвуковой обработкой можно существенно повысить их физико-механические свойства. При этом показано, что эффективность воздействия ультразвука зависит не только от мощности и времени обработки композиции, а также от вида и содержания наполнителя.

В связи с этим для исследования триботехнических свойств (коэффициент трения и изнашивание) модифицированных композиционных термореактивных полимеров нами был принят следующий технологический режим ультразвуковой обработки: мощность ультразвука – 90 Вт, продолжительность обработки композиции – 25–35 минут в зависимости от вида и содержания наполнителя.

Нами было исследовано влияние различной природы, вида и содержания органоминеральных наполнителей на триботехнические свойства композиционных термореактивных эпоксидных материалов. Результаты приведены на рис. 1–5.

Как видно из рис. 1а, при введении органоминеральных наполнителей (кроме стекловолокна, волластонита, хлопкового линта) в эпоксидный полимерный материал, обработанный ультразвуком мощностью 90 Вт с продолжительностью времени обработки 30 минут, в зависимости от содержания органоминеральных наполнителей наблюдается экстремальный характер, и коэффициент трения проходит через минимум. При введении стекловолокна, волластонита и хлопкового линта коэффициент трения увеличивается. Из результатов эксперимента видно, что наименьший коэффициент трения наблюдается у композиций, наполненных графитом, фосфогипсом, тальком и каолином в пределах 40 и 50 масс. ч., при этом значения коэффициента трения – 0,205, 0,218, 0,222 и 0,237 соответственно. Снижение коэффициента трения у покрытий, наполненных графитом и каолином, связано с их пластичной структурой, наполненных фосфогипсом и тальком – с их мелкодисперсностью. Также снижение коэффициента трения связано со сравнительно низкой величиной установившейся температуры в контактной зоне, повышенной теплопроводностью, уменьшенными удельным поверхностным сопротивлением и электризуемостью. Рост коэффициента трения при дальнейшем повышении концентрации наполнителей, особенно графитовых, связан с увеличением шероховатости поверхности покрытий за счет агрегатизации наполнителя и ухудшения прочностных свойств покрытий.

Для сравнения результатов исследований по коэффициенту трения композиционных эпоксидных материалов до и после ультразвуковой обработки нами приведены и результаты исследования без ультразвуковой обработки (рис. 1б). Как видно из кривых рисунка 1б, у композиционных эпоксидных полимерных материалов,

наполненных графитом и фосфогипсом в пределах 10–30 масс. ч., коэффициент трения несколько снижается. При дальнейшем увеличении их содержания коэффициент трения повышается. А у композиций, наполненных стекловолокном, волластонитом, хлопковым линтом, каолином и тальком, с увеличением их содержания коэффициент трения значительно повышается. Отсюда видно, что разработанные нами модифицированные композиционные термореактивные эпоксидные материалы, обработанные ультразвуком, имеют коэффициент трения в 2–2,5 раза ниже, чем у необработанных композиций.

Коэффициент трения, f



Коэффициент трения, f

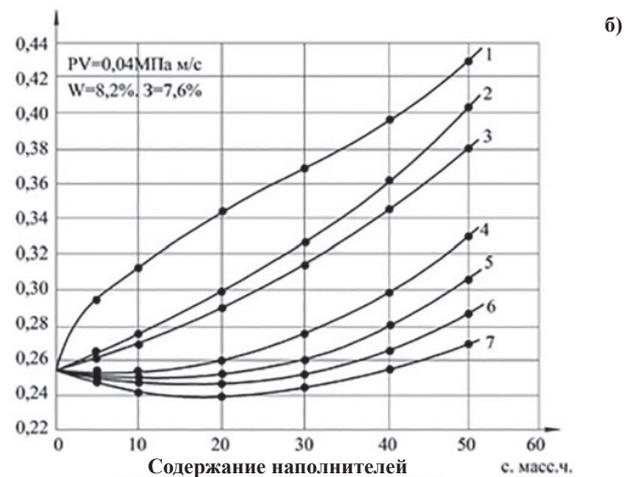


Рис. 1. Зависимость коэффициента трения композиционных эпоксидных материалов с хлопком-сырцом от содержания органоминеральных наполнителей, обработанных (а) и не обработанных (б) ультразвуком. 1 – стекловолокно; 2 – волластонит; 3 – хлопковый линт; 4 – каолин; 5 – тальк; 6 – фосфогипс; 7 – графит

Аналогичный характер изменения коэффициента трения наблюдался и при введении металлических наполнителей и их окислов в эпоксидную композицию. При этом с увеличением содержания металлических наполнителей в составе эпоксидных композиций также наблюдается экстремальный характер зависимости, и коэффициент трения проходит через минимум.

Далее рассмотрим изнашивание композиционных полимерных материалов. Как известно [11], в большинстве случаев при введении наполнителей с высокими тепло- и электрофизическими свойствами интенсивность изнашивания композитов снижается за счет снижения температуры в зоне трения и плотности трибозаряда $T_{тр}$ и q_s .

Рассмотрим влияние содержания органоминеральных наполнителей на изнашивание композиционных эпоксидных полимерных материалов до и после их ультразвуковой обработки при трении с хлопком-сырцом.

На рис. 2 приведены результаты проведенных нами исследований зависимости интенсивности изнашивания композиционных термореактивных эпоксидных материалов от содержания органоминеральных наполнителей до и после их ультразвуковой обработки. С увеличением содержания органоминеральных наполнителей

в случае обработки ультразвуком наблюдается экстремальный характер интенсивности изнашивания, проходя через минимум (рис. 2а).

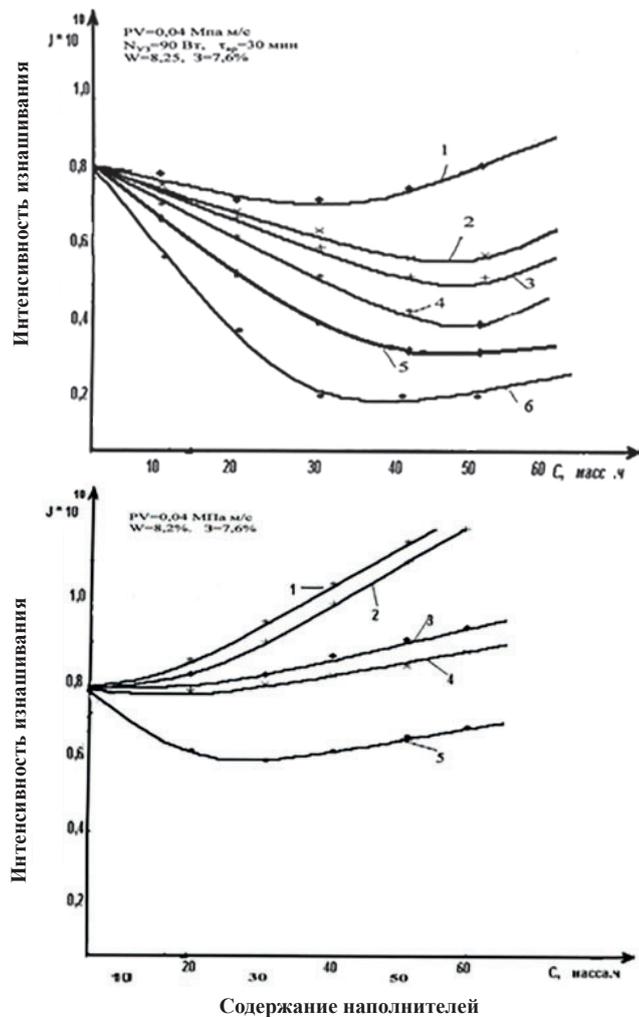


Рис. 2. Зависимость интенсивности изнашивания композиционных материалов от содержания органоминеральных наполнителей, обработанных (а) и не обработанных (б) ультразвуком. 1 – графит; 2 – сажа; 3 – тальк; 4 – каолин; 5 – стекловолокно.

С увеличением содержания большинства органоминеральных наполнителей интенсивность изнашивания композиционных терморезактивных эпоксидных материалов и покрытий из них сначала снижается, затем, пройдя через минимум, увеличивается. Причем положение минимума и его величина зависят от вида наполнителей.

Следовательно, введение сажи, талька, каолина, фосфогипса и стекловолокна вызывает значительное снижение интенсивности изнашивания покрытий, что хорошо коррелирует с изменением коэффициента трения. Нужно отметить, что стекловолокно резко снижает интенсивность изнашивания, что необходимо будет иметь в виду при разработке износостойких материалов.

При этом наименьшие значения изнашивания наблюдаются при 30–50 масс. ч. в зависимости от вида наполнителя и имеют следующий порядок: стекловолокно < фосфогипс < каолин < тальк < сажа.

Для сравнения на рис. 2б приведены результаты исследования изнашивания композиционных терморезактивных эпоксидных полимерных материалов без ультразвуковой обработки.

Как видно из рис. 2б, с увеличением концентрации графита, сажи, талька и каолина интенсивность изнашивания монотонно растет. У композиций, наполненных фосфогипсом и стекловолокном, интенсивность изнашивания сначала снижается, а после 30 масс.ч. постепенно увеличивается. Таким образом, сравнивая результаты исследований рис. 2а и 2б, можно отметить, что эпоксидные композиции, обработанные ультразвуком, почти в 2 раза меньше изнашиваются. При этом износ почти у всех эпоксидных композиций коррелируется с их коэффициентом трения при взаимодействии с хлопком-сырцом.

Ниже рассмотрим результаты, полученные нами при введении металлических наполнителей – железного и медного порошка и их окислов при обработке ультразвуком (рис. 3).

Как видно из рис. 3а, с увеличением содержания металлических наполнителей (порошок железа, меди и их окислов) интенсивность изнашивания композиционных полимерных материалов изменяется экстремально, проходя также через минимум. При этом наблюдается наименьший износ для окислов при 100–150 масс. ч., а для медного и железного порошка – 200–250 масс. ч. При дальнейшем повышении их концентрации изнашиваемость трения композиционных терморезактивных эпоксидных полимерных материалов с хлопком-сырцом увеличивается.

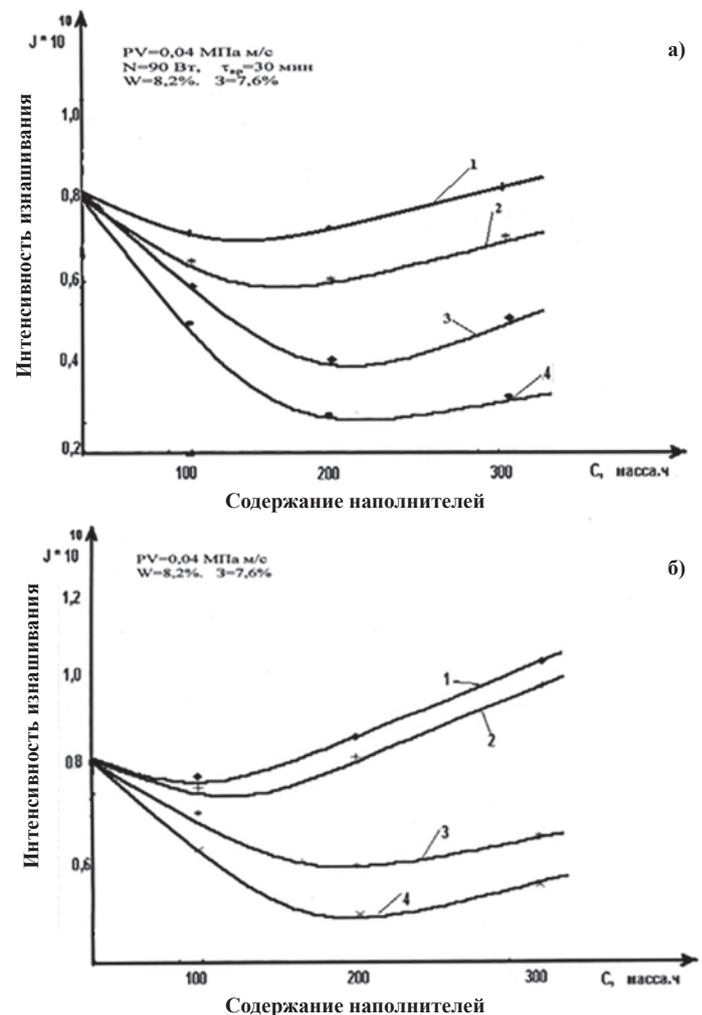


Рис. 3. Зависимость интенсивности изнашивания композиционных эпоксидных материалов от содержания органоминеральных наполнителей, обработанных (а) и не обработанных (б) ультразвуком. 1 – окись железа; 2 – окись меди; 3 – медный порошок; 4 – железный порошок.

На рис. 3б приведена зависимость интенсивности изнашивания композиционных эпоксидных материалов без ультразвуковой обработки при контактном трении с хлопком-сырцом с влажностью 8,2% и засоренностью 7,6% при PV = 0,04 МПа м/с. Как видно из кривых рисунка, интенсивность изнашивания с увеличением содержания окиси железа и окиси меди незначительно снижается (при содержании 50–100 масс. ч.), а с дальнейшим увеличением их содержания резко увеличивается. У композиционных терморезактивных эпоксидных материалов, модифицированных медным и железным порошком, наименьшая интенсивность изнашивания $0,5 \cdot 10^{-10}$ и $0,6 \cdot 10^{-10}$ наблюдается при содержании обоих наполнителей 200 масс.ч.

Из рис. 2 и 3 видно, что снижение интенсивности изнашивания с увеличением содержания железного и медного порошка и их окислов связано, главным образом, с улучшением физико-механических свойств композиций.

Как видно из результатов исследований, наименьшая степень изнашивания наблюдается при введении фосфогипса, стекловолокна, медного порошка и железного порошка ввиду их активности при взаимодействии с полимером.

Сравнительный анализ интенсивности изнашивания наполненных эпоксидных композиций без обработки ультразвуком и с ультразвуковой обработкой (рис. 2–3) показали, что при трении покры-

тий с хлопком интенсивность изнашивания у обработанных ультразвуком снижается в 1,5–2,0 раза по сравнению с необработанными за счет улучшения условий смешивания, взаимодействия, равномерности распределения наполнителя, способствующих повышению физико-механических и триботехнических свойств эпоксидных покрытий.

Следовательно, на износостойкость наполненных эпоксидных композитов существенно влияют вид, содержание наполнителей и их ультразвуковая обработка. В большинстве случаев при введении наполнителей с высокими тепло- и электропроводностью интенсивность изнашивания уменьшается, что связано с улучшением физико-механических свойств композиционных полимерных материалов и покрытий на их основе, условий трения, снижения зарядов статического электричества и температуры в зоне трения.

Таким образом, оптимальным содержанием наполнителей, введение которых уменьшает коэффициент трения, является 35–50 масс. ч. графита и фосфогипса и 150–250 масс. ч. медного и железного порошка для эпоксидных композиций. А оптимальным содержанием наполнителей, обуславливающим минимальное изнашивание эпоксидных композиций, является 35–45 масс. ч. стекловолокна и фосфогипса, 200–250 масс. ч. железного и медного порошка при мощности 90 Вт и продолжительности ультразвуковой обработки 25–35 минут. Дальнейшее увеличение времени воздействия ультразвука более 30–40 минут приводит к ухудшению свойств антифрикционно-износостойких композиционных термореактивных эпоксидных полимерных покрытий. Это объясняется тем, что при этих режимах в материалах протекают, по-видимому, процессы деструкции, что приводит к снижению физико-механических и триботехнических свойств антифрикционно-износостойких композиционных полимерных покрытий.

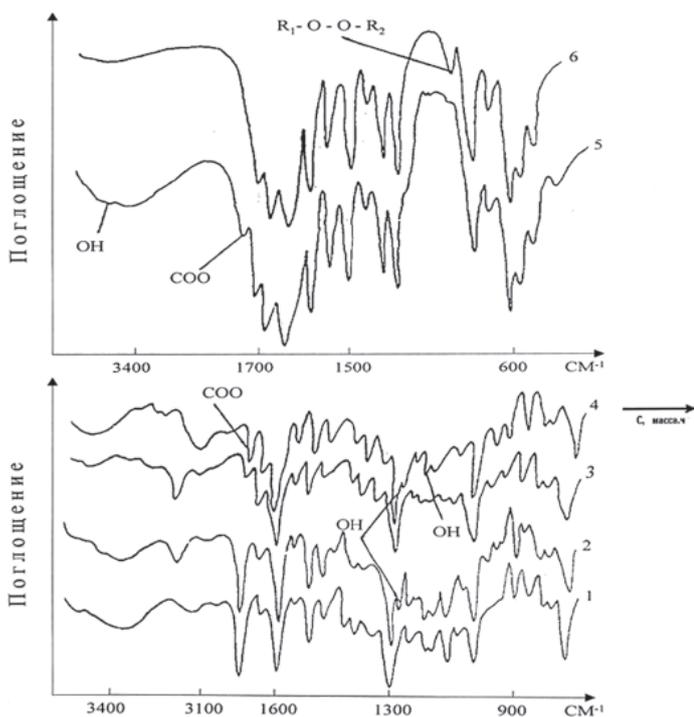


Рис. 4. ИК-спектры образцов до (1, 3, 6) и после (2, 4, 5) ультразвуковой обработки: 1, 2 – наполненные графитом; 3, 4 – ненаполненные; 5, 6 – олигомер ЭД-20.

Анализ ИК-спектров отвержденных образцов (рис. 4) позволил выявить, что в наполненных композициях образуются перекисные соединения, а в модифицированных КППМ наблюдается увеличение концентрации гидроксильных (1250 см^{-1}) и карбонильных (1750 см^{-1}) групп. Следовательно, при ультразвуковой модификации наполненных композиций происходит разложение перекисных соединений с образованием гидроксильных групп и окисление полимерной матрицы. Показано, что окисление матрицы связано с механическими процессами и происходит за счет образования атомарного кислорода, последний появляется при захлопывании кавитационных пузырьков под воздействием ультразвука и локальной электризации среды.

Кроме того, образующиеся гидроксильные группы могут участвовать в реакции отверждения эпоксидных материалов, что подтверждается ростом степени структурирования.

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что обработка композиций ультразвуком сопровождается окислением полимерной матрицы или разрушением водородных связей. Если также учесть, что при озвучении происходит снижение межмолекулярного взаимодействия и вероятно увеличение полярности озвученных композиций, то становится понятным уменьшение вязкости и поверхностного натяжения, улучшение распределения компонентов основного состава полимерной термореактивной композиции, увеличение адгезионной прочности соединения материала с металлом, повышение прочности полимерных покрытий.

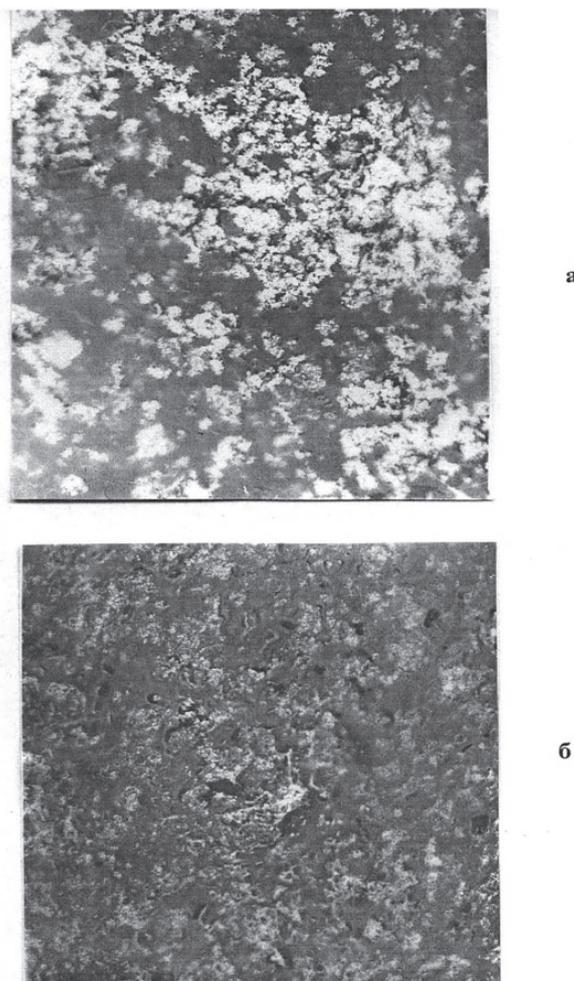


Рис. 5. Поверхностная структура необработанных (а) и обработанных (б) композиционных эпоксидных покрытий (ЭД + каолин + фосфогипс) Увеличение $\times 500$.

Микроскопические исследования структуры отвержденных полимерных покрытий (рис. 5 и 6) показали, что под воздействием ультразвука при оптимальном его режиме наблюдается упорядочение объемной структуры композиционного полимерного покрытия за счет равномерного распределения части наполнителя в объеме композиций, уменьшение количества воздушных включений, диспергирование наполнителя, улучшение связи адгезив-субстрат, более однородная структура, повышенная смачиваемость наполнителей, сплошность материала и чистота поверхности композиционных эпоксидных покрытий. Благодаря этому полученные композиционные материалы отличаются высокими физико-механическими и триботехническими показателями.

Таким образом, улучшение антифрикционно-износостойких свойств композиционных термореактивных эпоксидных покрытий предварительной обработкой композиций ультразвуком 25–30 минут связано со структурными изменениями в полимере, характером распределения компонентов наполнителей в объеме, изменением величины поверхностного натяжения, вязкости и других физико-химических свойств композиций. Улучшение свойств материала при обработке ультразвуком происходит за счет снижения

величины поверхностного натяжения, что улучшает совместимость, взаимную диффузию компонентов, гомогенность наполненных композиций и адгезионное взаимодействие фаз.

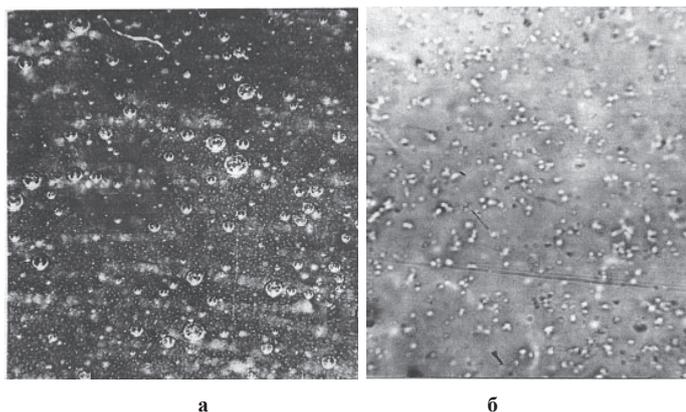


Рис. 6. Поверхностная структура необработанных (а) и обработанных (б) композиционных эпоксидных покрытий (ЭД + каолин + графит). Увеличение $\times 500$.

Заключение

Разработан научно-обоснованный подход к повышению антифрикционно-износостойких свойств композиционных терморезистивных эпоксидных полимерных материалов и покрытий на их основе машиностроительного назначения путем введения в состав активированных органоминеральных наполнителей и применения ультразвуковой обработки, что позволяет получать эффективные триботехнические композиционные полимерные покрытия для деталей и конструкций рабочих органов машин и механизмов, в частности, хлопкоочистительных машин. Показано, что наилучший эффект наблюдается при ультразвуковой обработке композиций до введения в них отвердителя.

Показано, что в процессе модификации композиционных терморезистивных полимерных материалов и покрытий под воздействием ультразвуковой обработки образуются объемные упорядоченные частицы в их структуре за счет равномерного распределения частиц органоминеральных наполнителей и уменьшения количества воздушных включений в объеме композиционного материала, повышения смачиваемости наполнителей, их диспергирования и улучшения тепло-электрических и диффузионных процессов между наполнителями и полимерными связующими.

Установлено, что высокие антифрикционно-износостойкие свойства терморезистивных эпоксидных полимерных материалов и покрытий на их основе во многом зависят от режима ультразвуковой обработки. Выявлено, что ультразвуковая обработка композиционных эпоксидных покрытий повышает износостойкость на 40–50% по сравнению с необработанными покрытиями и позволяет также повысить степень наполнения композиции от 30 до 55%, в зависимости от вида органоминерального наполнителя. При этом износостойкость и, соответственно, долговечность эпоксидных полимерных покрытий из модифицированных терморезистивных материалов повышается в 1,5–1,7 раза.

Литература

1. Негматов С.С. Условия эксплуатации основных рабочих органов машин и механизмов для уборки и переработки хлопка-сырца. - Ташкент: Узбекистан, 1980. – 60 с.
2. Мирошниченко Г.И. Оборудование и технология производства первичной обработки хлопка. Т., Укитувчи, 1980, 323 с.

3. Негматов С.С. Основы процессов контактного взаимодействия композиционных полимерных материалов с волокнистой массой. Т.Фан, 1984, 296 с.
4. Джумабаев А.Б. Методологические основы исследования разработки антифрикционных материалов рабочих органов машин хлопкового комплекса. Автореф. докт. дисс. М. 1990. – 36 с.
5. Цырлина Э.Б., Иргашев А.А., Негматов С.С. и др. Исследование процессов контактного взаимодействия поверхности рабочих органов очистителей с хлопком-сырцом // Международная научная конф. По трению, износу и смазочным материалам: Тез.докл. – Т.5. Ташкент, 1985. – С. 103–104.
6. Гулямов Г. Физико-механические свойства полиолефиновых композитов для колков рабочих органов хлопковых машин и возможности повышения их работоспособности и эффективности. – Автореф. дисс. канд. техн. наук. – Ташкент, 1988. – 24 с.
7. Хасанов М. Антифрикционные свойства поликапроамидных композиционных покрытий и их влияние на эффективность работы винтовых конвейеров для хлопка-сырца. – Автореф. дисс. канд.тех.наук. – Ташкент, 1989. – 19 с.
8. Цирлина Э.Б. Антифрикционно-вибропоглощающие свойства эпоксидных композиционных покрытий и их влияние на эффективность работы хлопковых машин. Автореф. дис. канд. техн. наук. – Ташкент, 1989. – 19 с.
9. Негматов С.С. Основы создания неорганических композиционных материалов. – Ташкент, УзРНТК «Фан ва тараккиет», 1994. – 242 с.
10. Negmatov S.S. Et al Untersuchungen der eigenschaften von modifizierten. Plastbeschichtungen. – Plaste und Kautschuk, 1980, N 8.
11. Джумабаев А.Б. Методологические основы исследования разработки антифрикционных материалов рабочих органов машин хлопкового комплекса. Автореф. докт. дисс. М. 1990. – 36 с.
12. Джалалов Т. Исследование и разработка методики изучения триботехнических свойств полимерных материалов при их взаимодействии с волокнистой массой. Автореф. дис. канд. техн. наук – Ташкент; 1989. – 17 с.
13. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: ПИК «Дом печати», 2004, 446 с.
14. ГОСТ 23.223-85 Метод определения триботехнических свойств конструкционных материалов при взаимодействии с волокнистой массой. М., 1985. – 9 с.
15. Негматов С.С., Гулямов Г.Г., Халимжонов Т.С. Триботехнические свойства композиций на основе полипропилена при взаимодействии с хлопком-сырцом. // Сб. тр. Респ. науч. тех. сем. «КПМ на современном этапе развития Узбекистана» Т., 1997, С. 93–97.
16. Негматов С.С., Гулямов Г.Г., Нажмитдинов М.Ж., Халимжонов Т.С. Антифрикционно-износостойкая полимерная композиция. Патент РУз № 5229 Бюллетень изобр. № 3, 1998.
17. Негматов С.С., Гулямов Г.Г., Алматаев Т.А., Халимжонов Т.С. Антифрикционная полимерная композиция. Пред. патент РУз № 04396, Бюл. изобр. 2000, №4, С.78.

