

Sentence

VP + VP

МОЛОДОЙ

ISSN 2072-0297

СПЕЦВЫПУСК

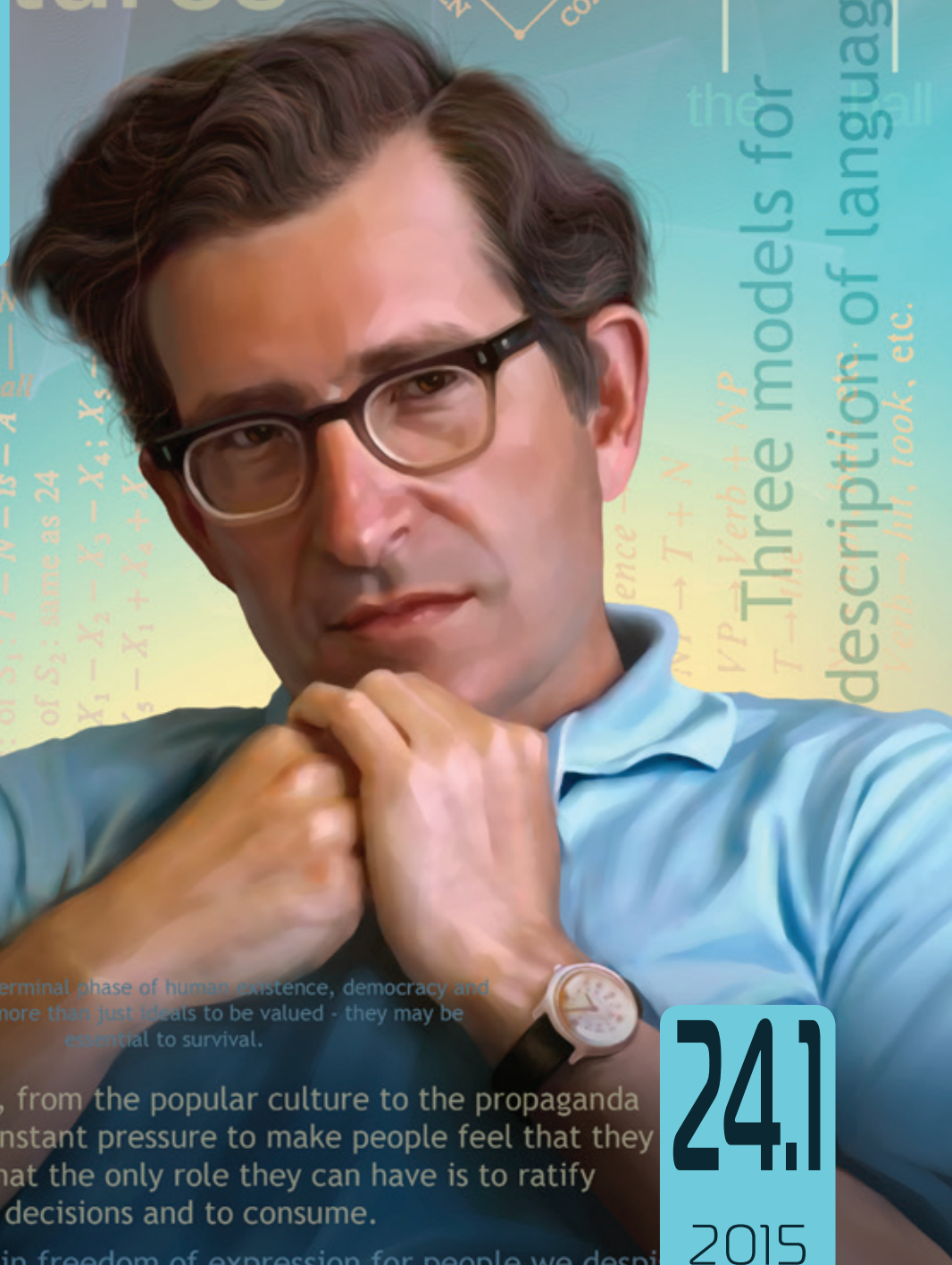


БАЛАКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ – филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (БИТИ НИЯУ МИФИ)