**Морфология и свойства полых стеклянных микросфер.
Часть 2. О взаимосвязи геометрии полых стеклянных микросфер
и их потребительских свойств.**

**Morphology and properties of hollow glass microspheres.
Part 2. On the relationship between the geometry of hollow glass microspheres
and their consumer properties.**

Л.В. ПЛЕШКОВ, А.Н. ТРОФИМОВ, А.В. БАЙКОВ, А.А. СМИРНОВ

L. V. PLESHKOV, A. N. TROFIMOV, A. V. BAYKOV, A. A. SMIRNOV

АО «НПО Стеклопластик»
NPO Stekloplastic
marinanv61@mail.ru

На примере полых стеклянных микросфер марки MS-VP-A9 гр.2 произведена оценка вариативности размеров, плотности и прочности микросфер в пределах одной единовременно наработанной партии. Исследована зависимость плотности и прочности полых стеклянных микросфер от их диаметра. Исследована кинетика разрушения полых стеклянных микросфер в процессе их нагружения гидростатическим давлением.

Ключевые слова: полые стеклянные микросферы, распределение, микрофотография, диаметр, толщина, разнотолщинность, гистограмма, плотность, прочность, удельная прочность, давление, разрушение

Using the example of hollow glass microspheres of the MS-VP-A9 gr.2 type the variability of the size, density, and strength of microspheres within a single batch was estimated. The dependence of the density and strength of hollow glass microspheres on their diameter has been studied. The kinetics of destruction of hollow glass microspheres during their loading by hydrostatic pressure is investigated.

Keywords: hollow glass microspheres, histogram, distribution, micrograph, diameter, thickness, thickness difference, density, strength, specific strength, pressure, fracture

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-33-37

Введение

Из всего многообразия физических свойств полых стеклянных микросфер (ПСМ) можно выделить две главные характеристики, на которые прежде всего ориентируются потребители, это прочность и плотность. Принято считать, что основным параметром, определяющим прочность ПСМ, является их плотность, которая, в свою очередь, определяется относительной толщиной стенки микросфер (отношением толщины к диаметру) [1–4]. Чем больше относительная толщина стенки ПСМ, тем большее гидростатическое давление или другое механическое воздействие требуется для её разрушения. Однако существует еще один фактор, который в значительной степени определяет их прочность, – это вариативность толщины стенок в пределах каждой отдельно взятой микросферы. Большая разнотолщинность стенок ПСМ приводит к тому, что их прочность оказывается существенно ниже ожидаемой [5]. Подробное рассмотрение влияния фактора разнотолщинности стенок ПСМ на их прочностные свойства – это тема следующей статьи настоящего цикла.

Уровень технических характеристик полых стеклянных микросфер в решающей степени определяется их морфологией [1, 3, 4, 6]. Учитывая сложные физико-химические процессы, происходящие во время формообразования ПСМ, их размеры (диаметр) и толщина стенок варьируются в весьма широких пределах даже в объеме одной единовременно наработанной партии и не могут быть однозначно детерминированы [6]. Поэтому эти показатели и, соответственно, основные потребительские характеристики (плотность и прочность) микросфер, определяются только законами распределения их вероятностей [4]. По этой причине компании-производители ПСМ в сопроводительной документации на свою про-

дукцию значения основных технических характеристик указывают, как правило, с некоторым допуском вокруг определенного среднего значения. Так, например, величина допуска на показатель плотности всех шестнадцати основных марок полых стеклянных микросфер от компании Trelleborg Offshore UK Ltd составляет примерно $\pm 10\%$. Примерно такую же вариативность плотности на свою продукцию заявляют все основные мировые производители ПСМ (Potters Industries LLC., 3M Company, АО «НПО Стеклопластик» и др.).

Самые большие проблемы обычно возникают при определении наиболее вариативного показателя – прочности полых стеклянных микросфер. Так, например, в пределах одной конкретной марки, даже в пределах одной единовременно наработанной партии величина отклонения показателя плотности относительно её среднего значения составляет обычно 10–20%, в то время как отклонение прочностных показателей может достигать 80% [4]. Еще больше усложняет проведение исследований то, что до сих пор не оптимизирован выбор критерия прочности полых микросфер. В настоящее время большинство мировых производителей ПСМ при определении прочностных характеристик своей продукции используют методику, основанную на определении величины гидростатического давления, при котором происходит разрушение 10% микросфер от первоначальной массы анализируемой навески. Однако потребителям ПСМ интересна также и кинетика разрушения микросфер, поскольку эта информация представляет большой практический интерес.

В настоящей статье приведены результаты очередного цикла исследований по изучению влияния морфологии полых стеклянных микросфер на их технические характеристики и предпринята

попытка разобраться в физической природе этих взаимосвязей. Исследована кинетика разрушения ПСМ и количественно оценена степень влияния геометрии полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 2 гр. на их основные потребительские свойства.

Основная часть

Исследованиями, ранее проведенными в АО «НПО Стеклопластик», было показано, что существует определенная взаимосвязь между плотностью и прочностью полых стеклянных микросфер и их размерами [4]. На рис. 1 приведены кривые весового распределения по размерам четырех марок промышленных ПСМ различной плотности от АО «НПО Стеклопластик».

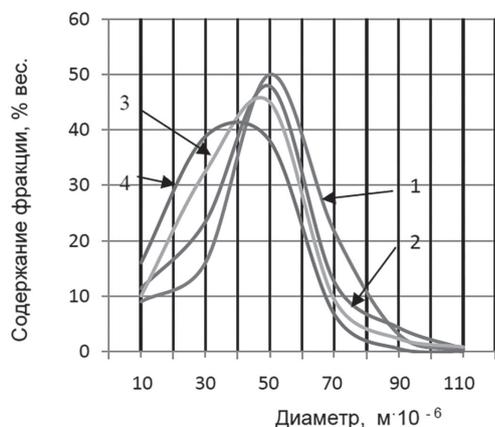


Рис. 1. Кривые распределения по диаметру полых стеклянных микросфер различной плотности от АО «НПО Стеклопластик»: 1 – МС-ВП 1Л (0,18 г/см³); 2 – МС-ВП 2Л (0,23 г/см³); 3 – МС-ВП гр.3 (0,28 г/см³); 4 – МС-ВП гр.5 (0,39 г/см³).

Как видно из приведенных данных, средний диаметр микросфер снижается по мере увеличения их плотности. В работе [4] было показано, что с увеличением средней плотности происходит также снижение значений моды и медианы кривых распределения. Так, например, расчетное значение моды на графике весового распределения (рис. 1) легких микросфер марки МС-ВП 1Л (кривая 1) равно 50 мкм, а у более тяжелых МС-ВП гр.5 (кривая 4) – 40 мкм.

Очевидно, что полые стеклянные микросферы с более высокой плотностью должны иметь и большую прочность (рис.2а). В свою очередь, чем выше прочность ПСМ, тем меньше средний диаметр микросфер этой марки (рис. 2б).

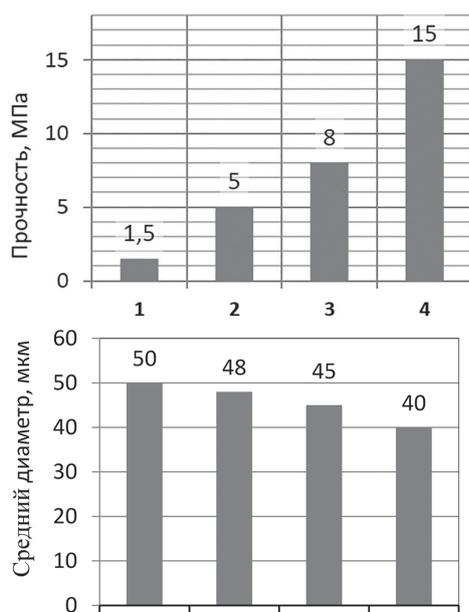


Рис. 2. Прочность (а) и диаметр (б) полых стеклянных микросфер различной плотности от АО «НПО Стеклопластик»: 1 – МС-ВП 1Л (0,18 г/см³); 2 – МС-ВП 2Л (0,23 г/см³); 3 – МС-ВП гр.3 (0,28 г/см³); 4 – МС-ВП гр.5 (0,37 г/см³).

Такая зависимость среднего диаметра ПСМ от их плотности, а следовательно, и прочности, характерна для продукции от всех ведущих мировых производителей. Так, например, средний диаметр

легких микросфер от компании 3М (США) марки K15 (плотность – 0,15 г/см³, прочность – 2,1 МПа) составляет около 70 мкм, а диаметр более тяжелых и более прочных ПСМ марки K46 (плотность – 0,46 г/см³, прочность – 42 МПа) – 40 мкм [2]. В таблице 1 представлены характеристики ПСМ группы Q-Cel Grades различной плотности от компании Potters Industries LLC.

Таблица 1. Характеристики ПСМ группы Q-Cel Grades различной плотности от компании Potters Industries LLC.

Марка ПСМ	Плотность, г/см³	Прочность, МПа	Диаметр, (не более) мкм*
6014	0,16	1,7	100
6019	0,21	3,4	80
7023S	0,26	5,2	80
6042S	0,49	13,8	60

* Компания Potters Industries LLC указывает наибольший диаметр микросфер, в котором находится 95% всего объема ПСМ данной марки. Средний диаметр микросфер обычно составляет около 50% от диаметра самых крупных ПСМ.

Таким образом, плотность промышленных ПСМ определяет не только уровень средней прочности микросфер той или иной марки, но и их средний диаметр. Естественно предположить, что подобные взаимосвязи должны наблюдаться также и в пределах одной конкретной марки полых стеклянных микросфер.

Для проведения запланированных исследований на промышленной установке АО «НПО Стеклопластик» была наработана партия полых стеклянных микросфер с характеристиками, соответствующими ПСМ марки МС-ВП А9 гр. 2. Для всех экспериментальных исследований, проведенных в рамках настоящей работы, использовались микросферы только из этой единовременно наработанной партии. На рис. 3 представлена электронная микрофотография случайной выборки этих микросфер.

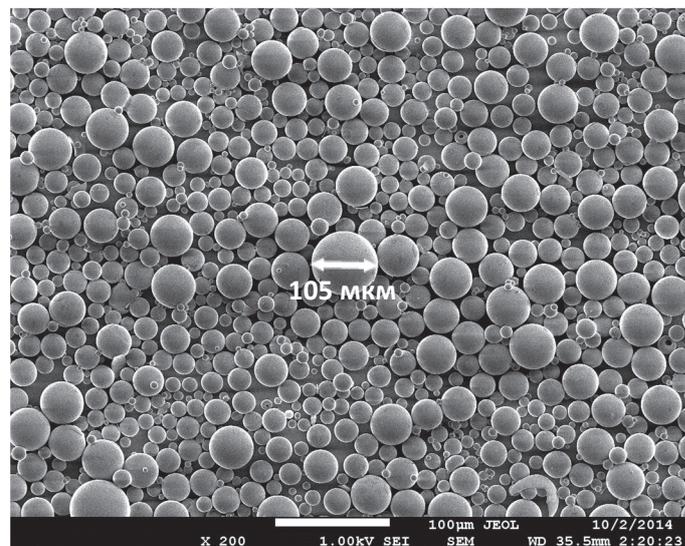


Рис. 3. Электронная микрофотография полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 гр.2.

Даже без подробного статистического анализа видно, что основную массу изготовленных ПСМ составляют микросферы диаметром 30–60 мкм. В этом размерном диапазоне находится около 60% от всей массы анализируемой выборки. Однако общий разброс диаметров исходных микросфер гораздо шире и составляет от 10 до 120 мкм. На рис. 4 приведены дифференциальные кривые распределения микросфер этой марки по их диаметру. Исследования проводились с помощью ситового (кривая 1) и лазерного (кривая 2) анализаторов размеров микрочастиц.

Подобное распределение промышленных микросфер по их размерам характерно для всех марок ПСМ от всех основных мировых производителей [8, 9]. Как видно из приведенных на рис. 4 данных, результаты определения среднего диаметра микросфер с помощью лазерного анализатора (количественное распределение) могут заметно отличаться от результатов замеров, проведенных с помощью ситового оборудования (весовое распределение). Причины этого различия были подробно рассмотрены в работе [4]. Из

приведенных на рис. 4 данных также видно, что основную массу (около 92%) анализируемых ПСМ составляют микросферы размером от 10 до 80 мкм.

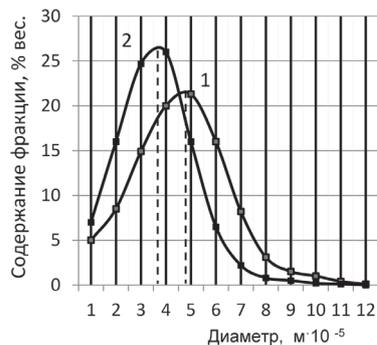


Рис. 4. Кривые распределения полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 гр.2: 1 – построенная методом ситового анализа; 2 – построенная с помощью лазерного анализатора

Неожиданным оказался относительно большой объем как в количественном (около 20%), так и в весовом (около 13%) измерении микросфер малого (менее 20 мкм) диаметра. Микроструктурный анализ показал, что эту размерную группу во многом определяют плохо сформировавшиеся микросферы, имеющие, как правило, небольшой диаметр, осколки более крупных ПСМ, разрушившихся в процессе ситования, а также различные инородные включения.

Учитывая относительно высокое содержание микросфер малого диаметра, а также других микрочастиц размером менее 20 мкм, можно предположить, что влияние этой размерной группы на плотность и прочность исходных ПСМ сравнительно велико. Для проверки этого предположения методом ситования от основной массы исходных микросфер марки МС-ВП-А9 гр.2 были отделены ПСМ и другие микрочастицы размером менее 20 мкм. На рис. 5 приведена кривая размерного распределения микросфер диаметром более 20 мкм. Для сравнения там же приведена кривая распределения исходных, не сеяных ПСМ.

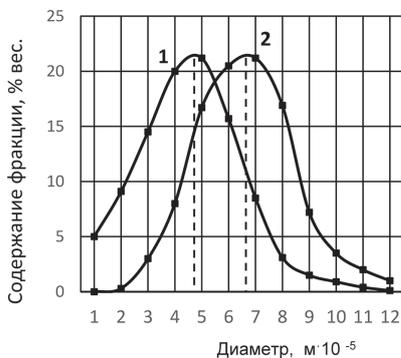


Рис. 5. Кривые весового распределения по размерам полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 гр.2: 1 – исходные микросферы; 2 – сеяные микросферы диаметром более 20 мкм.

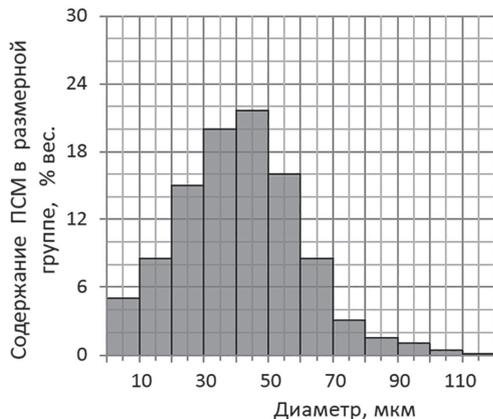


Рис. 6. Гистограмма весового распределения исходных ПСМ марки МС-ВП А9 гр. 2.

Из представленных данных видно, что в результате удаления микросфер размером менее 20 мкм произошло смещение кривой распределения в сторону больших диаметров. В то же время прочность микросфер, оставшихся после ситования, снизилась по срав-

нению с исходными ПСМ (табл. 2). Однако это снижение не привело к заметному уменьшению удельных прочностных характеристик микросфер, поскольку произошло почти пропорциональное снижение как плотности (на 7%), так и прочности микросфер (на 6%).

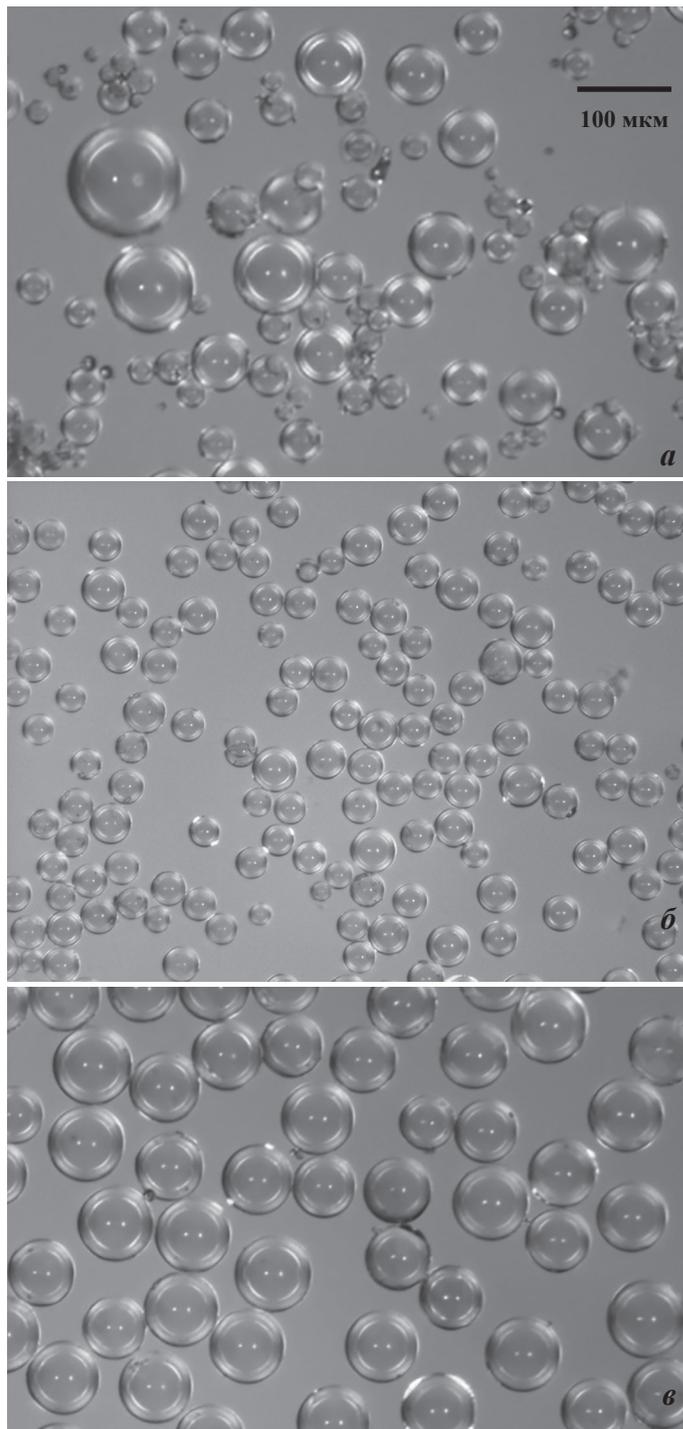


Рис. 7. Оптические микрофотографии полых стеклянных микросфер марки МС-ВП А9 гр.2: а – исходные ПСМ; б – ПСМ размером 20–40 мкм; в – ПСМ размером 60–80 мкм.

Для более детального исследования влияния морфологии полых стеклянных микросфер на их технические характеристики исходные ПСМ марки МС-ВП А9 гр.2 методом ситования разделялись на более узкие размерные группы. При помощи ситового анализатора микрочастиц HOSOKAWA e200LD исходные микросферы были разделены на двенадцать фракций (групп) с более узким (10 мкм) размерным диапазоном. На рис. 6 приведена гистограмма весового распределения этих размерных групп.

В качестве визуального примера возможностей ситового разделения на рис. 7 приведены оптические микрофотографии исходных ПСМ, а также изображения двух размерных групп этих микросфер с размахом в 20 микрон. Как видно, метод ситования позволяет достаточно точно распределять исходные полые стеклянные микросферы по размерам.

Таблица 2. Показатели плотности и прочности для ПСМ разных диаметров.

Показатели	ПСМ исходные	ПСМ более 20 мкм
Плотность, г/см ³	0,241	0,224
Прочность, МПа	6,35	6,0
Удельная прочность, см	263485	267857

Для всех размерных групп анализируемых микросфер были определены плотность и прочность. Результаты этих измерений в виде графической зависимости этих показателей от диаметра ПСМ представлены на рис. 8. Из представленных данных видно, что плотность и прочность микросфер увеличиваются по мере уменьшения среднего диаметра размерной группы. При этом скорость (градиент) изменения прочности ПСМ гораздо выше скорости изменения их плотности. Так, например, прочность микросфер диаметром около 30 мкм в 4,2 раза выше, чем прочность ПСМ этой же марки диаметром 90 мкм, в то время как плотность микросфер этих размерных групп различается только в 1,5 раза.

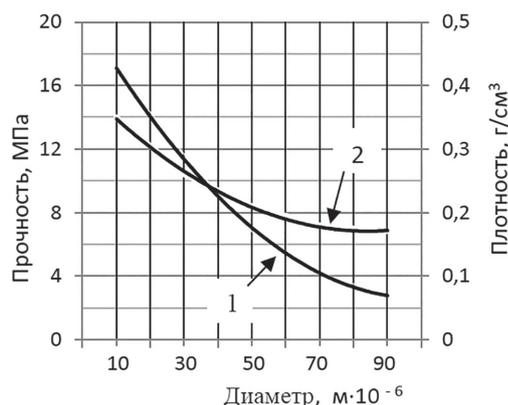


Рис. 8. Изменение прочности (кривая 1) и плотности (кривая 2) ПСМ марки МС-ВП А9 гр.2 в зависимости от их диаметра.

Для того, чтобы однозначно гарантировать потребителям достижение заявленных прочностных характеристик, фактическая прочность полых стеклянных микросфер от ведущих мировых производителей, как правило, несколько выше, указанной в технических условиях на данную марку ПСМ. Так, например, уровень прочности, заявленный в технических условиях для микросфер марки МС-ВП А9 гр. 2 от АО «НПО Стеклопластик», составляет 5 МПа, в то время как замеренная (фактическая) величина гидростатического давления, вызвавшего разрушение 10% этих микросфер составляет около 6,4 МПа (таблица 2).

На рис. 9 приведены результаты исследования кинетики разрушения микросфер в зависимости от величины действующего гидростатического давления.

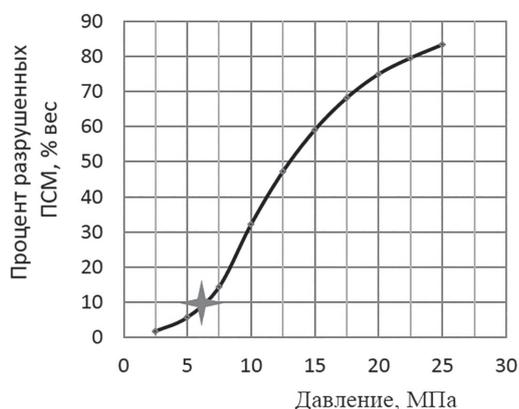


Рис. 9. Зависимость относительного весового количества разрушенных микросфер МС-ВП А9 гр.2 от величины гидростатического давления (* – значения, соответствующие заявленным техническим характеристикам исходных ПСМ).

Из представленных данных видно, что наиболее интенсивное разрушение микросфер начинается при давлении 6–7 МПа. При этом уровне нагружения оказываются разрушенными около 10–12% от общей массы анализируемых микросфер, что соответствует определенной по стандартным методикам заявленной фак-

тической прочности (6,4 МПа) исходных ПСМ этой марки. При дальнейшем росте давления интенсивность разрушения микросфер резко возрастает, и при давлении 25 МПа оказываются разрушенными более 80% ПСМ.

Если после первого стандартного испытания провести вторичное нагружение оставшихся целыми микросфер марки МС-ВП А9 гр.2, то окажется, что их прочность, определенная по общепринятой методике, составит уже около 8 МПа (рис. 9). Таким образом, нагружая микросферы гидростатическим давлением до определенного уровня и удаляя затем методом флотации осколки разрушенных ПСМ можно существенно повысить прочностные характеристики микросфер, оставшихся неразрушенными. Естественно, что при таком способе отбора значительная часть микросфер теряется. Тем не менее, этот прием многие компании-производители ПСМ используют для получения особо прочных полых стеклянных микросфер.

При создании конструкционных синтактовых композитов низкой плотности на основе ПСМ важно не только абсолютное значение прочности исходных микросфер, но и уровень их удельной прочности, характеризующейся отношением прочности ПСМ к их плотности. Поэтому при использовании описанного выше метода отбраковки ПСМ низкой прочности необходимо также контролировать и уровень относительной прочности неразрушенных микросфер. Как уже отмечалось выше (рис. 8), градиент изменения прочности ПСМ, остающихся после нагружения, гораздо выше скорости изменения их плотности. Следовательно, по мере поэтапного увеличения давления и разрушения менее прочных микросфер удельная прочность остающихся ПСМ должна увеличиваться (рис. 10).

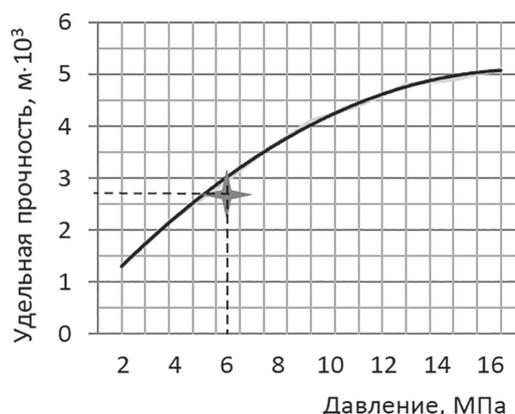


Рис. 10. Изменение удельной прочности микросфер, оставшихся неразрушенными, в зависимости от величины гидростатического давления (* – значения, соответствующие исходным микросферам).

Очевидно, что по мере роста давления начинают разрушаться наименее прочные микросферы большого диаметра, а средний диаметр ПСМ, остающихся целыми, уменьшается (рис. 11). Так, например, удельную прочность микросфер марки МС-ВП А9 гр. можно повысить в 1,8 раза, однако при этом будет потеряно (отбраковано) примерно 65% от исходной массы ПСМ (рис. 9), а средний диаметр оставшихся микросфер составит менее 20 мкм (рис. 11).

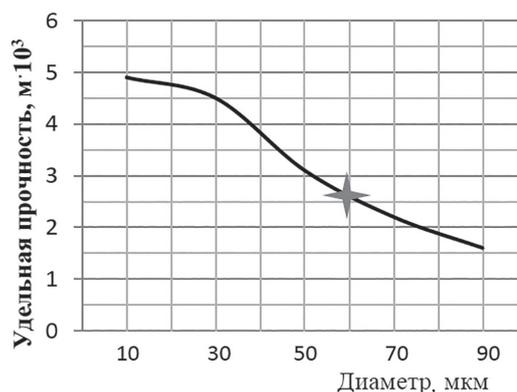


Рис. 11. Зависимость удельной прочности ПСМ в зависимости от их диаметра (* – значения, соответствующие исходным микросферам).

Заключение

Плотность и прочность промышленных полых стеклянных микросфер увеличиваются по мере уменьшения их диаметра. Поскольку скорость (градиент) изменения прочности ПСМ гораздо выше скорости изменения их плотности, удельная прочность микросфер малого диаметра выше, чем у ПСМ большого диаметра. Таким образом, удаляя методом ситования определенную часть микросфер большого диаметра, можно повышать удельную прочность оставшихся ПСМ.

Нагружая микросферы гидростатическим давлением до определенного уровня и удаляя затем методом флотации осколки разрушенных ПСМ, можно существенно повысить как абсолютные, так и удельные прочностные характеристики оставшихся неразрушенными микросфер. Однако, учитывая трудоемкость этой операции и большие потери ПСМ, стоимость, отобранных таким образом высокопрочных микросфер, становится весьма высокой. Однако при изготовлении особо ответственных изделий эта процедура может быть вполне оправданной.

Литература

1. M. Porfiri, N. Gupta. Effect of volume fraction and wall thickness on the elastic properties of hollow particle filled composites. Composites. Part 2, September. 2008, p. 169.
2. ZhuoChen, Shixiong Huang, Bingyan Jiang/ Syntactic foam prepared with glass hollow spheres of designed size and wall thickness ratio. Advanced Materials Research Vols. 1061–1062. 2015 pp. 129–132.
3. N. Gupta, E. Woldesenbet. Microballoon wall thickness effects on properties of syntactic forms. Cellulose Plastics, 6, 2004 pp. 461–480.
4. Трофимов А.Н., Плешков Л.В., Байков А.В., Стогова И.В. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Пластические массы, 2020, №11–12, с. 15–19.
5. Байков А.В., Корохин Р.А., Солодилов В.И., Горенберг А.Я., Иванова-Мумжиева В.Г., Зверева У.Г., Куперман А.М. Влияние фракционирования стеклянных микросфер на упруго-прочностные свойства синтактиков. Композиты и наноструктуры. Т. 9, №1, 2017.
6. Асланова М.С., Стеценко В.Я., Шустров А.Ф. Полые неорганические сферы. Химическая промышленность за рубежом, №9, 1981, НИИТЭХИМ с. 33–50.
7. Будов В.В., Стеценко В.Я. Выбор состава стекла для получения полых микросфер. Стекло и керамика. №8, 1988, «Стройиздат» с.15–16.
8. Ruoxuan Huang, Peifeng Li. Elastic behavior and failure mechanism in epoxy syntactic forms: The effect of glass microballoon volume fractions. Composites Part B 78, 2015, p. 403.
9. H.S. Kim, P. Plubrai. Manufacturing and failure mechanisms of syntactic form under compression. Composites: Part A 35, 2004, p. 1010.

Сравнительный анализ сорбционно-активных наполнителей и способов их введения в полимерную матрицу в процессе формирования волокнистых композиционных материалов растворным аэродинамическим способом

Comparative analysis of sorption-active fillers and methods of their introduction into a polymer matrix in the process of spinning fibrous composite materials by a solution aerodynamic method

А.В. ГЕНИС, А.В. КУЗНЕЦОВ, Ю.П. НЕКРАСОВ

A.V. GENIS, A.V. KUZNETSOV, YU.P. NEKRASOV

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт синтетического волокна с экспериментальным заводом» (АО «ВНИИСВ»), г. Тверь

Joint-Stock Company «Research Institute of Synthetic Fiber with the Pilot Plant» (JSC "VNIISV"), Tver, the Russian Federation
pro@vniisv.ru

Проведён сравнительный анализ эффективности работы наиболее распространенных типов адсорбентов различной природы в испытательной среде с высокой влажностью для получения наполненных волокнистых сорбционно-активных материалов методом растворного аэродинамического формирования.

Изучено влияние способов формирования, состава и структуры получаемых сорбционно-активных наполненных волокнистых материалов, природы полимерной матрицы, а также типа органических тест-веществ на защитные свойства материалов.

Ключевые слова: аэродинамическое формирование, наполненный полимер, композиционный материал, сорбция, активированный уголь

A comparative analysis of the efficiency of the most common types of adsorbents of various natures in a test environment with high humidity for obtaining filled fibrous sorption-active materials by the method of solution aerodynamic spinning is carried out.

The influence of the spinning methods, the composition and structure of the obtained sorption-active filled fibrous materials, the nature of the polymer matrix, and the type of organic test substances on the protective properties of materials has been studied.

Keywords: aerodynamic spinning, filled polymer, composite material, sorption, activated carbon

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-38-43

Производство волокнистых нетканых материалов (НМ) бурно развивается во всем мире. Основными предпосылками интенсивного роста выпуска НМ являются: прогрессивность технологии, обеспечивающей возможность комплексной механизации и автоматизации производственных процессов; сокращение трудовых и капитальных затрат; возможность переработки всех видов волокон. По своим свойствам НМ успешно конкурируют с тканями и заменяют их, а по некоторым свойствам превосходят традиционные текстильные материалы.

Одновременно с получением массовых видов НМ отмечается явная тенденция, характеризующаяся постоянным освоением новых областей применения высокотехнологичных НМ и появлением инновационных способов их изготовления. Возможности создания композиционных волокнистых материалов, обладающих специальными свойствами, новыми структурами и способами производства, весьма значительны [1].

Особое место среди всех способов получения НМ занимает процесс аэродинамического (фильерного) формирования из растворов полимеров. В сравнении с классическими многоступенчатыми способами получения волокнистых материалов данная технология позволяет в одну стадию получать готовый нетканый холст, минуя стадии текстильной переработки [2].

Технология растворного аэродинамического формирования дает возможность осуществлять композитную модификацию волокнистого материала двумя способами. В первом случае активный наполнитель вводится непосредственно в прядильный раствор синтетического полимера в форме порошка, после чего полученная

суспензия формируется с получением нетканого холста, в котором наполнитель находится внутри элементарных волокон [3]. Во втором случае наполнитель в форме гранул вводится в полимерную матрицу непосредственно в процессе формирования. При этом способе формирования частицы наполнителя располагаются в межволоконном пространстве и прочно удерживаются внутри нетканого холста (Рис. 1).



Рис. 1. Микрофотографии наполненных волокнистых материалов (увеличение $\times 40$), полученных аэродинамическим способом формирования из раствора полиуретана (ПУ) в диметилформамиде (ДМФ): а – наполнитель (мелкодисперсный активированный уголь 208СР) находится внутри волокон; б – наполнитель (гранулированный активированный уголь «Каусорб») находится в межволоконном пространстве.

Активные наполнители, обладающие высокими сорбционными характеристиками (активированные угли, цеолиты, силикагели, активные оксиды алюминия и т.д.), введенные в полимерную матрицу, позволяют придать волокнистым материалам уникальные

Таблица 1. Свойства наиболее эффективных углеродных и неорганических адсорбентов различных марок.

Тип сорбента	Марка сорбента	Тип сырья	S_n , м ² /г	$V_{ми}$, см ³ /г	I , мг/г
Активированные угли	БАУ-МФ	Древесный уголь	600–900	0,23–0,26	830
	АГ-5	Каменный уголь	800–1000	0,24–0,34	915
	«Каусорб»	Скорлупа кокосового ореха	1200–1500	0,38–0,43	1150
	208СР			0,45–0,50	1288
	СКТ-6	Торф	1150–1350	0,57–0,60	1380
Цеолит	NaX	Синтетический алюмосиликат	900–1030	0,35–0,36	–
Силикагель	КСМГ	Гель кремниевой кислоты	600–750	0,25–0,38	–
Активный оксид алюминия	АОА-1	Оксид алюминия	180–380	–	–

эксплуатационные свойства и в значительной степени расширить область их применения. Полученные материалы будут обладать высокими сорбционными, фильтрующими, гигиеническими и физико-механическими свойствами и могут быть применены в изделиях медицинского назначения, средствах индивидуальной защиты (СИЗ) органов дыхания (СИЗОД) и кожи (СИЗК), системах воздухоочистки, химической промышленности, для защиты от веществ класса А (паров органических веществ).

В качестве наполнителей для получения сорбционно-активных волокнистых материалов потенциально возможно применение большого количества сорбентов различной природы. Для производства высокоэффективных СИЗ требуются волокнистые материалы, наполненные адсорбентами, которые удовлетворяют следующим требованиям:

- высокая удельная площадь поверхности;
- высокая скорость адсорбции;
- химическая инертность по отношению к разделяемым компонентам;
- минимальное взаимодействие сорбента с растворителем;
- устойчивое формование прядильной композиции.

Основной задачей исследований являлось проведение сравнительного анализа наиболее эффективных углеродных и неорганических адсорбентов с целью их применения в качестве наполнителей в процессе формования волокнистых материалов растворным аэродинамическим способом, а также изучение влияния способа введения порошковых и гранулированных наполнителей в полимерную матрицу на защитные свойства получаемых материалов.

Поглотительная способность сорбционно-активного наполнителя зависит, прежде всего, от удельной площади его поверхности, а также пористой структуры, то есть от соотношения объемов макро-, мезо- и микропор. Основную роль в процессе адсорбции играют микропоры, радиус которых составляет от 1,5 до 2,0 нм, при этом мезо- и макропоры выполняют роль транспортных каналов, их размеры находятся в диапазоне от 2,0 нм до 0,2 мкм [4].

В таблице 1 перечислены наиболее эффективные углеродные и неорганические адсорбенты различных типов и марок с высоко-развитой внутренней поверхностью, а также приведены свойства их пористой структуры.

На основании анализа справочных данных, активированные угли, получаемые из торфа, кокосовой скорлупы и каменного угля, по сравнению с другими сорбционно-активными пористыми материалами обладают наибольшей удельной площадью поверхности пор (S_n), объемом микропор ($V_{ми}$) и йодным числом (I), характеризующим общую пористость адсорбента, а следовательно, должны обладать высокими сорбционными свойствами [5].

Для оценки фактической эффективности углеродных и неорганических адсорбентов различных марок нами применялся весовой метод определения предельной (равновесной) статической сорбционной ёмкости материалов в заданных условиях по циклогексану (ЦГ), который широко используется для контроля качества адсорбентов [6].

Сорбционная ёмкость (A_0) адсорбента или волокнистого материала по ЦГ – это масса паров ЦГ, поглощенных углём (или материалом) при равновесной концентрации ЦГ $P/P_S = 0,95$, температуре окружающей среды 20–25°C и атмосферном давлении.

Сущность метода состоит в насыщении тест-веществом (адсорбтивом), залитым в эксикатор, навески сорбционно-активного наполнителя или волокнистого материала, помещенного в бюкс. Заданная концентрация тест-вещества в объеме эксикатора обеспечивается насыщенным паром [7]. Образцы адсорбентов предварительно измельчались до порошкообразного состояния на ультра-

центрической мельнице ZM 200 с двухшаговой системой ротор-сито.

Основная область применения сорбционно-активных материалов – это СИЗ и системы воздухоочистки, следовательно, изделия из исследуемых волокнистых материалов будут работать в среде с повышенной влажностью, которая может значительно повлиять на их защитные свойства.

Для определения степени влияния поглощенной исследуемыми образцами влаги на адсорбцию паров ЦГ предельная сорбционная ёмкость (A_0) измерялась у образцов, высушенных до постоянного веса ($W = 0\%$), и у образцов, предварительно увлажнённых ($W = 70\%$). Также для всех адсорбентов определялась величина влагоёмкости (W_m), то есть отношение массы воды, поглощённой образцом адсорбента при полном насыщении, к массе сухого образца.

Из результатов проведенных нами испытаний видно (таблица 2), что все адсорбенты обладают значительной влагоёмкостью, в особенности микропористые активированные угли «Каусорб», 208СР, СКТ-6 и силикагель КСМГ. Важно отметить, что влагоёмкость адсорбентов оказывает значительное влияние на их сорбционные свойства.

Исследования показали, что наиболее эффективными адсорбентами являются торфяной активированный уголь СКТ-6 и кокосовые угли «Каусорб» и 208СР, обладающие наибольшей сорбционной площадью поверхности (S_n) и объемом микропор ($V_{ми}$) (таблица 1), а также активированный уголь АГ-5.

Предельная сорбционная ёмкость по ЦГ увлажнённых образцов адсорбентов значительно снизилась по сравнению с высушенными образцами, но в различной степени для углеродных и неорганических образцов адсорбентов.

Из таблицы 2 следует, что сорбционная ёмкость кокосовых углей «Каусорб» и 208СР уменьшилась приблизительно на 40%, активированных углей БАУ-МФ и СКТ-6 – на 30%. Сорбционная способность неорганических адсорбентов (NaX, КСМГ, АОА-1) по ЦГ уменьшилась в 3–4 раза, из чего можно сделать вывод, что вышеперечисленные неорганические адсорбенты практически полностью теряют свою сорбционную эффективность по отношению к ЦГ во влажной среде.

Таблица 2. Влияние влажности (W) паровоздушной смеси на сорбционную ёмкость различных марок адсорбентов (A_0) и динамическую сорбционную активность наполненных ими волокнистых материалов (A_d) по ЦГ.

№ п/п	Марка адсорбента	W_m , %	A_0 , мг/г		A_d^* , мг/г	
			$W = 0\%$	$W = 70\%$	$W = 0\%$	$W = 70\%$
1	БАУ-МФ	21,3	200,6	145,2	69,3	27,8
2	АГ-5	22,5	346,8	339,8	41,5	24,4
4	«Каусорб»	35,9	309,8	183,3	128,8	38,1
3	208СР	42,4	387,9	243,7	155,2	43,0
5	СКТ-6	41,1	489,2	376,1	171,6	52,2
6	NaX	22,4	147,3	29,6	58,2	5,6
7	КСМГ	72,2	261,3	14,0	71,0	3,0
8	АОА-1	31,1	184,7	54,4	50,1	4,9

* Величину A_d определяют по уравнению (1).

Значительная разница в сорбционной емкости паров ЦГ между углеродными и неорганическими адсорбентами во влажном состоянии объясняется тем, что активные угли относятся к гидрофобным соединениям, поэтому они будут адсорбировать прежде всего гидрофобные вещества, к числу которых относится большинство органических веществ. В данном случае имеет место конкурентная адсорбция паров ЦГ и воды, в результате которой значительная

часть поглощенной воды замещается неполярными молекулами ЦГ, что позволяет сохранять относительно высокую сорбционную активность активированных углей во влажном состоянии.

Процессы воздухоочистки могут осуществляться не только в статических, но и в динамических условиях работы, например процесс адсорбции газов и паров в пылегазозащитных респираторах и противогазах.

Динамика адсорбционных процессов рассматривает пространственно-временные распределения компонентов между фазами системы (одна из которых – твердая), возникающие при перемещении этих фаз относительно друг друга [7]. На динамику адсорбции в первую очередь влияет скорость адсорбции, определяемая тангенсом угла наклона касательной к интегральной кинетической кривой адсорбции к оси абсцисс (рис. 2), а также значение относительной влажности парогазовой смеси.

Из кинетических кривых адсорбции паров ЦГ видно, что скорость адсорбции растёт с увеличением площади поверхности и объёма микропор у образцов активированных углей (таблица 1). Скорость адсорбции паров воды значительно меньше, чем скорость адсорбции ЦГ (рис. 2), однако при высоком проценте влажности её влияние на динамику адсорбции тест-вещества может быть значительным.

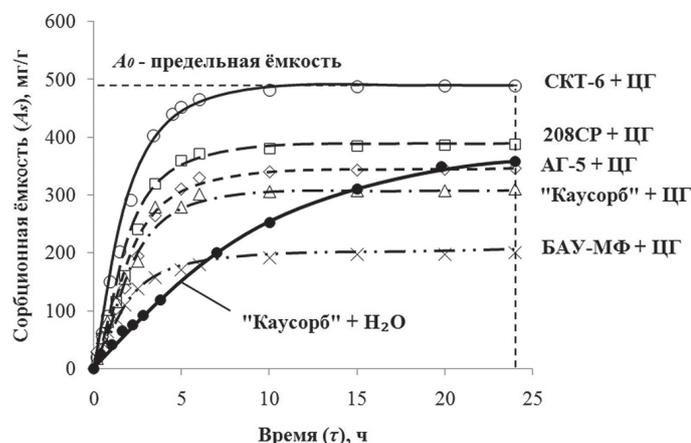


Рис. 2. Интегральные кинетические кривые адсорбции паров циклогексана (ЦГ) и воды различными марками активированных углей (концентрация тест-вещества $P/P_s = 0,95$).

Для оценки эффективности исследуемых адсорбентов в качестве сорбционно-активных наполнителей методом растворного аэродинамического формования были сформованы образцы нетканых волокистых материалов из сополимера полиакрилонитрила и метилакрилата (СПАН). Адсорбенты в форме порошка вводились в раствор СПАН в ДМФ, после чего полученная прядильная композиция (суспензия) формовалась на лабораторной установке [3].

Эффективность полученных образцов волокистых материалов в динамических условиях оценивалась по величине динамической сорбционной активности по ЦГ, которая определялась на специально созданном стенде. Разработка стенда проводилась с учетом уже известных установок для определения времени защитного действия (ВЗД) активных углей и противогазных коробок [8, 9].

Принцип работы стенда заключается в пропускании через испытуемый образец волокистого наполненного материала паро-

воздушной смеси с заданной относительной влажностью, концентрацией тест-вещества и его расходом. Момент превышения тест-веществом предельно допустимой концентрации (ПДК) за пробой (проскок) регистрируется с помощью газоанализатора. Время защитного действия (ВЗД) волокистого материала (или время проскока) фиксируется по показаниям секундомера, считая от момента пуска паровоздушной смеси через испытуемый материал до начала показаний газового анализатора, превышающих ПДК.

Динамическая сорбционная активность A_d , мг/г, защитного материала рассчитывалась по формуле [3]:

$$A_d = \frac{m}{M} = \frac{\tau_{пр} q C_0}{T_x S}, \tag{1}$$

где m – масса адсорбата, мг;

M – масса образца волокистого материала, г;

$\tau_{пр}$ (или ВЗД) – время, при котором концентрация адсорбтива достигает значения ПДК (для циклогексана $ПДК_{р.з.} = 80$ мг/м³), мин;

q – расход паровоздушной смеси, м³/мин;

C_0 – концентрация адсорбтива в паровоздушной смеси, мг/м³;

T_x – поверхностная плотность волокистого материала, г/м²;

S – площадь образца волокистого материала, м².

Результаты испытаний образцов углеродных и неорганических адсорбентов в статических условиях по ЦГ согласуются с результатами испытаний образцов волокистых материалов, наполненных данными адсорбентами, в динамических условиях, за исключением активированного угля АГ-5 (таблица 2).

Активированные угли при высокой влажности паровоздушной смеси в значительной степени сохраняют сорбционную активность в динамических условиях, а цеолит, силикагель и активный оксид алюминия, характеризующиеся значительной сорбционной способностью по отношению к парам воды, в условиях высокой влажности практически полностью теряют сорбционную способность по отношению парам ЦГ.

Любопытен тот факт, что активированный уголь АГ-5 при давлении паров ЦГ, близком к насыщенному, обладает очень высокой сорбционной ёмкостью, однако динамическая сорбционная активность волокистого материала, наполненного активированным углем АГ-5, является самой низкой из всех рассмотренных образцов углей (таблица 2).

Кроме того, анализируя данные по десорбции ЦГ для различных марок активированных углей, можно отметить, что остаточная величина сорбции (A_k), характеризующая так называемую удерживающую способность адсорбента и зависящая от структуры его пор [10], для всех образцов активированных углей составляет 20–25% от их статической сорбционной ёмкости (A_0). Исключение представляет уголь марки АГ-5, у которого величина остаточной сорбции (A_k) значительно меньше, чем у СКТ-6 или 208СР, и сопоставима с углем БАУ-МФ (рис. 3). Особенность поведения угля АГ-5 объясняется его мезопористой структурой.

Высокую сорбционную ёмкость активированного угля АГ-5 при давлении паров ЦГ, близком к насыщенному, можно объяснить тем, что взаимодействие тест-вещества с адсорбентом осложняется процессом капиллярной конденсации, характерным для мезопористых сорбентов, к которым относится уголь АГ-5.

При малых концентрациях ЦГ в газовой смеси (до 5 ПДК) процесс капиллярной конденсации не протекает, а волокистый

Таблица 3. Время защитного действия (ВЗД) образцов сорбционно-активных волокистых материалов различного состава и структуры.

Образец	Состав материала, % масс.	Поверхностная плотность (T_x), г/м ²	Размер частиц (D), мкм	Площадь поверхности частиц (S_v), м ² /г	Тест-вещество	ВЗД, мин
<i>Наполнитель находится внутри волокон</i>						
1	СПАН – 50, 208СР – 50	298,0	менее 100	2,69	ЦГ	29,2
2	СПАН – 50, СКТ-6 – 50	280,1	менее 100	2,55	ЦГ	41,2
3	СПАН – 50, «Каусорб» – 50	247,3	менее 100	2,37	ЦГ	27,6
4	СПАН – 50, 208СР – 50	298,0	менее 100	2,69	Бензол	18,6
5	ПУ – 50, 208СР – 50	240,5	менее 100	2,69	ЦГ	1,1
<i>Наполнитель находится в межволоконном пространстве</i>						
6	ПУ – 30, «Каусорб» – 70	389,8	200 – 400	0,58	ЦГ	31,6
7	ПУ – 30, «Каусорб» – 70	383,1	200 – 600	0,13	ЦГ	25,0
8	ПУ – 30, «Каусорб» – 70	391,0	400 – 600	0,03	ЦГ	15,6

материал, наполненный углем АГ-5, демонстрирует самую низкую из рассмотренных активированных углей сорбционную активность в динамических условиях испытания.

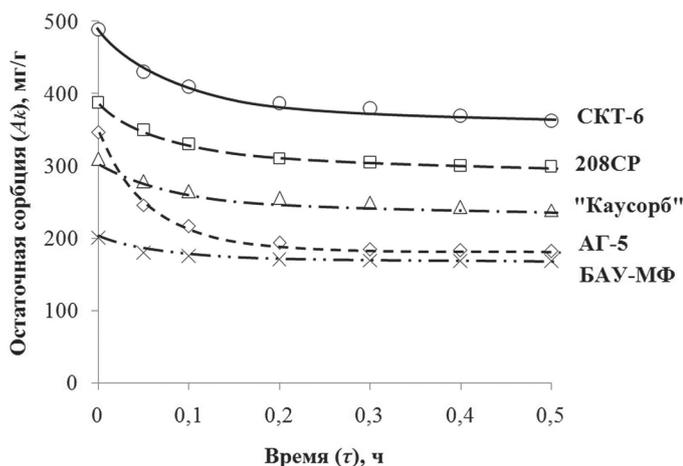


Рис. 3. Интегральные кинетические кривые десорбции ЦГ из активированных углей различных марок после их насыщения.

Таким образом, можно сделать вывод, что наиболее эффективными сорбционно-активными наполнителями для поглощения газов и паров класса А будут активированные угли марок СКТ-6, 208СР, «Каусорб».

Данные марки активированных углей обладают высокой сорбционной ёмкостью и динамической сорбционной активностью, что позволяет им сохранять достаточную эффективность даже при высокой относительной влажности воздуха, в отличие от рассмотренных неорганических сорбентов.

Как было отмечено ранее, технология растворного аэродинамического формования позволяет вводить сорбционно-активный наполнитель в прядильный раствор синтетического полимера в форме порошка (размер частиц не более 100 мкм), при этом наполнитель будет находиться внутри волокон нетканого холста, либо вводить наполнитель в виде гранул в процессе формования (размер частиц от 200 до 600 мкм), при этом наполнитель будет находиться в межволоконном пространстве.

Для сравнительной оценки эффективности каждого из представленных способов введения наполнителя, а также для исследования влияния структуры полученных волокнистых материалов на защитные свойства была получена серия образцов нетканых наполненных материалов различного состава и структуры. В качестве сорбционно-активных наполнителей применялись отобранные наиболее эффективные марки активированных углей, таких как СКТ-6, 208СР, «Каусорб».

Защитные свойства полученных образцов оценивались по величине времени защитного действия (ВЗД). Методика определения ВЗД наполненных волокнистых материалов аналогична методу испытания образцов для определения динамической сорбционной активности. Условия испытания согласуются с ГОСТ Р 22.9.14-2014, в соответствии с требованиями которого ВЗД волокнистого материала по ЦГ при 70%-ной относительной влажности паровоздушной смеси не должно быть меньше 20 минут [9].

Как видно из таблицы 3, ВЗД полученных образцов меняется в широком диапазоне в зависимости от дисперсности наполнителя, способа наполнения, состава материала и используемого тест-вещества.

Для образцов 1–3, наполненных углями в форме порошка, ВЗД согласуется с результатами испытаний активированных углей различных марок в статических и динамических условиях. Наилучшие защитные свойства у образца с углём СКТ-6, у кокосовых активированных углей «Каусорб» и 208СР приблизительно равные показатели.

Чтобы оценить влияние дисперсности сорбционно-активных наполнителей на ВЗД, вводимых в волокнистый материал, определялся дисперсный состав образцов активированных углей для вычисления их удельной поверхности по следующей формуле [11]:

$$S_y = \frac{K}{\rho} \cdot \left(\sum \frac{dW}{\bar{X}_m} \right), \quad (2)$$

где S_y – внешняя удельная площадь поверхности частиц активированного угля, м²/г;

K – коэффициент пропорциональности, учитывающий форму частиц (для сфер $K = 6$, для призматических частиц $K = 12$, для пластин и чешуек $K = 18-30$);

dW – массовая доля фракции активированного угля;

\bar{X}_m – среднее значение размера частиц активированного угля соответствующей фракции, мкм;

ρ – насыпная плотность активированного угля, г/см³.

Параметры dW и \bar{X}_m для порошковых углей определялись методом лазерной дифракции на анализаторе «Микросайзер 201А», а для гранулированных углей – методом ситового анализа на вибрационном сите Fritsch Analysette. Результаты расчётов площади удельной поверхности для частиц активированного угля различной дисперсности представлены в таблице 3.

Общеизвестно, что увеличение внешней площади поверхности адсорбента (S_y), то есть площади поверхности частиц угля, за счёт снижения размеров частиц (D) путём их измельчения практически не меняет предельную ёмкость адсорбента (A_0), так как внешняя поверхность гранулированного адсорбента или тем более порошка (S_y) на два или три порядка меньше внутренней поверхности адсорбента, образуемой макро-, мезо- и микропорами (таблицы 1 и 3).

Однако дисперсность адсорбента в значительной степени оказывает влияние на кинетику адсорбции за счёт увеличения поверхности, доступной для адсорбтива, позволяя тем самым повысить ВЗД адсорбента в разы [12].

Для образцов 6–8 (таблица 3), наполненных гранулированным активированным углём «Каусорб» различной дисперсности (D), площадь внешней удельной поверхности частиц (S_y) коррелирует с ВЗД. Чем больше S_y – тем выше ВЗД.

Ожидаемо у образца 3, наполненного порошкообразным активированным углём «Каусорб» и имеющего на порядок большее значение S_y по сравнению с гранулированными углями, ВЗД должно быть в разы выше, чем у образцов 6–8. Однако значительной разницы между данными образцами не наблюдается вследствие различных механизмов адсорбции.

ВЗД волокнистых материалов, наполненных порошкообразными активированными углями, на 30–40% больше (рис. 4, кривая 2), чем у материалов, наполненных гранулированными углями, причём эта разница может быть минимизирована за счёт повышения поверхностной плотности холста (T_x) (примерно в 1,3–1,5 раза), либо за счёт увеличения массовой доли наполнителя (рис. 4, кривая 1 и 3).