Региональная научно-практическая конференция «Технология и переработка современных полимерных материалов» (4 декабря 2015)

УЧЁНЫЙ

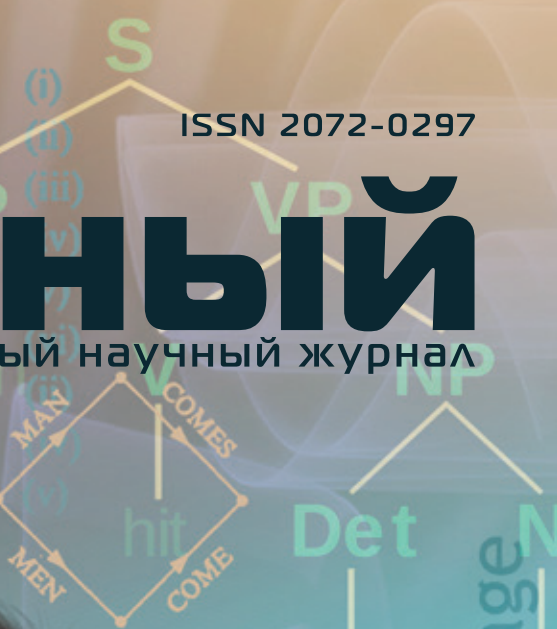
ежемесячный научный журнал



Systems of Syntactic
Certain Formal
s of Grammars
Transformation T Adj:
of S₁: T - N - is - A
of S₂: same as 24
X₁ - X₂ - X₃ - X₄; X₅ -
- X₁ + X₄ + X₅

the + N
the + ball

THE



Three models for
description of language
Verb → hit, took, etc.

In this possibly terminal phase of human existence, democracy and freedom are more than just ideals to be valued - they may be essential to survival.

All over the place, from the popular culture to the propaganda system, there is constant pressure to make people feel that they are helpless, that the only role they can have is to ratify decisions and to consume.

If we don't believe in freedom of expression for people we despise we don't believe in it at all.

Everybody's worried about stopping terrorism. Well, there's a really easy way: stop participating in it.

Education must provide the opportunities for self-fulfillment at best provide a rich and challenging environment for the child to explore, in his own way.

24.1
2015

ISSN 2072-0297

Молодой учёный

Научный журнал

Выходит два раза в месяц

№ 24.1 (104.1) / 2015

Спецвыпуск

БАЛАКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ – филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (БИТИ НИЯУ МИФИ)

Региональная научно-практическая конференция «Технология и переработка современных полимерных материалов» (4 декабря 2015)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Главный редактор: Ахметов Ильдар Геннадьевич, кандидат технических наук

Члены редакционной коллегии:

Ахметова Мария Николаевна, доктор педагогических наук

Иванова Юлия Валентиновна, доктор философских наук

Каленский Александр Васильевич, доктор физико-математических наук

Куташов Вячеслав Анатольевич, доктор медицинских наук

Лактионов Константин Станиславович, доктор биологических наук

Сараева Надежда Михайловна, доктор психологических наук

Авдеюк Оксана Алексеевна, кандидат технических наук

Айдаров Оразхан Турсункожаевич, кандидат географических наук

Алиева Тарана Ибрагим кызы, кандидат химических наук

Ахметова Валерия Валерьевна, кандидат медицинских наук

Брезгин Вячеслав Сергеевич, кандидат экономических наук

Данилов Олег Евгеньевич, кандидат педагогических наук

Дёмин Александр Викторович, кандидат биологических наук

Дядюн Кристина Владимировна, кандидат юридических наук

Желнова Кристина Владимировна, кандидат экономических наук

Жуйкова Тамара Павловна, кандидат педагогических наук

Жураев Хусниддин Олтинбоевич, кандидат педагогических наук

Игнатова Мария Александровна, кандидат искусствоведения

Коварда Владимир Васильевич, кандидат физико-математических наук

Комогорцев Максим Геннадьевич, кандидат технических наук

Котляров Алексей Васильевич, кандидат геолого-минералогических наук

Кузьмина Виолетта Михайловна, кандидат исторических наук, кандидат психологических наук