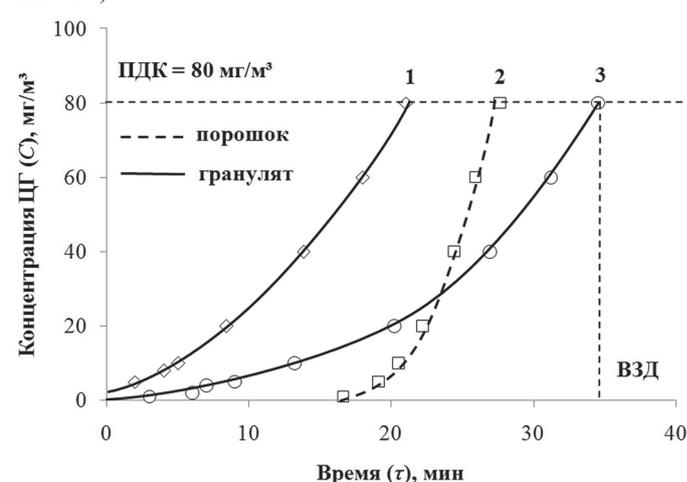


Рис. 4. Графики изменения концентрации ЦГ от момента проскока до ПДК для образцов нетканых материалов из СПАН, наполненных активированным углём «Каусорб»: 1 – гранулированный уголь ($D = 200-400$ мкм, $T_x = 273,9$ г/м²); 2 – порошковый уголь ($D < 100$ мкм, $T_x = 247,3$ г/м²); 3 – гранулированный уголь ($D = 200-400$ мкм, $T_x = 398,2$ г/м²).

Основное отличие между волокнистыми материалами с наполнителями различной дисперсности в том, что мелкодисперсный (порошковый) активированный уголь после формования оказывается внутри полимерной матрицы, то есть поверхность частиц наполнителя окружена (экранирована) полимером (рис. 1а). По этой причине лимитирующей стадией, определяющей скорость

Таблица 4. Сорбционная ёмкость по парам неполярных растворителей (A_0) и остаточная величина сорбции (A_k) волокнистых наполненных материалов различного состава.

№ п/п	Состав материала, % масс.	Циклогексан		Бензол		Четырёххлористый углерод	
		A_0 , мг/г	A_k , мг/г	A_0 , мг/г	A_k , мг/г	A_0 , мг/г	A_k , мг/г
<i>Волокнистый материал без наполнителя</i>							
1	СПАН – 100	36,3	18,2	53,6	17,9	111,2	5,2
2	ПУ – 100	30,9	10,3	419,4	10,8	367,3	10,2
<i>Наполнитель находится внутри волокон</i>							
3	СПАН – 50, 208СР – 50	302,3	104,7	255,6	111,1	593,4	197,8
4	ПУ – 50, 208СР – 50	123,6	101,1	260,9	118,6	438,8	193,9
<i>Наполнитель находится в межволоконном пространстве</i>							
5	СПАН – 30, «Каусорб» – 70	187,1	148,4	240,0	166,7	422,1	305,2
6	ПУ – 30, «Каусорб» – 70	189,3	147,9	354,3	186,3	494,2	314,0

адсорбции, а значит и ВЗД, будет процесс диффузии через полимер паров ЦГ с последующей их адсорбцией наполнителем. Частицы крупнодисперсного наполнителя находятся в межволоконном пространстве нетканого холста, а поверхность частиц оказывается практически полностью свободна от полимера (рис. 1б).

Согласно современным представлениям, проницаемость полимера включает сорбцию газа или пара (объёмное растворение его в полимере) и диффузию газа или пара через полимер. Если полимер обладает высокой сорбционной способностью по отношению к диффундирующему веществу, то последнее может накапливаться в полимере (в данном случае в волокне). Такая проницаемость носит селективный характер и особенно характерна для полимеров, взаимодействующих с парами органических веществ [13].

Как было установлено в предыдущей работе [3], помимо проницаемости полимерной матрицы волокнистого наполненного материала значительное влияние на скорость адсорбции будет оказывать толщина полимерного слоя, иными словами – диаметр элементарных волокон нетканого холста. Чем меньше диаметр волокон, тем выше динамическая сорбционная активность и ВЗД наполненного материала.

Проницаемость зависит от структурных особенностей полимера, то есть от гибкости цепи, фазового и физического состояния полимеров, плотности упаковки макромолекул. Наибольшей проницаемостью обладают аморфные полимеры с очень гибкими цепями, находящимися в высокоэластическом состоянии. Кристаллические полимеры обладают значительно меньшей газопроницаемостью. Очень малой проницаемостью обладают высокомолекулярные стеклообразные полимеры с жесткими цепями. По мере уменьшения гибкости цепи проницаемость закономерно уменьшается [14].

Кроме того, механизм проницаемости сорбционно-активных волокнистых материалов усложняется наличием пор и мелкодисперсного наполнителя. В зависимости от объёмного содержания, полноты смачивания полимером поверхности частиц, а также от их формы, размера и расположения, наполнитель может либо увеличивать проницаемость волокнистого материала, либо её снижать.

На основании общепринятых представлений о механизмах проницаемости полимеров можно предположить, что ВЗД наполненных волокнистых материалов будет зависеть от химического состава и структуры полимера, природы органических тест-веществ, дисперсности и способа введения сорбционно-активного наполнителя.

В таблице 4 представлены результаты испытаний образцов волокнистых материалов различного состава по показателю предельной сорбционной ёмкости (A_0) с органическими неполярными растворителями, наиболее часто применяемыми в качестве тест-веществ для изучения сорбционных свойств активированных углей и защитных материалов.

Образцы нетканых материалов формовались из растворов волокнообразующих полимеров двух видов – сополимер полиакрилонитрила и метилакрилата (СПАН) и сложноэфирный полиуретан (ПУ). По своей структуре СПАН представляет собой аморфный жёсткоцепный стеклообразный полимер, а ПУ обладает высокоэластическими свойствами, относящими его к эластомерам.

Волокнистые материалы, сформованные из СПАН и ПУ без введения наполнителя, имеют различную сорбционную ёмкость (A_0) в зависимости от типа применяемого в качестве тест-вещества органического растворителя.

Из-за наличия сильно полярных нитрильных групп СПАН относится к жёсткоцепным полимерам, вследствие чего волокнистый материал, сформованный из этого полимера, ожидаемо обладает низкой сорбционной ёмкостью (A_0), то есть проницаемостью относительно всех трёх растворителей (таблица 4, п. 1), несмотря на высокую пористость волокон.

Материал из ПУ обладает высокой проницаемостью по бензолу и четырёххлористому углероду, за исключением ЦГ, что объясняется высокой гибкостью полимерных цепей ПУ и согласуется с теоретическими представлениями о механизмах проницаемости полимеров (таблица 4, п. 2).

Низкую сорбционную ёмкость волокнистых материалов из ПУ по ЦГ можно объяснить тем, что в отличие от материалов из СПАН они представляют собой плотный резиноподобный материал, волокна которого совсем не обладают пористостью, что в значительной степени снижает проницаемость полимера.

Таким образом, можно утверждать, что величина сорбции паров органических веществ полимером носит селективный характер и в сумме будет зависеть от его состава, структуры, а также свойств сорбтива (молекулярная масса, полярность, растворимость в воде).

Остаточная величина сорбции (A_k) для образцов волокнистых материалов из СПАН и ПУ без наполнителей (таблица 4 п. 1 и 2) имеет очень низкие значения, что говорит о малой удерживающей способности СПАН и ПУ по отношению к рассмотренным органическим растворителям. Сразу после испытания происходит активное выделение паров растворителя из волокнистого материала до практически его полного испарения, что объясняется низким сродством СПАН и ПУ к рассмотренным растворителям.

Как видно из таблицы 4 (п. 3 и 4), наличие порошкового активированного угля в полимерной матрице (внутри волокон) значительно повышает величину проницаемости материала (A_0). В соответствии с общими представлениями о механизмах проницаемости наполненных полимерных материалов, её увеличение наблюдается в случае, если наполнитель плохо смачивается полимером и не взаимодействует с ним, что приводит к образованию неплотной упаковки частиц наполнителя и появлению более развитой внутренней поверхности полимера. В этом случае уже не гибкость полимерных цепей, а именно неплотность упаковки определяет проницаемость, а следовательно, и сорбционную активность наполненных волокнистых материалов.

Статическая сорбционная ёмкость (A_0) кокосовых активированных углей 208СР и «Каусорб» увеличивается в ряду циклогексан – бензол – четырёххлористый углерод. Как следует из таблицы 4 (п. 3 и 4), величина остаточной сорбции (A_k) для образцов волокнистых материалов, в которых наполнитель (порошковый уголь 208СР) находится внутри полимерной матрицы, меняется в соответствии с этим рядом и практически не зависит от типа полимера, поэтому можно предположить, что величина A_k характеризует удерживающую способность преимущественно сорбционно-активного наполнителя.

Сравнивая значения A_0 и A_k для образцов волокнистых наполненных материалов, можно ориентировочно оценить, какое количество паров растворителя было поглощено полимером, а какое адсорбировано непосредственно активированным углём. Поглотительная способность полимера, то есть количество паров растворителя, сорбированного полимером, очень сильно влияет на динамику адсорбции наполнителем паров и ВЗД волокнистого материала.

Например, сорбционная ёмкость (A_0) по ЦГ волокнистого материала из СПАН, наполненного порошковым углём 208СР, составляет 302,3 мг/г, а остаточная сорбция (A_k) равна 104,7 мг/г. Поглотительная способность СПАН, определяемая как разница между A_0 и A_k , равна 194,6 мг/г, а его ВЗД по ЦГ составляет 29,2 минуты (образец 1, таблица 3), что соответствует требованиям ГОСТ [9].

При испытании материала из ПУ по ЦГ поглотительная способность полимера составляет всего 22,5 мг/г, а его ВЗД по ЦГ имеет неприемлемо низкое значение – 1,1 минуты (образец 5, таблица 3).

Необходимо отметить, что у образцов волокнистого материала из ПУ, наполненных гранулированным углём (таблица 4 п. 5 и 6), поглотительная способность полимера по ЦГ низкая, однако ВЗД по ЦГ имеет высокие значения и варьируется от 15,6 до 31,6 минут, в зависимости от дисперсности наполнителя (образцы 6–8, таблица 3), что подтверждает незначительность влияния полимерной матрицы на защитные свойства волокнистого материала при условии нахождения гранулированного активированного угля в межволоконном пространстве.

Из результатов испытаний образцов наполненных волокнистых материалов различного состава и структуры (таблица 4) следует, что чем больше поглотительная способность полимерной матрицы в наполненном волокнистом материале, тем выше будет скорость адсорбции материала в динамических условиях, а значит и ВЗД. Данное утверждение относится только к волокнистым материалам с порошковым сорбционно-активным наполнителем, находящимся внутри полимерной матрицы.

У материалов с гранулированным наполнителем, находящимся в межволоконном пространстве, проницаемость полимера влияет на ВЗД в гораздо меньшей степени. Для адсорбции паров органического растворителя гранулами активированного угля такому материалу не требуется стадии сорбции и диффузии тест-вещества через слой полимера, так как частицы наполнителя будут экранированы полимером только частично. На скорость адсорбции и ВЗД преимущественно будет влиять природа и свойства непосредственно сорбционно-активного наполнителя, а тип и структура полимера окажут влияние в гораздо меньшей степени.

Таким образом, проведённые исследования показали, что наиболее эффективными сорбционно-активными наполнителями в испытательной среде с высокой влажностью являются кокосовые активированные угли «Каусорб» и 208СР, а также торфяной уголь СКТ-6, однако с учетом высокой цены угля марки СКТ-6, вдвое превышающей аналогичный показатель углей «Каусорб» и 208СР, окончательный выбор сделан в пользу последних.

Благодаря технологии растворного аэродинамического формования, волокнистые сорбционно-активные материалы, наполненные порошковыми и гранулированными активированными углями, показали свою высокую эффективность в качестве защитных материалов для СИЗ. Введенный в структуру нетканого композиционного материала наполнитель оказывается прочно закреплён внутри холста, благодаря чему не высыпается и не вымывается в процессе эксплуатации.

По результатам проведенных испытаний было установлено, что образцы волокнистых материалов, наполненные гранулированным активированным углём, обладают лучшими физико-механическими свойствами, особенно образцы из ПУ [3]. Введение гранулированного активированного угля в полимерную матрицу волокнистого материала непосредственно в процессе формования позволяет увеличить содержание наполнителя для СПАН на 20% масс., для ПУ – на 40% масс. Защитные свойства материалов, полученных таким способом, практически не зависят от структуры нетканого холста, природы используемого тест-вещества и типа полимера, в отличие от образцов, наполненных порошковым углём.

Литература

1. Сергеев А.П. // Полимерные материалы. – 2015. – №8. – С. 26–31.
2. Кузнецов А.В., Генис А.В. и др. // Химические волокна. – 2015. – №1. – С. 34–39.
3. Генис А.В., Кузнецов А.В. // Пластические массы. – 2016. – №11–12. – С. 27–32.
4. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. Карнаухова А.П. – М.: Мир, 1984. – 312 с.
5. Поконова Ю.В., Страхов В.И. Новый справочник химика и технолога: Сырьё и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. I. – С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2002. – 988 с.
6. МИ 003-73408097-2005 Методика определения статической сорбционной ёмкости материалов. – С.-Пб.: ЗАО «Севзаппромэнерго», 2005. – 4 с.
7. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
8. ГОСТ 17218-71 Угли активные. Метод определения времени защитного действия по бензолу. – М.: Государственных комитет СССР по стандартам, 1973. – 10 с.
9. ГОСТ Р 22.9.14-2014 Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Средства индивидуальной защиты органов дыхания в чрезвычайных ситуациях. Респираторы газопылезащитные. Общие технические требования. – М.: Стандартинформ, 2014. – 11 с.
10. Лукин В.Д., Новосельский А.В. Циклические адсорбционные процессы: Теория и расчет. – Л.: Химия, 1989. – 256 с.
11. Кац Г., Милевски В. Наполнители для полимерных композиционных материалов (Справочное пособие): Пер. с англ. Бухарова С.В. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
12. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение: Пер. с немецкого Сергеевой Т.Б. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
13. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Химия, 1968. – 536 с.
14. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. – М.: Химия, 1974. – 272 с.

Влияние конформаций гибкоцепных полимеров на изменение поляризованности в неоднородном температурном поле

Influence of conformations of flexible-chain polymers on changes in polarization in an inhomogeneous temperature field

Н.Н. МАТВЕЕВ, В.И. ЛИСИЦЫН, В.В. САУШКИН, Н.С. КАМАЛОВА

N.N. MATVEEV, V.I. LISITSYN, V.V. SAUSHKIN, N.S. KAMALOVA

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия

Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov

vvs5@yandex.ru

В связи с широким использованием в современных технологиях полиэтиленоксида (ПЭО) в последнее время активизировались исследования взаимосвязи его надмолекулярной структуры и свойств методами моделирования, однако обычно при моделировании не учитываются конформационные особенности строения полимеров. В статье на примере ПЭО обосновывается способ расчета влияния конформаций молекулы полимера на зависимость усредненного квадрата дипольного момента его молекул от температуры.

Ключевые слова: конформации молекулы, гибкоцепные полимеры, органосилоксаны, надмолекулярная структура, термополяризационный эффект, фазовые переходы, неоднородное температурное поле

Due to the widespread use of polyethylene oxide (PEO) in modern technologies, studies of the relationship between its supramolecular structure and properties by means of modeling methods have recently intensified, but usually the conformational features of the structure of polymers are not taken into account in modeling. Using the example of PEO, the article substantiates a method for calculating the influence of the conformations of a polymer molecule on the temperature dependence of the averaged square of the dipole moment of its molecules.

Keywords: molecular conformations, flexible-chain polymers, organosiloxanes, supramolecular structure, thermopolarization effect, phase transitions, inhomogeneous temperature field

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-44-45

В современных технологиях полиэтиленоксид (ПЭО) применяют в порошковой металлургии, машиностроении, металлообработке и других отраслях. На основе ПЭО производят смазочные материалы, смазочно-охлаждающие жидкости, растворители, добавки для сыпучих материалов, его используют в археологии при консервировании мокрой древесины [4]. Поэтому исследования его надмолекулярной структуры при создании материалов с определенными свойствами не теряют своей актуальности [5–6].

При построении модели термополяризационного эффекта [7] в основу расчетов было положено предположение о том, что кристаллическая структура представляет собой набор линейных одномерных кристаллов. Понятно, что эта модель не может учесть конформационные особенности строения гибкоцепных линейных полимеров.

В работе предлагается способ учета влияния конформаций на зависимость поляризованности от температуры гибкоцепного полимера. Предлагаемый подход к определению поляризационных характеристик будем рассматривать на примере ПЭО, так как известны конформационное строение его макромолекулы и экспериментальные значения поляризованности, пирозлектрических коэффициентов и других параметров, полученные из термограмм токов поляризации и деполяризации [8–9].

При рассмотрении конформационного подхода будем считать, что электрический заряд кинетического фрагмента макромолекулы остается неизменным при изменении конформации цепи.

В работах [10–12] показано, что при внесении полимера (и синтетического, и природного биополимера) в неоднородное температурное поле в нем возникают электрические поля термического происхождения. В результате ориентационной поляризации на границе раздела с вакуумом или металлом на поверхности полимера возникают нескомпенсированные связанные заряды молекулярной природы, поверхностная плотность которых совпадает с нормальной проекцией вектора поляризованности:

$$\sigma_{св} = \pm P_n. \quad (1)$$

Если полимер находится при постоянной температуре ($T = \text{const}$) в состоянии термодинамического равновесия с электрическим полем,

напряженность которого $\vec{E} = \text{const}$, равновесное значение поляризованности определяется термическим уравнением состояния [13, 14]:

$$P_i = -n_0 \frac{kT}{Z} \frac{\partial Z}{\partial E_i} \quad (i = x, y, z), \quad (2)$$

где $n_0 = \frac{\rho N_A}{\langle M \rangle}$ – число макромолекул в единице объема; ρ и $\langle M \rangle$ – плотность и средняя молекулярная масса полимера соответственно; N_A – число Авогадро; k – постоянная Больцмана; Z – интеграл состояний отдельной макромолекулы в поле \vec{E} :

$$Z = \sum_l \exp \left\{ -\frac{1}{kT} [\varepsilon_l^0 - (\vec{p}_l \vec{E})] \right\}. \quad (3)$$

В выражении (3) суммирование проводится по всем конформационным состояниям каждой макромолекулы с энергией ε^0 .

$$\vec{p}_n = \sum_n q_n \vec{r}_n \quad (4)$$

где \vec{p}_n – дипольный момент конкретной макромолекулы с номером ее узла n ; q_n и \vec{r}_n – заряд и радиус-вектор этой молекулы в системе координат K_0 . Система координат K_0 выбирается так, чтобы ось OZ была параллельна полю \vec{E} .

В качестве примера рассмотрим строение цепи у ПЭО, структурная формула которого $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$ [15]. Конформационное строение ПЭО представляет собой повторяющуюся единицу, состоящую из трех связей (рис. 1).

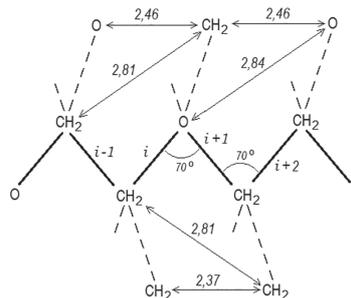


Рис. 1. Конформационное строение цепи полиэтиленоксида [15]. Длина связей C–O и C–C равна 1,43 Å и 1,53 Å соответственно; углы, дополнительные к валентным, около 70°.

Как известно, «конформации молекулы представляют различные состояния молекулы с неодинаковым расположением атомов

в пространстве, возникающие при изменениях внутренних геометрических параметров молекулы (в частности, углов вращения вокруг химических связей и валентных углов)» (см. [16] стр.452). Поэтому введем в рассмотрение систему координат K_1 , связанную с вращающимися фрагментами молекулы с помощью углов Эйлера следующим образом (рис. 2):

- оси OX_1 и OY_1 направим параллельно первой валентной связи CO ;
 - ось OZ_1 параллельно направлению дипольного момента молекулы в данной конформации.

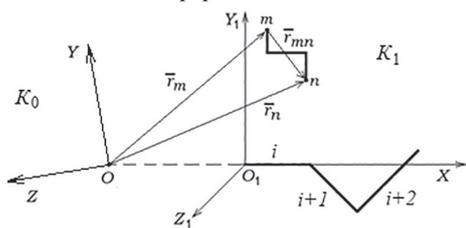


Рис. 2. Схема конформации макромолекулы в системе K_1 .

Тогда связь между координатами системы K_1 и K_0 определится следующим образом [19] (угол $\varphi_1 = 0$, $\varphi_2 \in [0, \pi]$, $\varphi_3 \in [0, 2\pi]$):

$$\begin{aligned} x_1 &= \cos \varphi_3 x - \sin \varphi_3 y \\ y_1 &= \cos \varphi_2 \sin \varphi_3 x + \cos \varphi_2 \cos \varphi_3 y - \sin \varphi_2 z \\ z_1 &= \sin \varphi_2 \sin \varphi_3 x + \sin \varphi_2 \cos \varphi_3 y + \cos \varphi_2 z \end{aligned} \quad (5)$$

Запишем интеграл состояния (3) в системе K_1 :

$$Z = \sum_l \exp \left\{ -\frac{1}{kT} [\varepsilon_l^0 - E \cos \varphi_2 \sum_n q_n z_{1n}] \right\}, \quad (6)$$

где q_n – заряд n -го кинетического фрагмента макромолекулы.

Энергия диполя n -го кинетического фрагмента

$$\varepsilon_p^n = E p_n \cos \varphi_2 = E \cos \varphi_2 \sum_n (x \sin \varphi_2 \sin \varphi_3 + y \sin \varphi_2 \cos \varphi_3 + z \cos \varphi_2)_n. \quad (7)$$

Для расчета поляризованности по формуле (2) необходимо провести усреднение по всем возможным ориентациям первых валентных связей всех макромолекул, находящихся в единице объема ПЭО, т.е. провести интегрирование по углам Эйлера. Сначала оценим величину отношения дипольной энергии к тепловой при температуре $T \approx 300$ К и напряженности $E \approx 10$ В/см, т.е. $\varepsilon_p^n \approx 0,03$ для группы атомов с размером ~ 10 валентных связей. Это позволяет при рассмотрении полимеров, не обладающих электретыными свойствами [17, 18], разложить $\exp \left(\frac{\varepsilon_p^n}{kT} \right)$ в ряд и ограничиться первыми исчезающими членами.

Проведя необходимые вычисления и сделав указанное разложение в ряд, после интегрирования по углам φ_2 и φ_3 , получим:

$$P_n = \alpha(T) E \quad (8)$$

$$\alpha(T) = -\frac{n_0}{kT} \frac{\sum p_l^2 \exp \left(\frac{\varepsilon_l^0}{kT} \right)}{\sum \exp \left(\frac{\varepsilon_l^0}{kT} \right)} = \frac{n_0}{3kT} \langle \vec{p}^2 \rangle, \quad (9)$$

$$p_l^2 = q_l^2 (x^2 + y^2 + z^2)_l$$

Из (9) видно, что величина $\alpha(T)$ пропорциональна квадрату дипольного момента отдельной макромолекулы, усредненному по всем ее конформациям в системе K_1 без учета внешнего электрического поля с напряженностью E .

Выражения (8) и (9) внешне аналогичны соответствующим выражениям в [19] для диэлектриков любой природы, молекулы которых даже в отсутствие внешнего электрического поля обладают дипольным моментом, отличным от нуля. Однако для ПЭО (\vec{p}^2) не является постоянной величиной, а при изменении температуры, приводящей к изменению конформации, изменяется.

Таким образом, расчет поверхностной плотности связанных зарядов при плавлении в неоднородном температурном поле сводится к усреднению по всем возможным конформациям квадрата дипольного момента одной макромолекулы в системе координат K_1 , жестко связанной с первой валентной связью макромолекулы:

$$\sigma_{св} = \frac{N_A \rho}{(M)} \frac{E}{3kT} \langle \vec{p}^2 \rangle. \quad (10)$$

Поскольку поверхностная плотность заряда определяет поляризованность, т.е. $\sigma_{св} = \pm P_n$, выражение (10) примет вид:

$$\langle \vec{p}^2 \rangle = \frac{3kT(M)P}{N_A \rho E} = \frac{3k(M)}{N_A \rho E} PT. \quad (11)$$

Величина $a = \frac{3k(M)}{N_A \rho E} = 1,7 \cdot 10^{-49} \frac{Кл \cdot м^4}{К}$ является константой для данного полимера, где все входящие величины (для ПЭО-15) взяты из таблиц и данных в работах [12, 21–22]. Выражение (11) дает возможность графического представления зависимости $\langle \vec{p}^2 \rangle$ от температуры в интервале температур плавления (рис. 3).

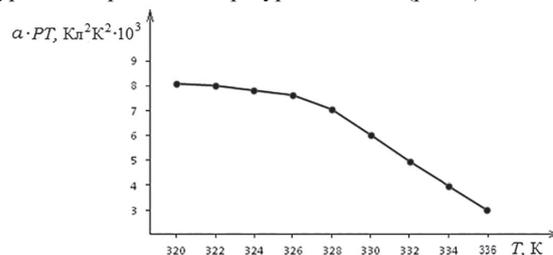


Рис. 3. Изменение среднего квадрата дипольного момента при плавлении ПЭО-15.

В заключение заметим, что уменьшение $\langle \vec{p}^2 \rangle$ с увеличением температуры связано с тем, что поверхностная плотность заряда уменьшается в результате возрастания теплового движения.

Литература

1. Бирштейн Т.М. Конформации макромолекул и внутримолекулярные конформационные переходы. Высокомолекулярные соединения. Серия А. Т. 61, №6, 2019. – С. 542–552.
2. Рудь О.В., Бирштейн Т.М. Конформационные свойства и взаимодействие полиэлектролитных pH-чувствительных звезд. Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2013. Т. 55, №12. С. 1457.
3. Polotsky A.A., Birshtein T.M., Borisov O.V., Daoud M. Conformations Amphiphilic Polyelectrolyte Stars with Diblock Copolymer Arms. Macromolecules, 2011. Т. 44, N 22. P. 8999–9012.
4. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение. Санкт-Петербург, Профессия, 2007 – 240с.
5. C.Y. Kuo, Y.C. Huang, C.Y. Hsiow, Y.W. Yang, C.I. Huang, S.P. Rwei, H.L. Wang, L. Wang. Macromolecules. 2013. 46. P. 5985–5997.
6. Tsvetkov N.V., Lebedeva E.V., Lezov A.A., Podseval'nikova A.N., Akhmadeeva L.I., Mikhailova M.E., Zorin I.M., Makarov I.A., Bilibin A.Y. Conformational, optical, electro-optical, and dynamic characteristics of cross-linked poly(N-acryloyl-11-aminoundecanoic acid). Colloid and Polymer Science. 2014.292 (10). P. 2727–2733.
7. Клиниких А.Ф., Матвеев Н.Н. ВМС Серия Б, 37, №2, 320, 1995.
8. Коротких Н.И., Матвеев Н.Н., Сидоркин А.С. ФТТ 51, 1215, 2009.
9. Матвеев Н.Н., Сидоркин А.С. ФТТ 36, 2440, 1994.
10. Евсикова Н.Ю., Матвеев Н.Н., Камалова Н.С. Вестник ВГТУ 7, 180, 2011.
11. N.I. Korotkich, N.N. Matveev, N.S. Kamalova. Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 74, 1314, 2010.
12. Коротких Н.И., Матвеев Н.Н., Камалова Н.С. Поляризация полиэтиленоксида при фазовых переходах. Saarbrücken: Lap Lambert, L. 2011. 89 с.
13. Терлецкий Я.П. Статистическая физика. М.: Высшая школа, 1966.
14. Ельяшевич Г.К., Баранов В.Г., Френкель С.Я. Равновесная степень кристалличности и температура плавления полимерных тел. ФТТ, 1974, 16, 7, С. 2075–2077.
15. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
16. Физическая энциклопедия / Гл. ред. А.М. Прохоров.– М.: Советская энциклопедия. Т.2. Добротность – Магнитооптика. 1990, 703 с.
17. Математическая энциклопедия / Под ред. Виноградова И.М., Т.5. – М.: «Советская энциклопедия», 1984. – 1248 с.
18. Рычков А.А., Рычков Д.А., Трофимов С.А. Известия РГПУ им. А.И. Герцена 4, 122, 2004.
19. Тамм И.Е. Основы теории электричества. ГТЛ, М.: 1957. 616 с.
20. Евсикова Н.Ю., Матвеев Н.Н., Постников В.В., Камалова Н.С., Лисицын В.И. В сб.: Молодые ученые 2008 / Под ред. А.С. Сигова. РАН, М. 2008. С. 82.
21. Воишев В.С., Матвеев Н.Н., Валецкий П.М., Коршак В.В. Доклады академии наук СССР 281, 1390, 1985.
22. Евсикова Н.Ю., Матвеев Н.Н., В.В. Постников, Н.С. Камалова, В.И. Лисицын, Н.А. Саврасова, Б.М. Кумицкий. В сб.: Вестник физико-математического факультета ЕГУ имени И.А. Бунина / Под ред. Кузовлева В.П., Елец. 2006. С. 218.

Методика оценки герметичности полимерных резервуаров для перевозки топлива воздушным транспортом

Procedure for evaluation of tightness of polymer tanks for transportation of fuel by air

Д.В. КОЛОТИЛИН, А.В. ДЕДОВ, Р.И. КЮННАП

D.V. KOLOTILIN, A.V. DEDOV, R.I. KUNNAP

ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России», г. Москва

FAU "25 State Research Institute of Chemical Motology of the Ministry of Defense of Russia," Moscow

dedovs55@rambler.ru

Выполнен анализ методик оценки диффузионной проницаемости полимерных материалов. Показаны ограничения методик для определения времени герметичности и скорости выделения топлива из эластичных резервуаров на основе термопластичных полиуретанов. Для решения поставленных задач предложен подход, связанный с установлением зависимостей кинетики выделения дизельного топлива в системе координат условного времени, которое рассчитывали как корень квадратный из времени процесса. Время герметичности и скорость выделения топлива зависят от степени заполнения резервуара при испытаниях.

Ключевые слова: термопластичный полиуретан, резервуар, топливо

The analysis of methods for assessing the diffusion permeability of polymer materials is carried out. The limitations of the methods for determining the tightness time and the rate of fuel bleeding from elastic tanks based on thermoplastic polyurethanes are shown. To solve the set tasks, an approach is proposed related to establishing dependencies of the kinetics of diesel fuel bleeding in the coordinate system of the conditional time, which was calculated as the square root of the process time. The tightness time and rate of fuel bleeding depends on the degree of filling of the tank during testing.

Keywords: thermoplastic polyurethane, reservoir, fuel

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-46-48

Введение

Эластичные резервуары на основе термопластичных полиуретанов (ТПУ) применяются для транспортирования топлива воздушным транспортом [1–5], что решает ряд проблем, возникающих при использовании для этой цели металлических баков. Пример размещения заполненных топливом эластичных резервуаров Turtle Pac (США) в грузовой кабине самолета [3] представлен на рис. 1.



Рис. 1. Эластичные резервуары Turtle Pac в грузовой кабине самолета.

Недостатком полимерных резервуаров является выделение топлива при хранении [4–7], содержание паров которых в замкнутых грузовых кабинах летательных аппаратов ограничено и должно быть ниже взрывоопасного предела [7–8]. Актуальность повышения герметичности подтверждается разработкой специальных резервуаров, в частности, на рис. 2 представлена конструкция оболочки резервуара Turtle Pac [4]. Повышение барьерных свойств резервуаров достигается введением в оболочку топливостойкого слоя, состав которого не раскрывается (рис. 2). Другое техническое решение повышения безопасности транспортирования топлива воздушным транспортом заключается в увеличении толщины оболочки резервуаров [4, 5].



Рис. 2. Конструкция оболочки резервуара TurtlePac.

Практическое значение имеет моделирование времени сохранения герметичности резервуаров и скорости выделения топлива из резервуара, что требует обоснования методики испытаний, отражающей условия эксплуатации резервуаров при транспортировании воздушным транспортом.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали пленку ТПУ 3290 (Израиль) толщиной 1 мм, что соответствует толщине оболочки стандартных резервуаров различной вместимости. В условиях эксперимента оценивали герметичность и выделение из эластичных резервуаров дизельного топлива арктического ДТ-А-К5 по ГОСТ Р 55475-2013, транспортирование которого воздушным транспортом является наиболее вероятным.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Герметичность полимерных резервуаров определяется скоростью диффузии топлива через оболочку и оценивается временем появления топлива на внешней поверхности резервуаров. В таких условиях проницаемость полимерной оболочки зависит только от температуры и не зависит от внешних условий, в частности, от

скорости удаления выделившегося топлива в окружающую среду, что необходимо учитывать в методике испытаний. После нарушения герметичности резервуаров десорбция топлив может зависеть или от скорости их диффузии в оболочке, или от скорости улетучивания выделившегося топлива с внешней поверхности оболочки резервуара.

Практическое значение имеет анализ стандартных методик испытаний диффузионной проницаемости полимерных материалов на соответствие между режимами испытаний и условиями эксплуатации эластичных резервуаров при транспортировании воздушным транспортом.

Время сохранения герметичности ($\tau_{сг}$, сек) полимерных оболочек толщиной d , см, при известном коэффициенте диффузии веществ в полимере D , см²/с, рассчитывается по выражению [13]:

$$\tau_{сг} = d/6D \quad (1)$$

Используется методика определения коэффициента диффузии веществ в полимерных материалах, связанная или с сорбцией жидкостей полимерными материалами, или с регистрацией уменьшения массы жидкостей в специальной ячейке, которая от внешней среды отделена мембраной из полимерного материала [13].

Методика определения коэффициента диффузии жидкостей в полимере по уменьшению массы в ячейке в большей степени отражает условия эксплуатации полимерных резервуаров. Зависимость десорбции от скорости диффузии вещества в мембране достигается постоянным удалением с внешней поверхности мембраны выделившейся жидкости, накопление которой приводит к уменьшению градиента концентрации топлива с соответствующим влиянием на величину коэффициента диффузии. Методика предназначена для непосредственной оценки $\tau_{сг}$ мембраны заданной толщины и для расчета коэффициента диффузии жидкостей в мембране.

Время $\tau_{сг}$ для полимерной мембраны заданной толщины определяется из кинетических зависимостей уменьшения массы жидкостей в ячейке ($Q-\tau$). Общий вид зависимостей $Q-\tau$ и способ определения $\tau_{сг}$ представлены на рис. 3.

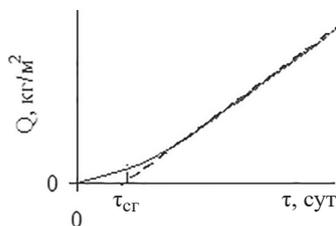


Рис. 3. Общий вид кинетических зависимостей уменьшения массы жидкости в ячейке ($\tau_{сг}$ – время появления топлив на внешней поверхности мембраны, пояснение в тексте).

Для мембраны заданной толщины коэффициент диффузии рассчитывается из выражения (1), которое используется для расчета $\tau_{сг}$ при изменении толщины оболочки. Линейный участок зависимостей $Q-\tau$ используется для расчета коэффициента проницаемости и кинетики выделения жидкостей из резервуара известной толщины и площади поверхности оболочки.

При испытаниях используются две ячейки, схемы которых по ГОСТ 27896-88 и ГОСТ Р 53656.2-2009 представлены на рис. 4.

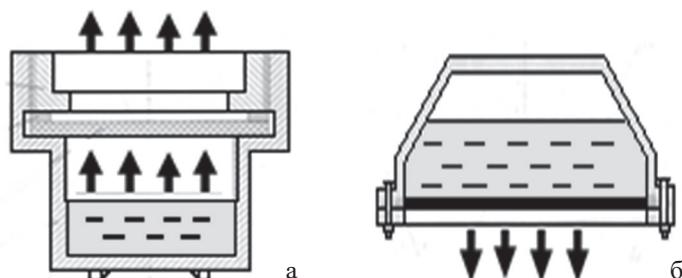


Рис. 4. Схема ячеек для определения потерь жидкости при контакте полимерной мембраны с парами жидкости (ГОСТ 27896-88) и контакте полимерного материала с топливами (ГОСТ Р 53656.2-2009).

При использовании ячейки по ГОСТ 27896-88 полимерная мембрана контактирует с парами индивидуальных жидкостей (рис. 4а), состав паров которых соответствует составу жидкостей. В случае использования топлив, представляющих собой смесь углеводоро-

дов различной летучести, состав паров может отличаться от состава топлив [10], что приводит к селективному переносу в мембране фракций топлива и искажает результаты эксперимента относительно условий эксплуатации резервуаров, в которых оболочка контактирует с топливом.

Контакт мембраны с топливом достигается при использовании ячейки по ГОСТ Р 53656.2-2009 (рис. 4б). При испытаниях в нижнюю часть ячейки подавался нагретый воздух, что обеспечивало непрерывное удаление с поверхности мембраны выделившегося топлива.

Исследовали эффективность применения стандартной методики для определения $\tau_{сг}$ и кинетики выделения дизельного топлива от степени заполнения ячейки при проведении эксперимента. В ячейку вводили 5, 10, 15, 20, 30 и 50 г дизельного топлива при предельной вместимости ячейки 55 г. Степень заполнения рассчитывали как отношение массы введенного топлива к массе топлива при полном заполнении ячейки. Кинетические зависимости уменьшения массы топлива ДТ-А-К5 в ячейке, рассчитанной на единицу поверхности мембраны (Q , кг/м²) при различной степени заполнения ячейки с мембраной на основе ТПУ 3290, представлены на рис. 5.

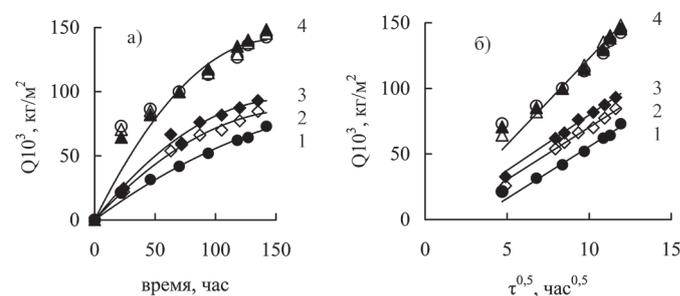


Рис. 5. Кинетические зависимости уменьшения массы дизельного топлива ДТ-А-К5 при степени заполнения ячейки как 0,09 (1), 0,18 (2), 0,27 (3) и 0,36 (▲), 0,54 (△) и 0,9 (○) общая зависимость 4 в системе координат реального (а) и условного (б) времени.

Зависимости Q от τ (рис. 5) отличаются от аналогичных зависимостей для индивидуальных жидкостей (рис. 3) и отражают десорбцию топлива с непрерывно уменьшающейся скоростью, что ограничивает применение стандартной методики оценки $\tau_{сг}$ и скорости выделения топлива.

При степени заполнения меньше 0,36 выделение топлива из ячейки зависит от степени заполнения – чем меньше степень заполнения, тем меньше топлива выделяется из ячейки (рис. 5, зависимости 1–3). При степени заполнения больше 0,36 выделение топлива не зависит от степени заполнения (рис. 5, зависимость 4).

Свободный объем ячейки, который образуется между поверхностью топлива и верхней крышкой ячейки (рис. 4б), определяет количество испарившихся низкомолекулярных углеводородов и, соответственно, изменение состава дизельного топлива. Поэтому зависимости скорости выделения топлива от степени заполнения (рис. 5а) свидетельствуют о неравномерном составе потока топлива в мембране на основе ТПУ 3290. Первоначально диффундируют легкие фракции, содержание которых в топливе зависит от степени заполнения ячейки, с последующей диффузией тяжелых фракций.

Вид кинетических зависимостей $Q-\tau$ ограничивает применение стандартного способа определения $\tau_{сг}$ для оболочки резервуаров на основе ТПУ 3290 и получение модели для прогнозирования кинетики выделения топлива.

Предложен подход [3–6], связанный с получением кинетических зависимостей выделения топлива в шкале условного времени, выраженного как корень квадратный из времени эксперимента ($\tau^{0,5}$, сут^{0,5}). Зависимости $Q-\tau^{0,5}$ при различной степени заполнения ячейки, в которой в качестве мембраны использовали ТПУ 3290, представлены на рис. 5б.

В системе координат $\tau^{0,5}$ (рис. 5б) участки зависимостей сложного вида в системе координат τ (рис. 5а) трансформируются в линейные. Пересечение линейных зависимостей с осью абсцисс определяет условное время сохранения герметичности полимерного резервуара ($\tau_{сг}^{0,5}$, ч^{0,5}). При условии $\tau^{0,5} > \tau_{сг}^{0,5}$ линейные зависимости $Q-\tau^{0,5}$ с коэффициентом корреляции не менее 0,92 описываются уравнениями общего вида:

$$Q \times 10^3 = k(\tau^{0,5} - \tau_{cr}^{0,5}) \text{ при } \tau^{0,5} > \tau_{cr}^{0,5} \quad (2)$$

где k – коэффициент приведения, кг/(м²×ч^{0,5}), который соответствует условной скорости выделения дизельного топлива из резервуара площадью поверхности оболочки 1 м².

Выражение (2) является моделью для прогнозирования скорости выделения дизельного топлива ДТ-А-К5 при хранении в резервуаре на основе ТПУ 3290. Кроме того, k и $\tau_{cr}^{0,5}$ (τ_{cr}) являются критериями оценки применения эластичного резервуара на основе ТПУ 3290 для транспортирования дизельного топлива авиационной техникой при температуре 50°С. Показатели k , $\tau_{cr}^{0,5}$ и τ_{cr} представлены в таблице.

Таблица. Показатели критериев герметичности и скорости выделения дизельного топлива ДТ-А-К5 из резервуаров на основе ТПУ 3290 при различной степени заполнения.

Степень заполнения	k , кг/(м ² ×ч ^{0,5})	$\tau_{cr}^{0,5}$, ч ^{0,5}	τ_{cr} , ч
0,09	7,9	4,0	16,00
0,18	8,0	1,2	1,44
0,27	8,4	0,6	0,36
> 0,36	13,1	0,6	0,36

Увеличение степени заполнения ячейки приводит к возрастанию условной скорости выделения дизельного топлива и снижению времени сохранения герметичности, что хорошо согласуется с объяснением зависимости процесса переноса и выделения топлива от содержания легких фракций.

Выводы

– степень заполнения ячейки дизельным топливом влияет на определение времени герметичности и скорость выделения паров топлива;

– степень заполнения резервуара влияет на изменение содержания низкомолекулярных фракций дизельного топлива;

– при испытании и транспортировке степень заполнения не должна быть меньше 0,36.

Литература

1. Рыбаков Ю.Н., Ванчугов Н.А. Применение эластичных резервуаров на объектах топливозаправочного комплекса авиатопливообеспечения // Научный вестник МГТУ ГА. 2012. №183. С.173–175.

2. Рыбаков Ю.Н. Вклад в теорию и практику химмотологии в области создания полевых средств хранения горючего // Химия и технология топлив и масел. 2014. – №5. – С. 23–26.
3. ATL Drop Drum™ airs lift able fuel trac sport bladders. URL: <http://www.atlinc.com/pillow.html> (дата обращения 2020-09-03).
4. Иванов А.В., Рыбаков Ю.Н. Хранение и транспорт горючего с использованием эластичных резервуаров в СВ США. Зарубежное военное обозрение. 2015. – №8. – С. 54–57.
5. Иванов А.В. Система обеспечения горючим армии США. Москва. Воениздат. 2018. с.164.
6. Рыбаков Ю.Н., Дедов А.В., Рушкин Н.С., Плохой Д.С. Снижение проницаемости эластичных резервуаров для хранения нефти и нефтепродуктов // Все материалы. Энциклопедический справочник – 2018. – №5. – С.13–16.
7. Рыбаков Ю.Н., Волгин С.Н., Ларионов С.В., Дедов А.В. Прогнозирование кинетики потерь топлива при хранении в полимерных резервуарах // Наука и технология трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов – 2018. – Т.8 – №2. – С.143–145
8. Асметков И.Д., Колотилин Д.В., Дедов А.В. Проницаемость термопластичного полиуретана для резервуаров хранения топлива // Пластические массы – 2018. – №5–6. – С. 48–50.
9. Рыбаков Ю.Н., Дедов А.В., Ларионов С.В. Проницаемость полимерных материалов для технических средств хранения нефтепродуктов // Наука и технология трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов – 2019. – Т.9 – №4. – С. 440–443.
10. Гуреев А.А., Фукс И.Г., Лашхи В.Л. Химмотология // – М.: Химия. 1986. – 368 с.
11. Резервуар МРД-4. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. Б.2900.000.ТО. Москва. 1978.
12. Москалев П.В., Шитов В.В. Математическое моделирование пористых структур // – М.: МАИК Наука/Интерпериодика. 2007. – 114 с.
13. Манин В.Н., Громов А.Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации // – М.: Химия. 1980 г. – 248 с.

Лазерная деструкция полимерных материалов Laser destruction of polymeric materials

З.С. ТОРШХОЕВА

Z.S. TORSHHOEVA

Ингушский государственный университет, Назрань
Ingush State University, Nazran, Russian Federation
torshhoeva.zina@yandex.ru

В данной работе проанализированы свойства полимеров, которые делают их незаменимыми при изготовлении элементов, используемых в оптике, так как основным требованием к полимерам является устойчивость при воздействии лазерного излучения. В настоящее время полимеры используются в качестве активных лазерных сред. Наиболее часто применяемым является полиметилметакрилат, обладающий высокой прозрачностью. Он является самым стойким по отношению к лазерному воздействию.

Ключевые слова: полиметилметакрилат (ПММА), разрушение, трещина, лазерный импульс, абляция

This work analyzes the properties of polymers, which make them indispensable in the manufacture of elements used in optics, since the main requirement for polymers is stability when exposed to laser radiation. Currently, polymers are used as active laser media. The most commonly used is polymethyl methacrylate, which is highly transparent and the most resistant in relation to laser exposure.

Keywords: polymethylmethacrylate (PMMA), the destruction, the laser pulse, crack, ablation

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-49-50

Разрушение полимерных материалов может быть вызвано различными механизмами поглощения энергии лазерного излучения – это механизмы, связанные со свойствами самой полимерной матрицы (собственные механизмы), или механизмы, обусловленные поглощающими включениями.

Основным требованием к полимерным материалам является устойчивость при воздействии излучения лазера накачки I_p (лазерная прочность), которая определяется как величина интенсивности, при которой в объеме полимера возникает микроразрушение порядка 10^{-2} см с вероятностью $P = 0,5$. При таком уровне интенсивности I порог лазерного разрушения зависит от размера области взаимодействия d , а при фиксированных размерах лазерного луча он зависит от интенсивности.

Лазерная стойкость полимеров зависит от оптической чистоты материала, размеров области, подвергающейся воздействию излучения, частоты излучения, длительности импульса, температуры образца, режима воздействия.

Особенностью полимерных материалов при лазерном облучении является высокая стойкость поверхности по сравнению с объемом. На контактной поверхности и в некотором объеме, прилегающем к ней, разрушения образца как целого не происходит. Такое соотношение порогов разрушения остается справедливым при разных способах воздействия на поверхность полимеров. Это обстоятельство является весьма важным, так как поверхностная стойкость прозрачных полимеров является лимитирующим фактором при их использовании в лазерных системах.

Конечная стадия лазерной деструкции в полимерах – плавление, образование трещины, абляция.

Образование трещины – это основной механизм деструкции при милли-пикосекундной длительности лазерного импульса. Механизм теплового взрыва, обусловленного поглощающими включениями, является наиболее вероятным при нано-пикосекундной длительности импульса.

При лазерных импульсах длительностью менее 10 пс практически у всех полимеров превалирующим механизмом разрушения является абляция [1].

Разрушения, возникающие в полимерах при лазерном воздействии, подразделяются на разрушения, возникающие в идеально чистых средах, и разрушения, обусловленные примесями. В таких случаях различны и механизмы, приводящие к разрушению. В первом случае – это оптический пробой, аналогичный пробую в газе, а во втором – разрушение, связанное с нагревом примесей.

Таблица 1. Зависимость плотности энергии (P_d) полиметилметакрилата от чистоты образцов.

Полимер	Размер пор фильтра, мкм				
	16	1,6	0,8	0,45	0,22
При $d = 110$ мкм, $\lambda = 0,69$ мкм					
Полиметилметакрилат	0,08	0,11	0,16	0,21	0,28
При $d = 4,6$ мкм, $\lambda = 1,06$ мкм					
Полиметилметакрилат	0,24	0,31	0,38	0,43	0,53

В области импульсов наносекундного диапазона разрушение определяется несобственным механизмом поглощения излучения, т.е. поглощением инородными включениями, при воздействии импульсов длительностью 10^{-15} – 10^{-12} с собственным механизмом поглощения – ударной и многофотонной ионизацией. Завершающая стадия разрушения – формирование повреждения – определяется только поглощенной энергией, размерами области лазерного воздействия и отводом тепла из области.

Формирование трещины не зависит от механизма поглощения энергии лазерного облучения, который одинаков для собственных и несобственных механизмов поглощения. Трещина формируется по механизму отрыва. Необходимое условие ее формирования:

$$\max \sigma_{\phi}(r;t) \geq \sigma_{ih}, \tag{1}$$

где $\sigma_{\phi}(r;t)$ – тангенциальная компонента тензора напряжений, σ_{ih} – предел прочности твердого тела.

Для формирования трещины, помимо выполнения этого неравенства, необходима энергия, так как трещина всегда имеет конечный

размер. В случае сферической области взаимодействия с радиусом R эта энергия равна:

$$E_T = 39R^2\gamma, \tag{2}$$

где γ – плотность поверхностной энергии твердого тела.

Трещина будет формироваться, если энергия поля деформации в окрестности локального нагрева будет превышать E_T :

$$\eta g E_u \geq E_T, \tag{3}$$

где E_u – энергия ионизации; η – коэффициент, определяющий долю поглощенной энергии; g – коэффициент связности.

Причем

$$g = \frac{T_o}{9c_h} \left[\frac{1 + \nu_h}{1 - \nu_h} \right]^2 \alpha_h^2 c_l^2,$$

где α_h – коэффициент линейного расширения, c_h – теплоемкость, ν_h – коэффициент Пуассона, c_l – продольная скорость звука, T_o – температура до воздействия лазерного излучения. Индекс h означает, что все характеристики относятся к самому полимеру.

В области взаимодействия энергия импульса связана с мощностью излучения F_u соотношением

$$E_u = \frac{\sqrt{\pi}}{2} F_u \tau_u,$$

где τ_u – длительность импульса. Тогда (3) можно записать в виде:

$$\tau_u \geq \tau_{крит} \approx \frac{78R^2\gamma}{\eta g F_u}. \tag{4}$$

Следовательно, в области импульсов малой длительности ($\tau_u \geq \tau_{крит}$) при воздействии излучения с пороговой интенсивностью I_{th} образование трещины невозможно.

Из неравенства (3) следует ограничение, связанное с требованием конечности размера области локального нагрева для формирования разрушения. Действительно, величина η определяет долю поглощенной энергии лазерного импульса. Для сферической области взаимодействия

$$\eta E_u \cong \frac{4}{3} \pi R^3 k_\alpha W_u, \tag{5}$$

где k_α – коэффициент поглощения, W_u – плотность энергии в импульсе.

Тогда (3) запишется в виде:

$$R \geq R_{крит} \cong \frac{10\gamma}{g k_\alpha W_u}. \tag{6}$$

Соотношения (5) и (6) позволяют сделать вывод, что поглощенная энергия лазерного излучения зависит от радиуса R^3 , а энергия трещины – от R^2 . Энергия, необходимая для возникновения трещины, уменьшается медленнее, чем поглощенная энергия, с уменьшением радиуса R . Поэтому для формирования трещины будет недостаточно малого размера области поглощенной энергии. Для малых областей взаимодействия выполняется неравенство (1), а условие (3) – нет.

Зависимость порогов разрушения полимеров I_p снижается более чем в 20 раз при увеличении диаметра облучаемой зоны от 30 до 640 мкм. Поглощающие дефекты влияют на скорость разрушения полимеров под действием лазерного излучения. Это подтверждают исследования зависимости порогов разрушения от длительности импульсов в диапазоне 10–40 нс и длины волны излучения в диапазоне 1,06–0,53 мкм, а также наличие флуктуации разрушения от точки к точке внутри образца [2].

В таблице 2 приведена зависимость порога I_{pI} для полиметилметакрилата от оптической чистоты исходной мономерной композиции, диаметра лазерного луча и длины волны излучения. Степень очистки регулировалась размерами пор фильтров. В качестве базового был взят порог одноимпульсного разрушения полиметилметакрилата, полученного при очистке исходной мономерной композиции фильтром с размером пор 0,2 мкм при воздействии широкого ($d = 100$ мкм) лазерного пучка с $\lambda = 0,7$ мкм.

Таблица 2. Зависимость порога I_{pI} для полиметилметакрилата от оптической чистоты, диаметра лазерного луча и длины волны лазера.

Полимер	Размер пор фильтра, мкм				
	16	1,6	0,8	0,45	0,22
При $d = 110$ мкм, $\lambda = 0,69$ мкм					
Полиметилметакрилат	0,29	0,40	0,54	0,74	1
При $d = 3,6$ мкм, $\lambda = 0,69$ мкм					
Полиметилметакрилат	200	240	280	330	380
При $d = 4,6$ мкм, $\lambda = 1,06$ мкм					
Полиметилметакрилат	160	210	250	290	350

При использовании для очистки мономеров фильтров с размером пор от 16 до 0,22 мкм значение порога I_{pI} монотонно увеличивается.

Заключение

Всегда присутствующие в полимерах поглощающие дефекты являются доминирующим источником лазерного разрушения как поверхностей, так и объемов оптических элементов из различных материалов. В частности, исследования лазерного разрушения высокотемпературных кристаллов и неорганических стекол подтвердили определяющую роль поглощающих дефектов в их разрушении под действием высокоинтенсивного светового излучения [3].

Приведенные результаты позволяют сделать вывод о том, что разрушения в прозрачных полимерах связаны с поглощающими дефектами с различными порогами одноимпульсного разрушения.

Литература

1. Виноградов Б.А., Перепелкин К.Е., Мещерякова Г.П. Действие лазерного излучения на полимерные материалы. // Научные основы и прикладные задачи. М.: Наука. 2006.
2. Дюмаев К.М., Маненков А.А., Маслюков А.П. и др. Взаимодействие лазерного излучения с оптическими полимерами. М.: Наука. 1991.
3. Колдунов М.Ф., Маненков А.А., Покотило И.Л. Термоупругий и упругий механизмы лазерного повреждения поверхности прозрачных твёрдых тел. //Квантовая электроника. 1998. Т.3. С. 277–281.

Композиционные материалы на основе дисперсного гидросиликата натрия в технологиях увеличения нефтеотдачи

Composite materials based on dispersed sodium hydrosilicate in enhanced oil recovery technologies

A.V. ANTUSEVA^{1,3}, D.A. GOSPODAREV¹, E.F. KUDINA^{2,3}

A. V. ANTUSEVA^{1,3}, D. A. GOSPODAREV¹, E. F. KUDINA^{2,3}

¹ РУП «Производственное объединение «Белоруснефть» БелНИПИнефть, Беларусь

² Белорусский государственный университет транспорта, Беларусь

³ ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого Национальной Академии Наук Беларуси»

¹ Belarusian Oil Research and Design Institute BelNIPIneft

² Belarusian State University of Transport

³ The State Scientific Institution V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus

a.antuseva@beloil.by

Разработана гелеобразующая композиция на основе дисперсного гидросиликата натрия, кислотного модификатора и полимерной добавки, концентрационные соотношения компонентов в которой позволяют варьировать в широких пределах свойства композиций и формируемых на их основе гелей, обеспечивая возможность их успешного использования на объектах с различными геолого-физическими условиями (тип обрабатываемого коллектора, степень проницаемости пород, температура и т.д.).

Ключевые слова: дисперсный гидросиликат натрия, кислотный модификатор, гель, гелеобразование, водоизоляция, увеличение нефтеотдачи

A gel-forming composition based on dispersed sodium hydrosilicate, an acid modifier and a polymer additive has been developed. The concentration ratios of components in it allow varying within a wide range the properties of the compositions and the formed gels, ensuring the possibility of their successful use at facilities with different geological and physical conditions (type of treated collector, degree rock permeability, temperature, etc.).

Keywords: dispersed silicate hydrate sodium, acid modifier, gel, gel-forming, water-shut-off, increased oil recovery

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-51-54

Введение

С целью повышения эффективности эксплуатации нефтяных скважин, регулирования потоков пластовых вод и нефти используют водоизоляционные материалы, способные создавать в обводненных пропластках непроницаемые экраны [1]. Практическое применение нашли синтетические смолы, гели полиакриламида с органическими и неорганическими сшивателями, гидролизованый полиакрилонитрил – гипан и др. [2, 3].

На нефтяных месторождениях Республики Беларусь наибольшее распространение при формировании гидроизоляционных экранов получили водоизолирующие композиции на основе состава ОВП-2 и коагулянта – минерализованной пластовой воды; глинистые суспензии, модифицированные полиакрилонитрилом; кремнийорганические составы АКОР-БН102 и состав Пласт-СТ. Однако указанные композиции не всегда способны генерировать прочные долговечные водонепроницаемые гидроэкраны в трещинных коллекторах, особенно в условиях высоких пластовых температур [4].

Целью данной работы являлось исследование физико-химических свойств гелеобразующих растворов на основе дисперсного гидросиликата натрия, кислотного модификатора и полимерной добавки, изучение технико-эксплуатационных свойств кремнегелей и адаптации разработанного состава к геолого-техническим параметрам обрабатываемых залежей.

Экспериментальная часть

Для получения композиции использовали следующие реагенты: – дисперсный гидросиликат натрия (ДГСН, ТУ ВУ 200101299.003-2009), производитель – ОАО «Домановский производственно-торговый комбинат» (РБ, Брестская обл., Ивацевичский район, д. Доманово) – гелеобразующая основа;

– сульфаминовая кислота – кристаллический продукт белого цвета с массовой долей основного вещества 95,0–99,5% (САК, ТУ 2121-083-05800142-2011, производитель – ОАО «Пигмент», РФ) – кислотный модификатор (КМ).

В качестве модификатора композиций, формируемых на основе водного раствора гидросиликата натрия, изучали термостойкий сульфонируемый полиакриламид (ПАА) марки AN 125 (производитель – SNF Floerger, Франция).

Растворителем служила пресная вода, которая применяется на объектах РУП ПО «Белоруснефть» (плотностью 1,000–1,005 г/см³) для приготовления технологических жидкостей. При приготовлении проб композиций использовали реагенты, а также воду затворения, де-факто применяемые в промышленных условиях.

Изучение процесса гелеобразования композиционных растворов проводили в температурном диапазоне 50–90°C. Пробы композиций на основе ДГСН и САК, модифицированных ПАА, получали следующим образом. Сначала готовили концентрированный водный раствор ДГСН, разбавлением которого получали раствор гелеобразователя определенной концентрации. Затем при постоянном перемешивании раствора вводили ПАА. После получения однородного композиционного раствора добавляли САК.

Реагенты совмещали при температуре (20±2)°C в определенных соотношениях: концентрация ДГСН варьировалась от 5,0 до 20,0%; концентрация САК – от 1,3 до 6,0%; концентрация ПАА – от 0,1 до 0,3%.

Время гелеобразования раствора композиции определяли как время, по истечении которого раствор теряет текучесть.

Изменение прочности образцов гидрогелей после их выдержки в исследуемых температурных режимах (50–90°C) исследовали методом пенетрации. Для этого герметично закрытые образцы

сначала выдерживали при температурах испытаний. Затем, через 24 часа, их извлекали из термостата, охлаждали и измеряли напряжение пенетрации (σ_p) при помощи текстурометра TA.XT.plus (Stable Micro Systems, Англия). В качестве индентора использовали прямой круглый цилиндр диаметром 0,5 дюйма из полиоксиэтилена, который погружали в образец геля на глубину 4 мм со скоростью 1 мм/с и измеряли значение σ_p .

Обсуждение результатов

По результатам лабораторных исследований, проводимых при разработке базовой рецептуры состава, установлено, что показатель концентрации ионов водорода (рН) составов композиции находится в интервале 10–11, все составы характеризуются низкими значениями динамической вязкости (1–3 мПа·с при 20°C). Это свидетельствует о низкой коррозионной активности составов композиций по отношению к технологическому и скважинному оборудованию и об отсутствии существенных гидродинамических сопротивлений при закачивании композиций в пласт. Исследования показали, что время гелеобразования раствора композиции и прочностные характеристики гелей зависят от соотношения исходных реагентов и могут адресно варьироваться для конкретного применения с учетом температур пласта [5].

Для определения оптимальных концентраций реагентов и установления зависимостей прочностных характеристик и времени образования геля водоизоляционного состава, а также учитывая, что для закачивания всего объема композиции с устья скважины в зону изоляции необходимо не менее 2,5–3 ч, получали растворы с различным соотношением дисперсного гидросиликата натрия и сульфаминовой кислоты. Результаты экспериментов по определению оптимальных концентрационных соотношений компонентов представлены в таблице 1 и на рис. 1–4.

Таблица 1. Влияние концентрации реагентов на время гелеобразования и пенетрометрическую прочность водоизоляционного состава.

Концентрация реагентов, %		Время гелеобразования, мин.	σ_p , Па
ДГСН	САК		
1	0,5	–	–
3	0,5	–	–
	1,0	180	715
5	1,3	200	1140
	1,5	185	3590
	1,8	100	3950
	2,0	60	6850
6	2,5	25	7900
	1,5	190	3500
	1,8	165	3930
	2,0	100	3970
8	2,5	30	6620
	1,5	200	950
	1,8	190	1540
	2,0	120	2920
10	2,3	110	2990
	2,5	75	3580
	1,8	190	970
	2,0	140	2105
15	2,3	130	2340
	2,5	105	3220
	3,0	25	9130
	3,4	60	14100
20	3,2	30	36000
	5,5	–	–
	5,8	30	33650
	6,0	5	45800

Примечание: «–» гель в течение 24 ч не образовался

Экспериментальные исследования показали, что варьируя соотношение компонентов, можно получать гели с временем гелеобразования от 5 до 200 минут и прочностью от 1105 до 45800 Па.

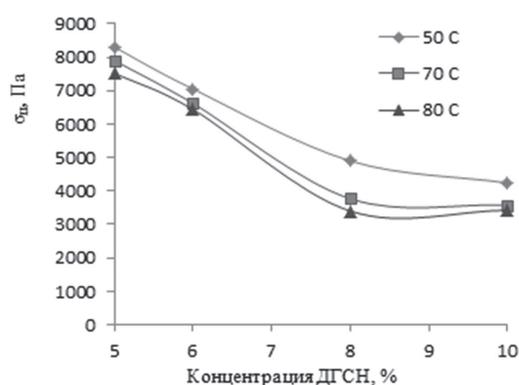


Рис. 1. Зависимость пенетрометрической прочности геля состава ДГСН/САК от концентрации ДГСН (концентрация САК 2,5%).

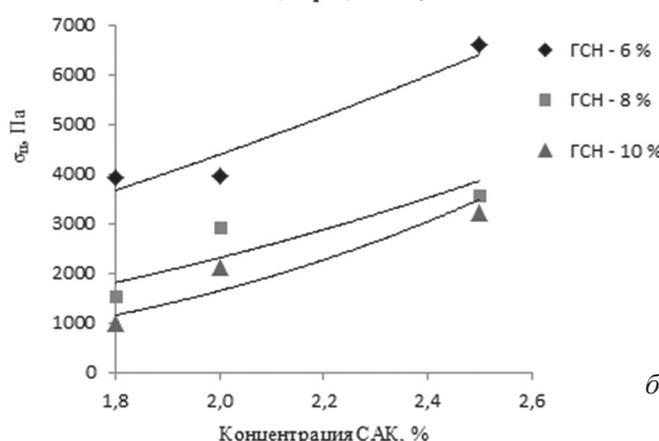
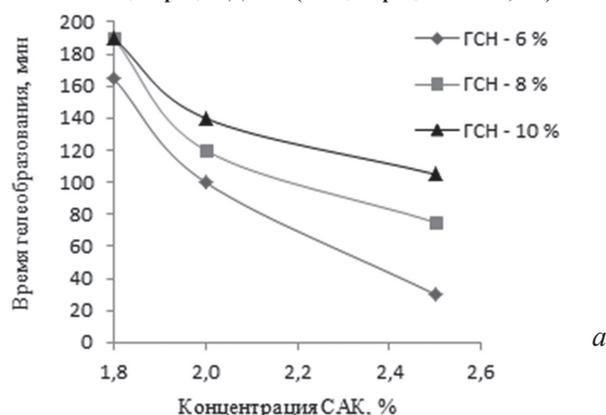


Рис. 2. Влияние концентрации САК на время гелеобразования раствора композиции (а) и прочность геля (б).

Анализ полученных результатов исследований, представленных в таблице 1 и на рис. 1–2, позволил установить следующие закономерности:

- с увеличением концентрации ДГСН время гелеобразования композиции увеличивается, но при этом прочность геля снижается;
- с уменьшением концентрации САК время гелеобразования увеличивается;
- варьирование концентрационных соотношений компонентов ДГСН и САК позволяет обеспечить приемлемые технологические параметры композиций (время гелеобразования, механическая прочность геля).

Установлено, что на технологические свойства состава влияет не только концентрационное соотношение компонентов в растворе композиции, но и температура формирования геля. Для изучения влияния температуры исследовали свойства четырех составов при различных температурах (50, 60, 70, 80, 90°C), которые соответствовали среднепластовым температурам белорусских нефтяных месторождений. Для экспериментальных составов выбраны следующие концентрации реагентов: ДГСН – 5–10%, САК – 1,5–2%. Выбор данных составов обусловлен тем, что формируемые гели характеризуются оптимальным сочетанием показателей прочности и времени гелеобразования. Полученные зависимости времени образования и прочности гелей от температуры представлены на рис. 3, 4.

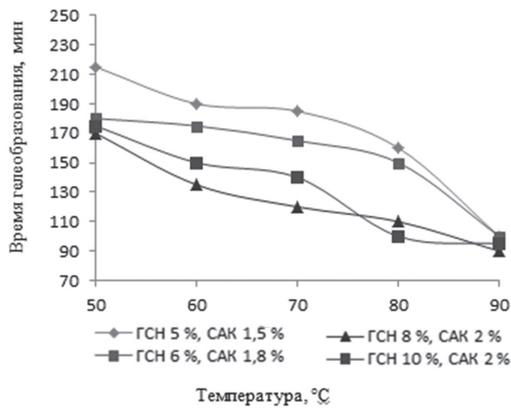


Рис. 3. Влияние температуры на время гелеобразования составов.

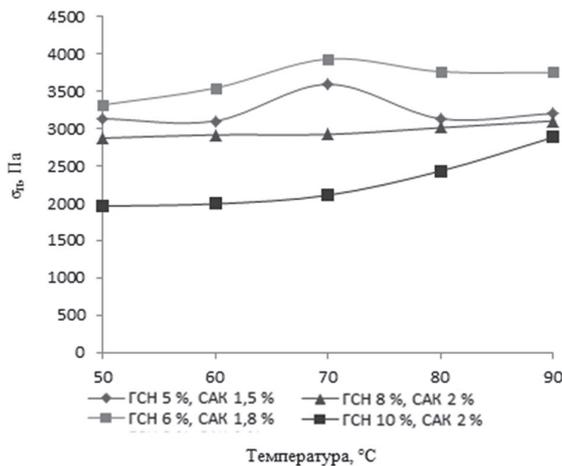


Рис. 4. Влияние температуры на прочность гелей.

Анализ полученных зависимостей времени гелеобразования составов от температуры позволяет установить следующие закономерности. С увеличением концентрации ДГСН и САК время гелеобразования сокращается. Следует отметить, что для температурных условий 75–80°C (например, Южно-Сосновское нефтяное месторождение, РБ) время гелеобразования раствора композиции изменяется от 100 до 190 минут.

Значения прочности разработанного состава (3400–4000 Па) являются приемлемыми для всех исследуемых температур (50–90°C). Прочность гелей достигает максимального значения при 70–90°C (3550–4000 Па). При этом наблюдается следующая закономерность: при снижении времени гелеобразования раствора композиции увеличивается прочность образуемого геля.

Кроме влияния температурного фактора на прочностные характеристики геля изучено воздействие временного фактора, так как гелеобразование происходит не сразу, а по истечении времени. На основании анализа научно-технической литературы предположено, что прочность геля с течением времени может увеличиваться [6]. Для изучения данного предположения проведено исследование по определению влияния времени экспозиции геля (4–100 ч) на его прочность. Анализ проводили на модельной композиции (6% ДГСН и 2,3% САК). Прочность каждого образца замерялась в течение 4–100 часов после гелеобразования. Измерения проводились при температуре 60°C. Влияние времени экспозиции геля на его прочность показано на рис. 5.

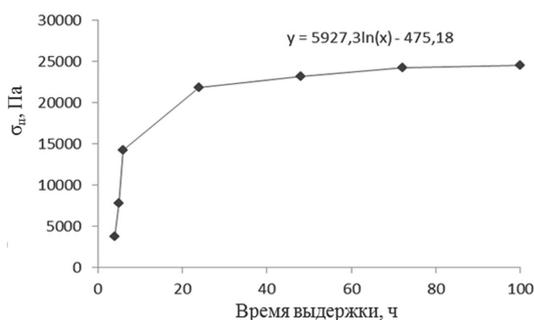


Рис. 5. Динамика упрочнения геля в течение 4–100 ч при 60°C.

Изменение пенетрометрической прочности за 100 часов происходит по экспоненциальной кривой. Динамика изменения прочности геля, представленная на рис. 5, показывает, что максимальное упрочнение состава продолжается в течение первых 24 ч после образования геля. Несмотря на увеличение данного параметра в первые сутки, дальнейшее изменение прочности незначительное, поэтому рекомендуется время технологической паузы после закаливания состава принимать равным 15–24 ч.

На реальных объектах, отличающихся высокими фильтрационными характеристиками, применяют составы, обладающие повышенной вязкостью, что способствует снижению потери жидкости и равномерному фронту ее размещения. Для повышения эффективности водоизоляционных работ исследовали влияние полимерной добавки на физико-химические свойства композиции состава ДГСН/САК (таблица 2).

Сравнение экспериментальных данных, представленных в таблице 2, показывает, что вязкость исследуемых растворов находится в прямой зависимости от концентрации полимера и увеличивается от 1,91 до 8,07 мПа·с (в 1,7–7,0 раз) при возрастании концентрации ПАА от 0,05% до 0,3%.

Таблица 2. Физико-химические свойства состава, модифицированного полимерной добавкой.

Компонентный состав, %			Физико-химические показатели			
ДГСН	САК	AN125	Плотность, г/см ³	Динамическая вязкость, мПа·с	Время гелеобразования, мин	σ _п , Па
6	1,8	0	1,045	1,14	165	3770
		0,05		1,91		3830
		0,1		3,02		3910
		0,2		6,05		3070
		0,3		8,07		1280
		0,3		8,07		1280

В то же время прочностные характеристики гелей при введении ПАА изменялись незначительно. Наиболее высокая прочность геля достигается при модифицировании состава полимерной добавкой в количестве 0,1%. Модифицирование гелеобразующей композиции позволило увеличить прочность сформированного геля до 3910 Па, что на 5% выше прочности исходного геля (3770 Па при проникновении индентора на глубину 4 мм). Дальнейшее повышение концентрации ПАА приводит к снижению прочности силикагеля.

Зависимости, представленные на рис. 6, показывают тенденцию к повышению индукционного периода гелеобразования при увеличении массового соотношения концентраций гелеобразующей основы и кислотного модификатора в композиции.

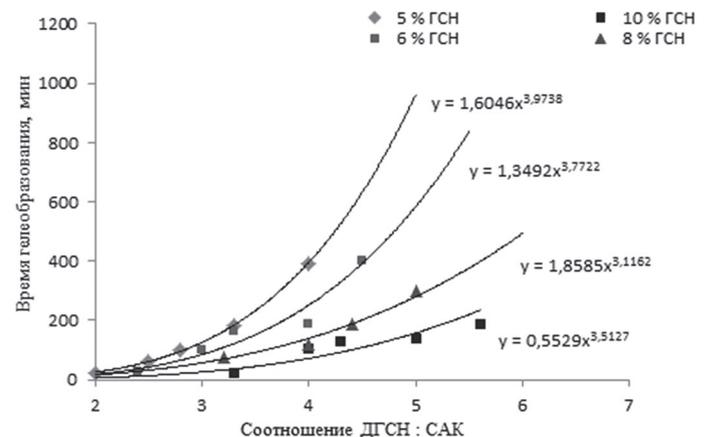


Рис. 6. Зависимость времени гелеобразования от соотношения компонентов состава.

Для определения эффективности водоизолирующего действия состава композиции и оценки способности создавать в поровом пространстве пласта гидроэкранирующий материал, препятствующий фильтрации воды, выполнена серия экспериментов по исследованию фильтрационной способности материала на четырех насыпных моделях карбонатного пласта.

Оценка гидроизолирующих свойств материала заключалась в следующем. Через модель пласта обратной закачкой прокачивали оторочку состава в количестве трех поровых объемов модели. Далее модель выдерживали при температуре 80°C в течение 24 часов для завершения процесса гелеобразования и осуществляли прямую прокачку пластовой воды для определения степени снижения проницаемости.

Результаты испытаний разработанного материала с оптимизированным составом в динамических условиях показали, что гидроэкран, сформированный при прокачке композиций через модель пласта, оказывает высокое остаточное сопротивление фильтрации воды (значение ОФС 73–157) и выдерживает значительный градиент давления (до 114,88 МПа/м) при обеспечении высокого гидроизолирующего эффекта (98,6–99,4%).

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что предлагаемый для ограничения водопритока гелеобразующий состав обладает рядом существенных эксплуатационных свойств:

- применимость в широком интервале пластовых температур (50–90°C);
- низкая коррозионная активность;
- технологичность приготовления в прискважинных условиях;
- образование однородного геля во всем объеме;
- низкая вязкость состава до начала гелеобразования (1–4 мПа·с).

В качестве положительных качеств гелеобразующего состава следует также отметить низкую стоимость, доступность исходных компонентов, используемых для получения геля, и низкую токсичность предлагаемого состава. Применение в качестве гелеобразующей основы композиции дисперсного гидросиликата натрия позволяет улучшить транспортировку реагента (по сравнению с водным раствором силиката натрия) и расширить температурный диапазон применения композиции.

Заключение

Таким образом, проведены работы по исследованию составов гелеобразующих композиций, получаемых на основе экологически чистого производимого крупнотоннажно продукта – дисперсного

гидросиликата натрия. На основании результатов выполненных исследований по основным технологическим параметрам (время гелеобразования, вязкость рабочего раствора, прочность гелей) наиболее приемлемым для выполнения водоизоляционных работ в условиях нефтяных залежей при пластовой температуре – 75–80°C (например, Южно-Сосновское нефтяное месторождение скв. №№ 101 и 100s3, тип коллектора – карбонатный, РБ) является водоизолирующий состав на основе дисперсного гидросиликата натрия, содержащего добавку полимерного модификатора, что позволяет обеспечить индукционный период гелеобразования – 2,5–3 ч и прочность формируемых гелей – 3500–4000 Па.

Литература

1. Стрижнев К.В. Ремонтно-изоляционные работы в скважинах. – СПб: Недра, 2010, 560 с.
2. Бадретдинов И.А., Карпов В.Г. Классификация методов увеличения нефтеотдачи. // Нефтегазовая геология. Теория и практика, 2014, Т.9, №1.
3. Боксерман А.А. Востребованность современных МУН – обязательное условие преодоления падения нефтеотдачи. // Нефтяное хозяйство, 2004, №10.
4. Антусёва А.В., Кудина Е.Ф., Печерский Г.Г. Гелеобразующие материалы для повышения нефтеотдачи пластов в условиях высокотемпературных коллекторов // Нефтяник полесья, 2018, №2 (34), с.68–75.
5. Антусёва, А.В., Кудина Е.Ф., Самусева Л.В. Композиционные материалы водоизоляционного назначения в технологиях нефтедобычи (обзор) // Полимерные материалы и технологии (обзор), 2018, Т.4, № 4, с. 6–28.
6. Кудина Е.Ф., Печерский Г.Г., Шаповалов В.М. Гелеобразующие технологии и материалы водоизоляционного назначения на основе водорастворимых силикатов (обзор) // Материалы, технологии, инструменты (обзор), 2010, Т.15, № 4, с. 62–74.

Разработка технологии производства стоек стабилизатора поперечной устойчивости автомобиля с применением процесса ультразвукового прессования вкладышей из высоковязкого ацетального гомополимера

Development of process of ultrasonic pressing of the polyoxymethylene inserts for car anti-roll bars

И.Г. ГУН¹, А.В. СМІРНОВ¹, И.А. МИХАЙЛОВСКИЙ², И.Ю. МЕЗИН², Е.Г. КАСАТКИНА²

I.G. GUN¹, A.V. SMIRNOV¹, I.A. MIKHAILOVSKY², I.Y. MEZIN², E.G. KASATKINA²

¹ АО НПО «БелМаг», Россия, г. Магнитогорск

² ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск

¹ AO NPO BELMAG, Russia, Magnitogorsk

² Magnitogorsk State Technical University named after G.I. Nosov

alexey.smirnov@belmag.ru

Рассмотрен процесс ультразвукового прессования вкладышей из высоковязкого ацетального гомополимера (полиформальдегида) при производстве стоек стабилизатора. Выявлены некоторые зависимости между параметрами рассмотренного процесса.

Ключевые слова: стойка стабилизатора, ультразвуковое прессование, полиформальдегид

The process of ultrasonic pressing of inserts made of high-viscosity acetal homopolymer (polyoxymethylene) in the production of anti-roll bar racks is considered. Some dependencies between ultrasonic pressure parameters are detected.

Keywords: anti-roll bar, ultrasonic pressing, polyoxymethylene

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-55-56

В связи с происходящими в России процессами импортозамещения и технологического перевооружения на предприятии АО НПО «БелМаг» освоено производство стоек стабилизатора поперечной устойчивости автомобиля [1] с применением процесса ультразвукового прессования вкладышей из высоковязкого ацетального гомополимера (полиформальдегида), отличающегося от традиционно применяемых в шаровых шарнирах отечественной автомобильной промышленности сополимеров триоксана с этиленоксидом отсутствием молекул со-мономеров в полимерных цепочках и увеличенной кристалличностью [2].

Особенность процесса заключается в использовании ультразвуковых колебаний для разогрева гомополимера с целью придания ему пластичности, обеспечивающей возможность его эффективно-го формоизменения последующим прессованием [3] (рис. 1).

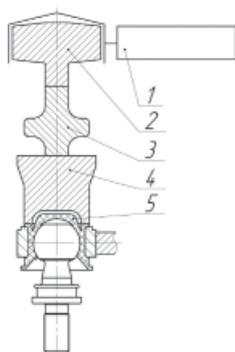


Рис. 1. Принципиальная схема процесса ультразвукового прессования:
1 – источник колебаний, 2 – конвертер,
3 – бустер, 4 – пуансон, 5 – деталь из гомополимера, подвергаемая прессованию.

Источник колебаний 1 генерирует высокочастотные электрические колебания, которые в конвертере 2 преобразуются в механические ультразвуковые колебания. Бустер 3 (механический трансформатор) преобразует колебания и передаёт их на пуансон 4, который передаёт продольные (вдоль вертикальной оси) механические колебания в зону прессования, вызывая нагрев материала детали 5 и

осуществляя его прессование. В результате процесса должно быть получено неразъемное соединение требуемых геометрических размеров без нарушения целостности материала, обеспечивающее заданные прочностные показатели.

Предложенный технологический цикл ультразвукового прессования состоит из следующих операций: подача пуансона без генерации ультразвуковых колебаний до достижения определённого усилия поджатия; генерация ультразвуковых колебаний источником по команде управляющего компьютера; дальнейшая подача пуансона с усилием прессования одновременно с ультразвуковым воздействием до достижения необходимого критерия; прекращение генерации ультразвуковых колебаний, обратный ход пуансона.

Таким образом, основными параметрами ультразвукового прессования, влияющими на осуществление процесса, являются амплитуда A и частота ω ультразвуковых колебаний, усилие поджатия пуансона $P_{\text{под}}$ и усилие прессования $P_{\text{пр}}$.

Для настройки процесса ультразвукового прессования выявлена необходимость установить зависимости между входными параметрами и параметрами, характеризующими протекание процесса. При этом имеющееся технологическое оборудование позволяет варьировать тремя параметрами: амплитудой ультразвуковых колебаний, усилием прессования и усилием поджатия, а частота ультразвуковых колебаний остается постоянной.

С целью установления зависимости времени прессования с наложением ультразвуковых колебаний от параметров процесса были проведены две серии экспериментов: в первой варьировались амплитуда ультразвуковых колебаний пуансона и усилие прессования при постоянном усилии поджатия пуансона, во второй серии варьировались амплитуда ультразвуковых колебаний пуансона и усилие поджатия при постоянном усилии прессования пуансона.

Следует отметить, что с уменьшением амплитуды ультразвуковых колебаний пуансона значительно растет время осуществления процесса прессования. Так, время осуществления процесса прессо-

вания при амплитуде колебаний 50 мкм на всех опробованных усилиях поджатия и прессования настолько велико, что за 10 секунд генерации ультразвуковых колебаний ход пуансона составлял менее половины от полного. При этом практически процесс прессования осуществлялся, однако очевидно, что существует некоторое граничное значение амплитуды колебаний A_0 , превышение которого является необходимым условием начала процесса прессования (рис. 2).

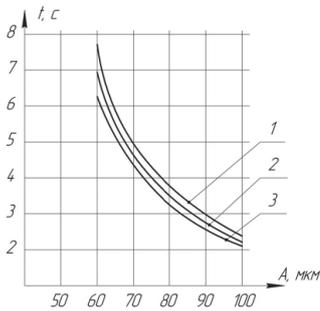


Рис. 2. Зависимость времени t протекания процесса ультразвукового прессования от амплитуды A ультразвуковых колебаний пуансона и усилия прессования $P_{пр}$. 1 – $P_{пр} = 1800$ Н, 2 – $P_{пр} = 2000$ Н, 3 – $P_{пр} = 2200$ Н.

Кроме того, следует отметить, что влияние усилия поджатия на время процесса прессования заметно только в области малых амплитуд ультразвуковых колебаний (рис. 3). В связи с тем, что даже в указанной области это влияние незначительно (так, увеличение усилия поджатия на 50% приводит к снижению времени прессования менее чем на 10%), в данной работе зависимость времени прессования от усилия поджатия более детально не исследовалась и не анализировалась.

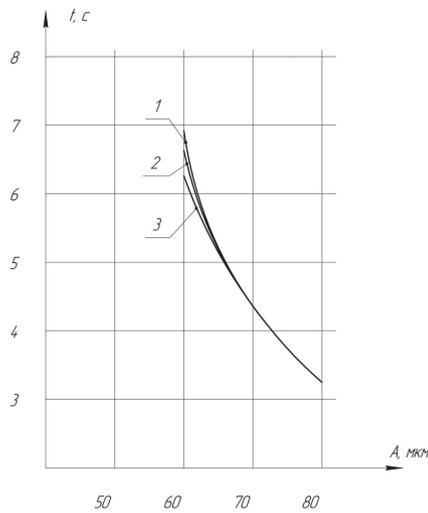


Рис. 3. Влияние усилия поджатия $P_{под}$ на время t протекания процесса, 1 – $P_{под} = 1200$ Н, 2 – $P_{под} = 1500$ Н, 3 – $P_{под} = 1800$ Н.

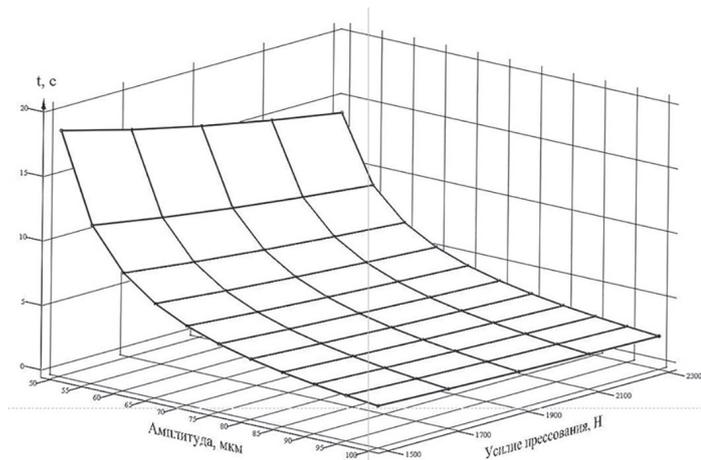


Рис. 4. Графическое отображение регрессионной модели зависимости времени осуществления процесса t от амплитуды и усилия прессования.

Очевидно, что зависимость $t = t(P_{пр}, A)$ имеет вертикальные асимптоты $A = A_0$, и $P = P_0$, а также горизонтальную асимптоту $t = 0$ при $A \rightarrow \infty$ или $P \rightarrow \infty$. С учетом вида полученных экспериментальных данных целесообразным представляется отыскать регрессионную модель, отражающую физический смысл процесса в следующем виде:

$$t = t(P_{пр}, A) = \frac{K}{(P_{пр} - P_0)(A - A_0)}$$

На основе анализа экспериментальных данных найдена регрессионная зависимость [4] с коэффициентом детерминации 0,995 в виде:

$$t = t(P_{пр}, A) = \frac{0,375}{(P_{пр} + 844)(A - 0,0000414)}$$

Графическое отображение этой зависимости приведено на рис. 4.

Кроме того, проведенные эксперименты показали, что при увеличении амплитуды ультразвуковых колебаний, накладываемых на процесс прессования, интенсифицируется процесс выкрашивания отдельных фрагментов гомополимера, связанный с возникновением в материале ударных волн разрежения и сжатия, что приводит к образованию несплошностей в бурте вкладыша и снижению прочностных показателей шарнира стойки стабилизатора: в процессе прессования с амплитудами свыше $A_{max} = 85$ мкм выкрашивание становится достаточно интенсивным, чтобы оказывать влияние на прочностные характеристики изделия.

Таким образом, на поле варьируемых параметров процесса накладываются следующие ограничения:

- Максимальная амплитуда колебаний пуансона $A_{max} = 85$ мкм;
- Максимально допустимое время цикла $t_{max} = 5$ с;
- Максимально реализуемое оборудованием усилие $P_{max} = 2370$ Н.

Следует отметить, что время прессования является случайной величиной, имеющей (при расчете по имеющимся экспериментальным данным) среднеквадратичное отклонение $\sigma = 0,13$ секунды. Таким образом, для того, чтобы время осуществления процесса прессования было гарантированно меньше максимально допустимого времени цикла, необходимо ужесточить ограничение $t_{max} = (5 - 3 \cdot \sigma)$ секунд.

Графическое отображение этих ограничений приведено на рис. 5: из всего поля варьируемых параметров остается ограниченная область 0, из множества точек которой допустимо выбирать режим прессования с наложением ультразвуковых колебаний, руководствуясь дополнительными критериями. Такими критериями могут выступать снижение времени цикла, уменьшение нагрузок на оборудование, минимизация выкрашивания материала бурта вкладыша из эстетических соображений.

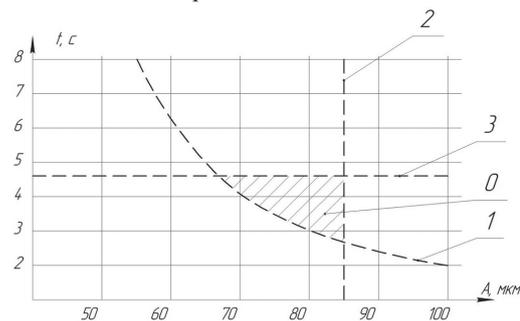


Рис. 5. Накладываемые на поле варьируемых параметров ограничения: 1 – кривая $t = t(P_{прmax}, A)$; 2 – прямая $A = A_{max}$; 3 – прямая $t = t_{max}$; 0 – область допустимых параметров процесса.

Таким образом, в условиях АО НПО «Белмаг» создан технологический режим процесса ультразвукового прессования вкладышей из высоковязкого ацетального гомополимера в виде комбинации амплитуды ультразвуковых колебаний и усилия прессования, выбранных из ограниченного диапазона, обеспечивающий получение неразъемного соединения с требуемыми показателями прочности.

Литература

1. Пат. 157644 Российская Федерация, МПК В60G21/00, F16C11/06. Стойка стабилизатора поперечной устойчивости. Гун И.Г., Калмыков Ю.В., Смирнов А.В., Пестерев Д.А., Гун Е.И., Смирнов А.В., Сальников В.В., Куцепендик В.И.; заявитель и патентообладатель АО НПО «БелМаг». – № 2014144354/11, заявл. 06.11.2014, опубл. 10.12.2015. – 3 с.
2. George Hesser. Delrin® Ацетальные полимеры. – Product Training, 2006
3. Применение ультразвукового прессования для создания неразъемных соединений в шаровых шарнирах стоек стабилизатора / Ал.В. Смирнов, И.Г. Гун. // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: материалы 73-й межрегиональной науч.-техн. конф. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2015. – Т. 1. – С. 225–227.
4. Экспериментальное изучение зависимости времени процесса ультразвукового прессования от его параметров / Гун И.Г., Осипов Д.С., Сальников В.В., Куцепендик В.И., Смирнов А.В. // Кузнечно-штамповочное производство. – 2015. – №11. – с. 24–26.

Реакционная экструзия органо-неорганических гибридных гелей на основе модифицированных полиолефинов и аппретированных минеральных наполнителей

Reaction extrusion of organic-inorganic hybrid gels based on modified polyolefins and dressed mineral fillers

Н.Т. КАХРАМАНОВ¹, Р.В. КУРБАНОВА², А.Д. ГУЛИЕВ¹, В.С. ОСИПЧИК³

N.T. KAKHRAMANOV¹, R.V. KURBANOVA², A.C. QULIYEV¹, V.S. OSIPCHIK³

¹ Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана

² Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности

³ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

¹ Institute of Polymer Materials of the Azerbaijan National Academy of Sciences

² Azerbaijan State University of Oil and Industry

³ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

najaf1946@rambler.ru

В статье рассмотрены технологические особенности реакционной экструзии нанокompозитов на основе аппретированных природных минералов и модифицированного компатибилизатором полиэтилена высокой плотности и полипропилена. В качестве природных минералов использовали клиноптилолит, везувиан, бентонит и тальк. Выбран оптимальный технологический режим реакционной экструзии. В качестве агента вулканизации использовали перекись дикумила в количестве 0,25 и 0,5% масс. Рассмотрено влияние технологических особенностей реакционной экструзии на основные физико-механические свойства нанокompозитов на основе полиолефинов.

Ключевые слова: реакционная экструзия, вулканизация, минерал, технология, бентонит, тальк, перекись дикумила

The article discusses the technological features of the reaction extrusion of nanocomposites based on dressed natural minerals and high density polyethylene modified with compatibilizer and polypropylene. Clinoptilolite, vesuvian, bentonite and talc were used as natural minerals. The optimal technological mode of reaction extrusion was selected. Dicumyl peroxide in the amount of 0.25 and 0.5 wt.% was used as a vulcanization agent. The influence of technological features of reaction extrusion on the basic physicochemical properties of nanocomposites based on polyolefins is considered.

Keywords: reactive extrusion, vulcanization, mineral, technology, bentonite, talc, bentonite, dicumyl peroxide

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-57-61

Экструзионный метод переработки пластмасс является наиболее распространенным методом осуществления их химической модификации. В процессе экструзии представляется возможным не только провести физическое смешение компонентов смеси с целью получения композитного полимерного конструкционного материала, но и осуществить возможность проведения химической реакции [1–3]. Под химической реакцией подразумевается смешение компонентов смеси с одновременной сшивкой или прививкой полярных мономеров или олигомеров к макроцепи полиолефина. Такой метод переработки полимеров носит название реакционной экструзии или механо-химического синтеза композитных материалов. В процессе механо-химического синтеза фактически получается полимер с новыми структурными особенностями и свойствами [4, 5].

Обычно в процессе реакционной экструзии получают синтезированные материалы на основе смесей полимеров или олигомеров. Однако по мере расширения областей применения композитов появляются все более сложные задачи, связанные с улучшением совместимости полимерной матрицы с неорганическим компонентом – частицами наполнителя. Как правило, полиолефины относятся к числу неполярных полимеров, а минеральные наполнители – полярных. Существование разнополярности у смешиваемых компонентов, собственно, и создает проблемы, связанные с их технологической совместимостью. Проводятся различные исследования для решения этих проблем. В большинстве случаев про-

блема технологической совместимости компенсировалась некоторым улучшением конечных свойств [6–8]. Но проводимые нами многочисленные исследования в этом направлении показали, что самым эффективным способом улучшения совместимости полимер-минеральных систем является аппретирование неорганического наполнителя кремнийорганическими соединениями. Введение аппрета обуславливает формирование химически связанных друг с другом органо-неорганических структурных образований. При этом введение полярных мономеров в состав полимерной матрицы позволяет достигнуть химического связывания полимерной матрицы с аппретом и частицами минерального наполнителя с образованием своеобразных кластеров, усиливающих прочность надмолекулярной структуры, и синтезированного композитного материала [9–11].

Принимая во внимание, что разработанные материалы относятся к числу сравнительно новых типов композитов, понятно, насколько важным является изучение технологических особенностей их переработки в процессе реакционной экструзии по мототрем-технологии. По этой технологии весь процесс смешения и химического модифицирования полимерной матрицы протекает в едином технологическом цикле.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовали следующие полиолефины: полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и полипропилен (ПП).

ПЭВП. Плотность – 0,946 г/см³, показатель текучести расплава (ПТР) – 5,6 г/10 мин., разрушающее напряжение – 31,3 МПа, модуль упругости при изгибе – 753 МПа, относительное удлинение – 435%, теплостойкость – 119°C, температура плавления – 131°C, степень кристалличности – 78%.

ПП. Плотность – 913 кг/м³, показатель текучести расплава (ПТР) – 0,72 г/10 мин, разрушающее напряжение (σ) – 27,6 МПа, модуль упругости при изгибе – 772 МПа, относительное удлинение – 155%.

В качестве компатибилизатора использовали маленинизированный ПП (ППМА) марки Fusabond P-353 с 5,6% масс. привитыми звеньями МА. Маленинизированные полимеры являются одним из широко известных семейств модифицированных полимеров и используются как активаторы и ускорители адгезии. Ангидридные группы могут вступать в реакцию с амино-, эпокси- и спиртовой группами. Маленинизированные полимеры также используются для увеличения адгезии пластика к металлу, улучшения когезии между полимером и частицами наполнителя. Значение показателя текучести расплава (ПТР) ПЭМА составляет 19,6 г/10 мин.

Клиноптилолит (КТЛ) Агдагского месторождения Азербайджана, имеет типичную оксидную формулу $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Мелкодисперсный клиноптилолит был представлен Институту Геологии и Геофизики НАН Азербайджана.

Везувиан (ВЗ) – природный желто-зеленый минерал, силикат кальция и алюминия сложного состава со структурой островного типа из группы везувиана. Кристаллы везувиана часто имеют столбчатую, призматическую или пирамидальную форму. Крупные кристаллы обычно находят в известковых скарпах. В данном случае в качестве природного минерального наполнителя используется везувиан Кедобекского месторождения Азербайджана следующего состава: $\text{Ca}_{10}(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_4[\text{SiO}_4]_5 \cdot [\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{OH})_4$.

Тальк (Тл) $(3\text{MgO}_4\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O})$, ТУ-21-25-2-92 получен из горной породы талькина. Тальк использовали в работе для сравнения как классический минеральный наполнитель для полимеров.

Бентонит (Бг) представляет собой смесь природных алюмосиликатных минералов, основу которых составляет монтмориллонит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (60–70%). В бентонитах присутствуют каолинит и другие минералы.

Наночастицы вышеуказанных минеральных наполнителей размером 70–110 нм получали на аналитической мельнице А-11 при максимальной скорости вращения ротора 30000 об/мин.

Размер наночастиц определяли на приборе модели STA PT1600 Linseiz, Германия, он составлял 80–120 нм.

Аппретирование наночастиц минеральных наполнителей осуществляли при температуре 90°C в подкисленной HCl (pH = 3,5) дистиллированной воде в присутствии кремнийорганического соединения АГМ-9 (γ -аминопропилтриэтоксисилан) – $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ в течение 8 часов. В результате алкоксидного метода золь-гель синтеза между гидроксильными группами молекул АГМ-9 и наполнителя на поверхности наночастиц формировался в виде паутины тонкий монослой сшитой структуры кремнийорганического соединения (гель). В результате этой реакции были получены аппретированные нанонаполнители на основе клиноптилолита – АКТЛ, везувиана – АВЗ, талька – АТЛ и бентонита – АБТ.

Реакционную экструзию нанокомпозиов проводили на одночервячном экструдере с длиной материального цилиндра 800 мм и диаметром шнека 35 мм. Все компоненты (полимерную матрицу и аппретированные наночастицы) подвергали предварительно сухому смешиванию. После этого подготовленную смесь вводили в бункер экструдера. Скорость вращения шнека регулировалась асинхронным двигателем мощностью 15 квт и составляла 25–50 об/мин. Давление экструзии регулировалось в пределах 30–60 МПа. Нагрев материального цилиндра осуществлялся с помощью нагревательных пакетов: 4 на материальном цилиндре и 1 на формующей головке. Формующая головка имела щелевое отверстие, позволяющее получать листы шириной 150 мм и толщиной 1,5–2 мм. Из этих листов вырубались образцы (лопатки) для определения разрушающего напряжения и относительного удлинения. Экструдер состоит из четырех зон: зоны питания, зоны пластикации, зоны дозирования и головки экструдера. Теплостойкость полимерных нанокомпозиов определяли по методу Вика.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на капиллярном реометре марки MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 (INSTRON, Италия) в температурном диапазоне 190–250°C и в интервале нагрузок – 2,16–21,6 кг, отношение длины сопла к диаметру капилляра – 24.

Испытания разрушающего напряжения, относительного удлинения нанокомпозиов проводили, соответственно, в соответствии с ГОСТ 11262-80. Результаты испытания обработаны статистически по ГОСТ 14359-69. Для определения каждого показателя прочностных характеристик испытывалось по 5 образцов.

Результаты и их обсуждение

Реакционная экструзия осуществлялась в результате термомеханического воздействия шнека на полимерную матрицу в материальном цилиндре. В процессе воздействия температуры происходило расплавление полиолефина и компатибилизатора с одновременным перемешиванием расплава композиции с аппретированными наночастицами природного минерала. Поступающая в зону питания смесь гранул и наполнителя заполняет межвитковое пространство, уплотняясь вследствие постепенного уменьшения глубины нарезки шнека. В этом случае образуется «пробка», которая, перемещаясь вдоль винтовой нарезки шнека, достигает зоны пластикации, где, собственно, происходит расплавление полимера. На этом участке перед входом в зону дозирования и резкого снижения глубины винтовой нарезки шнека возрастает давление экструзии, которое во многом определяется вязкостью полимерной матрицы и скоростью вращения шнека. Далее полимерная смесь под давлением попадает в зону дозирования, где в основном происходит гомогенизация и равномерное разогревание и смешение компонентов композита [12].

С одной стороны, сам процесс экструзии при термомеханическом смешении компонентов способствовал образованию полимерных макрорадикалов, которые, рекомбинируя между собой, приводили к формированию сшитой полимерной структуры. С другой стороны, не исключено, что под воздействием температуры и сильного напряжения сдвига в расплаве между макроцепями ПЭМА и аппретированным минеральным наполнителем возникала ковалентная связь ПЭМА–O–Si–O–Me–, а между молекулами аппрета –O–Si–O–Si–O–сшитые структуры [13]. Таким образом, в результате образования смешанных ковалентных связей были сформированы химически сшитые структуры – гель-фракции [14].

В ряде работ [10, 11, 14] нами было показано, что наиболее высокие значения прочностных свойств нанокомпозиов можно достигнуть при концентрации природных наполнителей в полиолефинах в количестве 5,0% масс. При этом с целью улучшения технологической совместимости компонентов смеси использовали компатибилизатор с содержанием 5,6% масс. МА. В задачу исследования входило не только изучить влияние типа аппретированного наполнителя, но и процесса вулканизации нанокомпозиов на технологические особенности реакционной экструзии.

Первоначально рассмотрим влияние компатибилизатора и типа аппретированного наполнителя на технологический режим экструзии нанокомпозиов. В данной работе в качестве объекта исследования были использованы нанокомпозиы только с 5,0% масс. содержанием наполнителя.

В таблице 1 приводится оптимальный технологический режим экструзии нанокомпозиов на основе ПЭВП с различными минеральными наполнителями. Анализируя данные в этой таблице, можно установить, что независимо от типа наполнителя с увеличением температуры материального цилиндра наблюдается снижение времени пребывания расплава в материальном цилиндре. Только при температуре в головке экструдера 230°C происходит обратный процесс, связанный с увеличением времени пребывания расплава композита в материальном цилиндре. По всей видимости, это обусловлено тем, что при сравнительно высокой температуре экструзии происходит резкое снижение вязкости ПЭВП, в результате которого в материальном цилиндре увеличивается обратный поток расплава. И действительно, в межвитковом пространстве в расплаве формируются несколько потоков, основными из которых являются прямой и обратный. Прямой поток (вдоль оси шнека) в основном характеризует производительность экструдера, а обратный возникает вследствие высокого давления, создаваемого в

Таблица 1. Влияние температурного режима материального цилиндра экструдера на основные физико-механические свойства нанокompозитов на основе ПЭВП, компатибилизатора и аппретированных природных минералов АКТЛ, АВЗ, АТЛ и АБТ.

№№	Состав (% масс.) и температурный режим материального цилиндра, °С	Время пребывания расплава в экструдере, сек	Разрушающее напряжение, вдоль/поперек, МПа	Относительное удлинение, вдоль/поперек, %
<u>93ПЭВП + 2ПЭМА + 5АКТЛ</u>				
1	140-160-170-180-185*	153	29,5/29,2	395/405
2	140-165-175-185-190*	141	30,9/30,3	380/405
3	140-165-175-190-200*	118	34,4/32,9	390/410
4	140-165-180-195-210*	97	31,5/28,7	390/410
5	140-170-185-210-230*	114	29,8/28,0	395/410
<u>93ПЭВП + 2ПЭМА + 5АВЗ</u>				
6	140-160-170-180-185*	145	30,4/30,0	355/370
7	140-165-175-185-190*	134	32,2/31,7	355/370
8	140-165-175-190-200*	112	34,9/32,3	360/370
9	140-165-180-195-210*	95	33,7/31,8	360/375
10	140-170-185-210-230*	124	31,9/29,5	355/375
<u>93ПЭВП + 2ПЭМА + 5АТЛ</u>				
11	140-160-170-180-185*	150	29,9/29,5	340/350
12	140-165-175-185-190*	139	31,4/30,8	340/350
13	140-165-175-190-200*	115	34,6/32,5	340/350
14	140-165-180-195-210*	86	30,2/28,1	340/355
15	140-170-185-210-230*	109	29,7/27,4	330/355
<u>93ПЭВП + 2ПЭМА + 5АБТ</u>				
16	140-160-170-180-185*	164	29,3/29,0	335/345
17	140-165-175-185-190*	141	31,4/30,7	335/340
18	140-165-175-190-200*	124	33,6/31,5	340/350
19	140-165-180-195-210*	100	35,8/33,7	340/350
20	140-170-185-210-230*	127	32,5/30,2	340/350

* температура в головке экструдера

Таблица 2. Влияние температурного режима материального цилиндра экструдера на основные физико-механические свойства нанокompозитов на основе ПП, ППМА и аппретированных природных минералов АКТЛ, АВЗ, АТЛ и АБТ.

№№	Состав (% масс.) и температурный режим материального цилиндра, °С	Время пребывания расплава в экструдере, секунд	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %
<u>93ПП + 2ППМА + 5АКТЛ</u>				
1	160-170-180-190-200*	141	34,6/34,2	105
2	160-175-185-190-200*	139	36,4/35,3	105
3	160-175-185-190-210*	112	39,8/37,9	115
4	160-175-185-195-215*	90	41,4/38,7	115
5	160-175-190-220-230*	108	38,8/36,9	115
<u>93ПП + 2ППМА + 5АВЗ</u>				
6	160-170-180-190-200*	140	35,4/35,0	95
7	160-175-185-190-200*	132	37,2/36,8	95
8	160-175-185-190-210*	108	39,7/37,3	100
9	160-175-185-195-215*	85	41,3/38,8	100
10	160-175-190-210-230*	114	39,2/37,2	105
<u>93ПП + 2ППМА + 5АТЛ</u>				
11	160-170-180-190-200*	152	35,8/35,5	100
12	160-175-185-190-200*	135	37,3/36,8	100
13	160-175-185-190-210*	111	39,5/37,6	100
14	160-175-185-195-215*	88	41,5/38,2	105
15	160-175-190-210-230*	112	37,9/35,4	105
<u>93ПП + 2ППМА + 5АБТ</u>				
16	160-170-180-190-200*	144	35,0/34,8	100
17	160-175-185-190-200*	136	36,5/36,2	100
18	160-175-185-190-210*	121	39,4/37,5	105
19	160-175-185-195-215*	97	40,3/38,0	105
20	160-175-190-210-230*	131	38,9/36,4	105

* температура в головке экструдера

зоне сжатия (пластикации) перед входом в дозирующую зону. Есть основание полагать, что при высокой температуре в зоне дозирования вязкость расплава снижается настолько, что возрастает вероятность возникновения обратного потока расплава, влияющего на снижение производительности экструдера. Этим, собственно, и объясняется увеличение времени пребывания полимерной матрицы в материальном цилиндре при высокой температуре [13].

В таблице 1 приводятся также данные, показывающие изменение разрушающего напряжения и относительного удлинения в зависимости от типа наполнителя и расположения вырубленной лопатки вдоль и поперек экструзионного листа. Как видно из этой таблицы, самые высокие значения разрушающего напряжения наблюдаются у образцов, лопатки которых были вырублены вдоль направления экструзии листа. Наибольшие различия в разрушающем напряжении проявляются в основном у тех образцов, которые были получены при сравнительно высоком температурном режиме экструзии.

При этом относительное удлинение образцов, вырубленных вдоль и поперек экструзии, лишь незначительно различаются между собой. Такое различие в значении разрушающего напряжения обусловлено тем, что тянущее устройство экструдера способствует увеличению ориентационного эффекта вдоль экструзии листового материала. Есть основание полагать, что чем выше температура и сильнее происходит растягивание листового материала в процессе экструзии, тем больше становится ориентационный эффект, увеличивающий разницу в значении разрушающего напряжения образцов, полученных вдоль и поперек листового изделия.

Представлялось интересным проверить, как тип полимерной матрицы влияет на режим экструзии. Так, например, в таблице 2 приводится технологический режим экструзии нанокompозитов на основе ПП, модифицированного компатибилизатором. Из сопоставительного анализа данных, приведенных в этой таблице, можно установить, что независимо от типа используемого аппретирован-

ного наполнителя с увеличением температурного режима экструзии наблюдается закономерное снижение времени нахождения полимерной матрицы в материальном цилиндре. Только при самом высоком температурном режиме материального цилиндра начинается процесс возрастания времени нахождения полимерной матрицы. Есть основание полагать, что и в рассматриваемом варианте при относительно высоком температурном режиме начинает возрастать скорость обратного потока расплава, что, несомненно, сказывается на снижении производительности экструдера. Наряду с этим можно заметить, что с увеличением температуры наблюдается возрастание разрушающего напряжения с максимумом при технологическом режиме 160–175–185–195–215*. Только при очень высоком температурном режиме расплава, независимо от типа используемого наполнителя, имеет место некоторое снижение разрушающего напряжения. Это обстоятельство, по-видимому, может быть связано с протеканием термодеструкции и резким перепадом температуры экструзионного полотна при его охлаждении, в результате которого наноккомпозит частично аморфизуется. В таких случаях не исключается некоторое снижение разрушающего напряжения. Относительное удлинение наноккомпозитов остается практически менее чувствительным к температурному режиму экструзии. Рассмотрено влияние образцов лопаток, вырубленных из экструзионных листов вдоль и поперек направления экструзии. Как видно из экспериментальных данных, в рассматриваемых композитах на основе ПП также установлены относительно высокие значения разрушающего напряжения образцов, вырубленных вдоль направления экструзии. Как и в случае композитов на основе ПЭВП, при сравнительно низком температурном режиме экструзии разница по разрушающему напряжению у образцов, полученных вдоль и поперек экструзионного листа, незначительна. Только с повышением температурного режима экструзии эта разница в значении разрушающего напряжения возрастает.

Следующим важным этапом исследования является изучение влияния технологических особенностей реакционной экструзии на процесс вулканизации наноккомпозитов. В качестве вулканизирующего агента использовали ПД. В ряде работ нами было показано, что оптимальным в составе композитов является содержание ПД в количестве, не превышающем 0,5% масс. [13]. При таком содержании ПД механо-химический синтез обеспечивает возможность получения наноккомпозитов, характеризующихся не только улучшенными прочностными показателями, но и способностью к переработке методами экструзии и литья под давлением.

В таблице 3 на примере наноккомпозитов на основе ПЭВП + ПЭМА + 5,0% масс. аппретированный наполнитель показано, что при выбранном оптимальном температурном режиме экструзии введение ПД в их состав оказывает заметное влияние на их основные физико-механические свойства. Анализируя экспериментальные данные, представленные в этой таблице, можно установить, что введение сшивающего агента (ПД) способствует увеличению разрушающего напряжения и теплостойкости наноккомпозитов при сохранении ПТР на достаточном для их переработки концентрационном уровне. Важно отметить, что при получении вулканизированных термопластов и их наполненных композитов первостепенное значение приобретает подбор таких температурных режимов переработки, при которых полимерная матрица не теряет бы способность расплава к течению. Введение небольших концентраций ПД

позволяет получить сшитые композиции с редкосетчатой структурой, что крайне важно для обеспечения их перерабатываемости методами экструзии и литья под давлением [15–17]. Следует также отметить, что при необходимости реакционная экструзия позволяет получить композиты также и в виде гранул. В этом случае представляется возможным использовать гранулированный вулканизированный наноккомпозит для получения конструкционных изделий методом литья под давлением.

Относительно высокие значения ПТР сшитых наноккомпозитов обусловлены тем, что имеющийся в составе наноккомпозита ПЭМА имеет значение ПТР на уровне 19,6 г/10 мин. Кроме того, используемые природные наполнители относятся к числу слоистых минералов, которые в процессе экструзии и термомеханического воздействия выделяют в полимерный расплав полярные поверхностно-активные вещества (ПАВ), глицерин, которые подобно агентам смазки способствуют улучшению ПТР наноккомпозитов [11]. Невулканизированный композит на основе ПЭВП + ПЭМА + 5,0% масс. наполнитель имеет значение ПТР 7,0–9,0 г/10 мин. В результате введения ПД в количестве 0,25 и 0,5% масс. наблюдается закономерное снижение ПТР исходного композита соответственно в 3–8 раз.

Эффективность действия слоистых алюмосиликатов проявляется в том, что в результате интеркаляции полимерных макроцепей в межслоевое пространство наночастиц происходит их эксфолиация на более мелкие образования с одновременным выделением ПАВ [18].

Аналогичным образом нами было изучено влияние концентрации ПД на свойства наноккомпозитов на основе ПП + ПЭМА + 5,0% масс. минеральный аппретированный наполнитель, результаты исследования которых сведены в таблицу 4. Как видно из представленных экспериментальных данных, и в данном случае наиболее эффективным оказалась концентрация ПД в пределах 0,25 и 0,5% масс. При более высоких концентрациях ПД композиты переходили в неплавкое стеклообразное состояние, что было крайне неприемлемым с точки зрения их переработки. Из сопоставительного анализа приведенных в таблице 4 данных можно заметить, что с увеличением концентрации ПД от 0,25 до 0,5% масс. наблюдается возрастание величины разрушающего напряжения и теплостойкости наноккомпозитов. В образцах на основе ПП характер изменения свойств идентичен случаю использования композитов на основе ПЭВП.

Следует отметить, что при выборе температурного режима реакционной экструзии мы исходили из того, что ПД относится к числу очень активных и чувствительных к температуре перекисных инициаторов. Кроме того, в результате протекания сшивки и формирования сшитой пространственной структуры происходило заметное повышение вязкости расплава. Поэтому выбор температурного режима экструзии основывался на максимально допустимых для переработки наноккомпозитов технологических возможностях экструзионного агрегата.

Таким образом, рассмотрены технологические особенности реакционной экструзии наноккомпозитов на основе модифицированных компатибилизатором полиолефинов и аппретированных минеральных наполнителей. Показано влияние различных минеральных природных наполнителей и температурного режима экструзии на основные свойства наноккомпозитов на основе ПЭВП и ПП. Установлено, что независимо от типа используемого природ-

Таблица 3. Влияние концентрации ПД на свойства вулканизированных наноккомпозитов на основе ПЭВП + ПЭМА + 5,0% масс. наполнитель при оптимальном температурном режиме экструзии 140–165–175–190–200*.

№№	Состав, % масс,	Разрушающее напряжение, МПа	Теплостойкость по Вика, °С	ПТР, г/10 мин,
1	ПЭВП + ПЭМА + 5АКТЛ + 0,25 ПД	34,2	135	2,85
2	0,50 ПД	35,8	152	1,02
3	ПЭВП + ПЭМА + 5АВЗ + 0,25 ПД	33,9	132	3,01
4	0,50 ПД	36,0	148	1,15
5	ПЭВП + ПЭМА + 5АТЛ + 0,25 ПД	34,5	134	2,79
6	0,50 ПД	35,7	150	1,12
7	ПЭВП + ПЭМА + 5АБТ + 0,25 ПД	35,4	136	2,88
8	0,50 ПД	36,8	155	1,05

Таблица 4. Влияние концентрации ПД на свойства вулканизованных нанокompозитов на основе ПП + ПЭМА + 5,0% масс. наполнителя при оптимальном температурном режиме экструзии 160–175–185–195–215*.

№№	Состав, % масс	Разрушающее напряжение, МПа	Теплостойкость по Вика, °С	ПТР, г/10 мин
1	ПП + ПЭМА + 5АКТЛ + 0,25 ПД	39,7	155	2,33
2	0,5 ПД	42,6	164	1,12
3	ПП + ПЭМА + 5АВЗ + 0,25 ПД	40,0	153	2,51
4	0,5 ПД	43,2	165	1,25
5	ПП + ПЭМА + 5АТЛ + 0,25 ПД	38,5	152	2,05
6	0,5 ПД	40,4	165	1,22
7	ПП + ПЭМА + 5АБТ + 0,25 ПД	39,3	154	2,61
8	0,5 ПД	42,6	165	1,42

ного минерального алюмосиликатного наполнителя оптимальный процесс экструзии нанокompозитов и его вулканизатов на основе ПЭВП протекает при оптимальном температурном режиме материального цилиндра 140–165–175–190–200*, а нанокompозитов на основе ПП в температурном поле 160–175–185–195–215*.

Установлено, что введение ПД в количестве 0,25–0,5% масс. способствует увеличению разрушающего напряжения и теплостойкости нанокompозитов.

Литература

1. Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М., Осипчик В.С. Структура и физико-механические свойства смесей полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера. // Пластические массы, 2017, №9–10, с.12–16.
2. Симонов-Емельянов И.Д. Принципы создания и переработки композиционных материалов дисперсной структуры. // Пластические массы, 2005, №1, с.11–16.
3. Кравченко Т.П., Ермаков С.Н., Кербер М.Л. и др. Научно-технические проблемы получения композиционных материалов на основе конструкционных термопластов. // Пластические массы, 2010, №10, с. 32–37.
4. Помогайло А.Д. Молекулярные полимер-полимерные композиции. Синтетические аспекты. // Успехи химии, 2002, 71, №1, с. 5–38.
5. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение (обзор). // Пластические массы. 2016, №1–2, с.49–57.
6. Функциональные наполнители для пластмасс / под ред. М. Ксантоса, пер. с англ. Под ред. Кулезнева В.Н. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010, 462 с.
7. Дудочкина Е.А., Лямкин Д.И., Рудаков Г.Ф. Модификация технологических и механических свойств высоконаполненных полиэтиленовых композиций. // Пластические массы, 2018, №7–8, с.44–47.
8. Симонов-Емельянов И.Д., Апексимов Н.В., Трофимов А.Н. и др. Структурообразование, составы и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов. // Пластические массы, 2012, №6, с.7–13.
9. Кахраманов Н.Т., Гулиев А.Д., Песецкий С.С. Динамически вулканизованные нанокompозиты на основе модифицированного рандом полипропилена, бутадиен-нитрильного каучука и каолина. // Композиты и наноструктуры, 2019, т.11, вып.4(44), с.131–136.
10. Kurbanova R.V., Kakhramanov N.T. Hybrid Nanocomposites Based on High-Density Functionalized Polyethylene and Sized Bentonite. // Polymer Science, Series D, 2020, Vol. 13, No. 1, pp. 106–111.
11. Курбанова Р.В., Кахраманов Н.Т. Гибридные нанокompозиты на основе функционализированного полиэтилена высокой плотности и аппретированного бентонита. // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2019, №7, с.17–25.
12. Мозжухин В.Б., Милов В.И., Беспалова О.В., Болдырева С.Д. Влияние технологического оборудования и технологии получения высоконаполненных композиций на основе полиолефинов на их физико-механические свойства. // Пластические массы, 2013, №1, с.54–56.
13. Kakhramanov N.T., Mustafayeva F.A., Allakhverdiyeva Kh.V. Technological features of extrusion of composite materials based on mixtures of high and low density polyethylene and mineral fillers. // Azerbaijan chemical journal, 2019, № 4, p.11–16.
14. Курбанова Р.В., Кахраманов Н.Т., Косева Н.С., Кахраманлы Ю.Н. Гибридные нанокompозиты на основе полипропилена и клинотилолита. // Пластические массы, 2019, №3–4, с.32–34.
15. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В., Долбин И.В. Взаимосвязь структуры нанонаполнителя и свойств полимерных нанокompозитов: фрактальная модель. // Материаловедение, 2019, №7, с.19–22.
16. Лямкин Д.Н., Скрозников С.В., Жемерикин А.Н. Влияние способа сшивания на стабильность химической сетки полиэтиленовой изоляции кабельных изделий при термомеханическом воздействии. // Пластические массы, 2012, №2, с.25–28.
17. Машков Ю.К., Калистратова Л.Ф., Кропотин О.В. Развитие методов формирования эффективных структурно-фазовых состояний полимерных композитов на основе ПТФЭ. // Пластические массы, 2017, №3–4, с.12–14.
18. Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б., Алиева Ф.М., Гаджиева Р.Ш. Реологические свойства полимерных композитов на основе везувияна и термопластичного этилен-пропиленового блок-сополимера. // Пластические массы, 2018, №11–12, с. 3–6.

Влияние количества слоев армирующего материала на толщину и весовые характеристики углепластиковых деталей, получаемых методом вакуумной инфузии

Effect of number of layers of the reinforcing material on the thickness and weight characteristics of carbon fiber parts produced by vacuum infusion

В.В. СОКОЛОВ, П.Ю. АНТИПОВ, О.А. ГОЛИШЕВ, С.В. ДОЛИНСКИЙ

V.V. SOKOLOV, P.YU. ANTIPOV, O.A. GOLISHEV, S.V. DOLINSKY

АО «Кронштадт», г. Москва

Kronshtadt JSC, Moscow

skit988@mail.ru

В данной работе установлены закономерности, связывающие количество слоев армирующего материала в преформе с толщиной и плотностью углепластиковых деталей, получаемых методом вакуумной инфузии. Показано, что в ПКМ, состоящих из малого количества слоев, толщина монослоя заметно выше, а плотность ниже, чем в многослойных композитах.

Ключевые слова: углепластик, толщина композитных деталей, вакуумная инфузия

In this work, regularities have been established that relate the number of layers of reinforcing material in a preform with the thickness and density of carbon fiber parts obtained by vacuum infusion. It is shown that in PCMs consisting of a small number of layers, the thickness of the monolayer is noticeably higher and the density is lower than in multilayer composites.

Keywords: carbon fiber reinforced plastic, thickness of composite parts, vacuum infusion

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-62-64

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) получили широкое распространение в самолетостроении, что объясняется уникальным сочетанием их свойств, таких как высокая прочность и низкая плотность. Одним из наиболее динамично развивающихся методов производства ПКМ является вакуумная инфузия. Вакуумная инфузия – это процесс пропитки армирующих материалов связующим с помощью разряжения, возникающего из-за разницы давлений между окружающей средой и загерметизированной формой, находящейся под вакуумом.

Планер современного самолета, выполненный на основе полимерных композиционных материалов, состоит из множества отдельно формируемых деталей. Соединение этих деталей между собой производится различными способами. Существуют три основных вида соединений, применяемых в самолетостроении: клеевые, механические и комбинированные клеомеханические [1]. Необходимость сборки планера из отдельных деталей обуславливает высокие требования к точности их размеров. Даже незначительное отклонение от заданной геометрии стыкуемых деталей может спровоцировать существенные трудности при их сборке. Поэтому геометрическая точность композитных деталей авиационного назначения наряду с механическими характеристиками является важнейшим показателем их качества.

Одним из основных геометрических параметров детали является ее толщина. Толщина композиционного материала складывается из толщин составляющих его монослоев. Монослой (основной структурный элемент волокнистых композитов) – плоский или изогнутый элемент, состоящий из полимерного связующего и одного слоя армирующего материала.

Толщина монослоя и, как следствие, толщина композита варьируется в значительных пределах и определяется множеством факторов, таких как давление формования, схема армирования, тип переплетения ткани, а также другие ее текстильные характеристики. В работах [2, 3, 4] приведены данные по различным армирующим тканям на основе стеклянных и углеродных волокон, иллюстрирующие, что

с увеличением давления формования происходит заметное снижение толщины монослоя (h_m). Причем наиболее резкое уменьшение h_m происходит при увеличении давления от 0 до ~0,1 МПа, то есть при переходе от контактного формования к безавтоклавным методам получения композитных деталей (вакуумная инфузия, вакуумное формование). При дальнейшем увеличении давления до 7 МПа кривая уплотнения преформы изменяется не так интенсивно. Изменение толщины монослоя композиционного материала сопровождается изменением соотношения его основных компонентов и, как следствие, плотности. Еще одним важным, но малоизученным фактором, оказывающим влияние на толщину монослоя и плотность ПКМ, является количество слоев в преформе.

Целью данной работы является установление закономерностей, связывающих количество слоев с толщиной и плотностью композита, формируемого методом вакуумной инфузии.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследований в работе использовали сформованные методом вакуумной инфузии ортогонально-армированные пластины с габаритами 900×900 мм на основе равнопрочных углеродных тканей производства ООО «Итекма»:

– марки 22502 саржевого переплетения с поверхностной плотностью 200 ± 10 г/м²;

– марки 21701 полотняного переплетения с поверхностной плотностью 110 ± 20 г/м².

Остаточное давление, при котором осуществлялось формование образцов, не более 1300 Па. В качестве связующего была выбрана эпоксидная смола Т67 производства ООО «Итекма». Соотношение основных компонентов в изготовленных ПКМ устанавливали методом химического травления. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Измерение толщины каждой пластины выполняли не менее чем в 200 точках при помощи калибр-скобы Mitutoyo 209-572. Толщину монослоя рассчитывали как отношение толщины пластин к количеству армирующих слоев.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, 2 показаны зависимости толщины монослоя от количества слоев в углепластиковых пластинах на основе тканей 22502 и 21701.

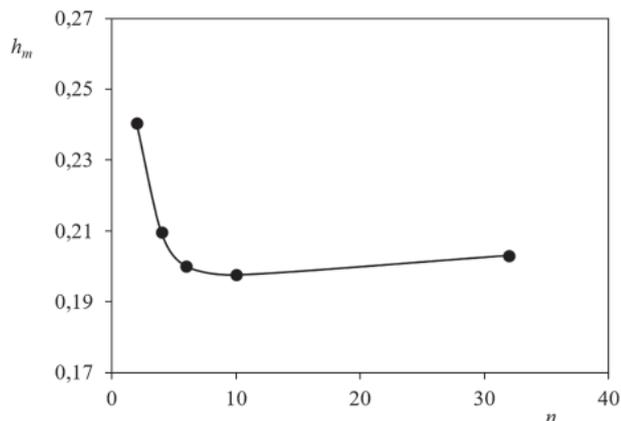


Рис. 1. Зависимость толщины монослоя от количества слоев армирующего материала в углепластиковых пластинах на основе ткани 22502.

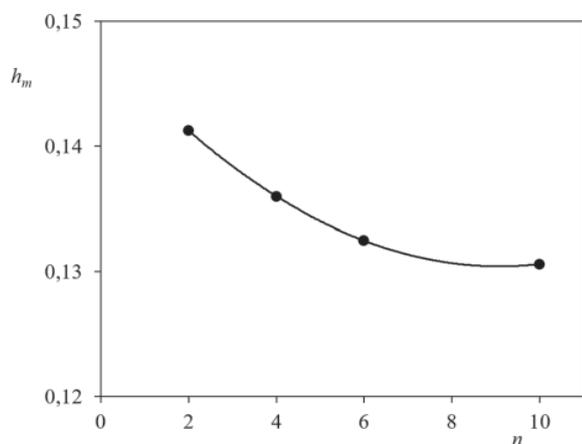


Рис. 2. Зависимость толщины монослоя от количества слоев армирующего материала в углепластиковых пластинах на основе ткани 21701.

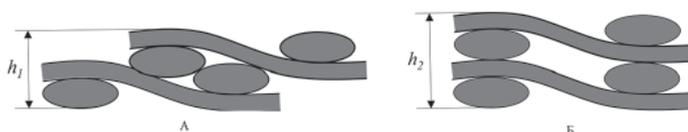


Рис. 3. Схемы размещения двух слоев ткани при сборке преформы, где $h_1 < h_2$.

Из рис. 1, 2 видно, что с ростом количества слоев с 2 до 6 происходит заметное снижение толщины монослоя (h_m) рассматриваемых образцов: на ~18 и 8% у пластин из тканей 22502 и 21701 соответственно. Дальнейшее увеличение числа слоев не приводит к существенному изменению h_m . Представленные закономерности можно объяснить с точки зрения различной плотности упаковки армирующего материала (АМ) в изготовленных образцах. Сборка преформы осуществляется посредством последовательной укладки слоев армирующей ткани. Ткань не является однородной по толщине, что обусловлено перекрытиями – местами в которых нити основы пересекаются с нитями утка. При укладке ткани на ткань предыдущего слоя ячейки могут быть компактно уложены в ячейки предыдущей ткани (рис. 3А) или, напротив, могут не войти друг в друга и сформировать зазор (рис. 3Б). Плотность упаковки описывается в данном случае коэффициентом вложения (nesting factor), который рассчитывается по следующей формуле:

$$NF = h_m / h_c$$

где h_c – толщина одного слоя композита [5, 6]. Если слои ткани располагаются точно друг на друге без смещения, то вложение отсутствует и $NF = 1$. Если они располагаются со смещением – плотность упаковки АМ возрастает, а NF принимает значение < 1 .

По всей видимости, с увеличением количества слоев с 2 до 6 вероятность их компактного размещения возрастает, что характеризуется заметным уменьшением NF (рис. 4). При дальнейшем

росте количества слоев коэффициент вложения изменяется не столь значительно, сохраняясь в пределах от 0,7 до 0,73.

Пониженная плотность упаковки АМ в двухслойной пластине на основе ткани 22502 ($NF = 0,86$) по сравнению с аналогичным образцом из ткани 21701 ($NF = 0,79$), по-видимому, обусловлена тем, что последняя ткань является редкой. Редкой называется ткань, расстояния между нитями в которой превышают ширину самих нитей. Увеличенные ячейки редкой ткани создают возможность для более плотной укладки слоев.

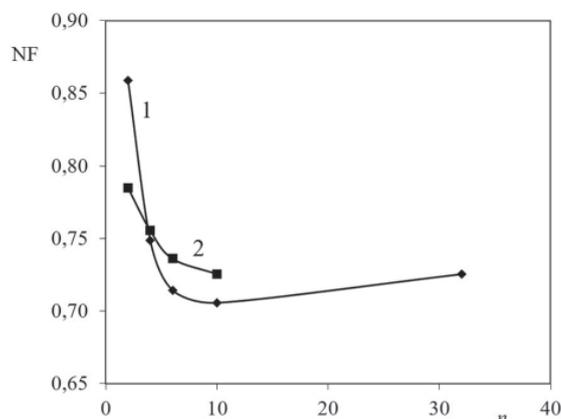


Рис. 4. Зависимость усредненного коэффициента вложения в углепластиковых пластинах на основе тканей 22502 (1) и 21701 (2) от количества слоев.

На примере рассматриваемых образцов установлено, что NF по площади композитной детали характеризуется неоднородностью, о чем свидетельствует разброс ее толщины. Так, в двухслойной пластине на основе ткани 22502 есть зоны, в которых толщина составляет 0,40 мм, что соответствует $NF = 0,69$ и объясняется высокой плотностью упаковки АМ. При этом в той же пластине присутствуют области с толщиной 0,58 мм ($NF = 1$). Увеличение количества слоев, приводящее к уплотнению преформы, способствует уменьшению разброса NF по площади детали и, как следствие, сокращает разброс толщины монослоя (рис. 5).

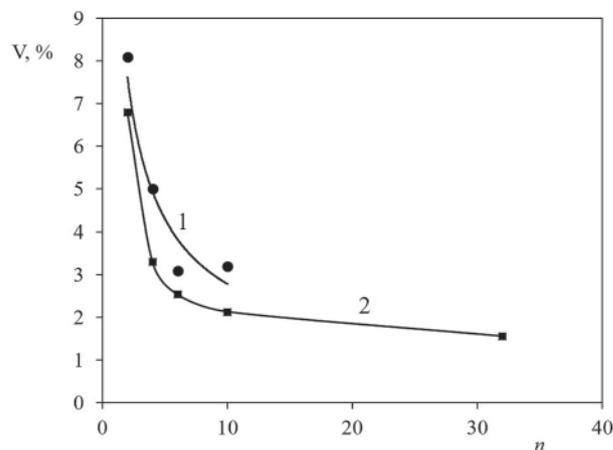


Рис. 5. Зависимость коэффициента вариации (V) толщины монослоя от количества слоев для углепластиковых пластин на основе тканей 21701 (1) и 22502 (2).

Количество слоев в преформе из-за вышеописанного эффекта оказывает влияние на соотношение основных компонентов в композиционном материале и, как следствие, на его плотность. На рис. 6, 7 проиллюстрировано, что с ростом количества составляющих преформу слоев происходит увеличение содержания волокна в рассматриваемых углепластиках и, как следствие, повышение их плотности. Такой эффект можно объяснить тем, что увеличение количества слоев, сопровождаемое снижением NF , способствует уменьшению пустот в преформе, заполняемых связующим при пропитке. Изменение n в преформе от 2 до 10 приводит к увеличению:

- объемного содержания волокна в ПКМ на 7 и 10% для пластин на основе ткани 21701 и 22502 соответственно;
- плотности ПКМ на 1,5 и 2% для пластин на основе ткани 21701 и 22502 соответственно.

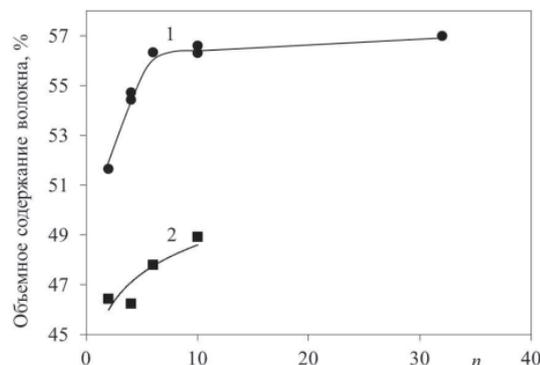


Рис. 6. Зависимость объемного содержания волокна в углепластиковых пластинах на основе тканей 22502 (1) и 21701 (2) от количества слоев.

При сравнении изготовленных образцов ПКМ отмечено, что плотность и содержание волокна в композитных пластинах, выполненных из ткани 22502, выше, чем у пластин на основе ткани 21701. По всей видимости, преформа, составленная из слоев редкой ткани 21701, обладает сравнительно большим объемом пустот.

В результате данной работы установлены закономерности, связывающие количество слоев армирующего материала с толщиной и структурой углепластиковых деталей. Показано, что в ПКМ, состоящих из малого количества слоев, толщина монослоя заметно выше, а плотность ниже, чем в многослойных композитах. Учет выявленных закономерностей при проектировании деталей авиационного назначения позволит более точно прогнозировать их геометрические и весовые параметры.

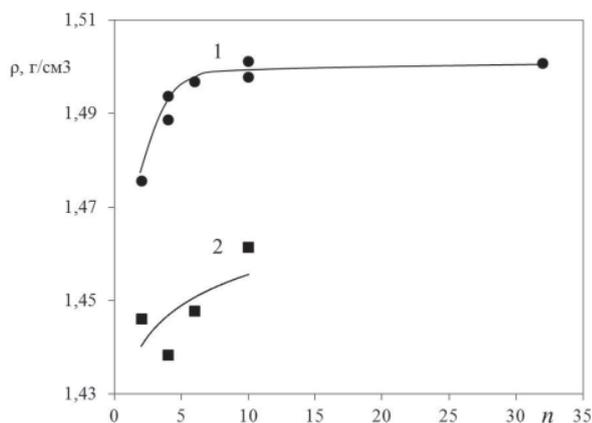


Рис. 7. Зависимость плотности углепластиковых пластин на основе тканей 22502 (1) и 21701 (2) от количества слоев.

Заключение

1. Установлены закономерности, связывающие количество слоев армирующего материала с толщиной углепластиковых деталей, получаемых методом вакуумной инфузии. Показано, что с ростом количества слоев с 2 до 6 происходит заметное снижение толщины монослоя рассматриваемых образцов: на ~ 18 и 8% у пластин из тканей 22502 и 21701 соответственно. Дальнейшее увеличение числа слоев не приводит к существенному изменению толщины монослоя. Данные закономерности можно объяснить тем, что при малом количестве слоев плотность упаковки ткани в преформе сравнительно невысока. С увеличением количества слоев с 2 до 6 вероятность их компактного размещения возрастает, что приводит к снижению толщины монослоя.

2. Показано, что с ростом количества составляющих преформу слоев происходит увеличение содержания волокна в рассматриваемых углепластиках и, как следствие, повышение их плотности. Такой эффект можно объяснить тем, что увеличение количества слоев (n), сопровождаемое снижением коэффициента вложения, способствует уменьшению пустот в преформе, заполняемых связующим при пропитке. Изменение n в преформе от 2 до 10 приводит к увеличению:

- объемного содержания волокна в ПКМ на 7 и 10% для пластин на основе ткани 21701 и 22502 соответственно;
- плотности ПКМ на 1,5 и 2% для пластин на основе ткани 21701 и 22502 соответственно.

Литература

1. Особенности сборки деталей из композиционных материалов в конструкциях летательных аппаратов / Ю.А. Вашуков. – Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2007. – 68 с.
2. Коган Д.И., Душин М.И., Борщев А.В., Вешкин Е.А., Абрамов П.А., Макрушин К.В. Свойства конструкционных углепластиков, изготовленных пропиткой под вакуумом // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – т. 14. – №4(2). – С. 762–766.
3. Duan Yuexin, Tan Zhaoyuan, Zhao Yan, Sun Jing. Compression Responses of Preform in Vacuum Infusion Process // Chinese Journal of Aeronautics. – 2008. – №21. – P. 370–377.
4. Zeshan Yousaf. Investigation of deformation behaviour of dry textiles under forming forces by computed tomography: doctor of philosophy. The University of Manchester, 2014.
5. F.D. Dungan, M.T. Senoguz, A.M. Sastry, D.A. Faillaci. Simulations and Experiments on Low-Pressure Permeation of Fabrics: Part I—3D Modeling of Unbalanced Fabric // Journal of Composite materials. – 2001. – Vol. 35. – №14. – P. 1250–1284.
6. Z. Yousaf1 & P. Potluri 1 & P. J. Withers. Influence of Tow Architecture on Compaction and Nesting in Textile Preforms // Appl Compos Mater. – 2017. – №24. – P. 337–350.