Кучерявенко Светлана Алексеевна, кандидат экономических наук

Лескова Екатерина Викторовна, кандидат физико-математических наук

Макеева Ирина Александровна, кандидат педагогических наук

Матроскина Татьяна Викторовна, кандидат экономических наук

Матусевич Марина Степановна, кандидат педагогических наук

Мусаева Ума Алиевна, кандидат технических наук

Насимов Мурат Орленбаевич, кандидат политических наук

Прончев Геннадий Борисович, кандидат физико-математических наук

Семахин Андрей Михайлович, кандидат технических наук

Сенцов Аркадий Эдуардович, кандидат политических наук

Сенюшкин Николай Сергеевич, кандидат технических наук

Титова Елена Ивановна, кандидат педагогических наук

Ткаченко Ирина Георгиевна, кандидат филологических наук

Фозилов Садриддин Файзуллаевич, кандидат химических наук

Яхина Асия Сергеевна, кандидат технических наук

Ячинова Светлана Николаевна, кандидат педагогических наук

Почтовый адрес редакции: 420126, г. Казань, ул. Амирхана, 10а, а/я 231.

Фактический адрес редакции: 420029, г. Казань, ул. Академика Кирпичникова, д. 25.

E-mail: info@moluch.ru; <http://www.moluch.ru/>.

Учредитель и издатель: ООО «Издательство Молодой ученый».

Основной тираж номера: 500 экз., факт. тираж спецвыпуска: 60 экз. Дата выхода в свет: 15.01.2015. Цена свободная.

Отпечатано в типографии издательства «Молодой ученый», 420029, г. Казань, ул. Академика Кирпичникова, д. 25.

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Свидетельство о регистрации средства массовой информации ПИ № ФС77-38059 от 11 ноября 2009 г.

Журнал входит в систему РИНЦ (Российский индекс научного цитирования) на платформе elibrary.ru.

Журнал включен в международный каталог периодических изданий «Ulrich's Periodicals Directory».

Ответственные редакторы:

Кайнова Галина Анатольевна

Осянина Екатерина Игоревна

Международный редакционный совет:

Айрян Заруи Геворковна, кандидат филологических наук, доцент (Армения)

Арошидзе Паата Леонидович, доктор экономических наук, ассоциированный профессор (Грузия)

Атаев Загир Вагитович, кандидат географических наук, профессор (Россия)

Бидова Бэла Бертовна, доктор юридических наук, доцент (Россия)

Борисов Вячеслав Викторович, доктор педагогических наук, профессор (Украина)

Велковска Гена Цветкова, доктор экономических наук, доцент (Болгария)

Гайич Тамара, доктор экономических наук (Сербия)

Данатаров Агахан, кандидат технических наук (Туркменистан)

Данилов Александр Максимович, доктор технических наук, профессор (Россия)

Демидов Алексей Александрович, доктор медицинских наук, профессор (Россия)

Досманбетова Зейнегуль Рамазановна, доктор философии (PhD) по филологическим наукам (Казахстан)

Ешиев Абдыракман Молдоалиевич, доктор медицинских наук, доцент, зав. отделением (Кыргызстан)

Жолдошев Сапарбай Тезекбаевич, доктор медицинских наук, профессор (Кыргызстан)

Игисинов Нурбек Сагинбекович, доктор медицинских наук, профессор (Казахстан)

Кадыров Кутлуг-Бек Бекмурадович, кандидат педагогических наук, заместитель директора (Узбекистан)

Кайгородов Иван Борисович, кандидат физико-математических наук (Бразилия)

Каленский Александр Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор (Россия)

Козырева Ольга Анатольевна, кандидат педагогических наук, доцент (Россия)

Колпак Евгений Петрович, доктор физико-математических наук, профессор (Россия)

Куташов Вячеслав Анатольевич, доктор медицинских наук, профессор (Россия)

Лю Цзюань, доктор филологических наук, профессор (Китай)

Малес Людмила Владимировна, доктор социологических наук, доцент (Украина)

Нагервадзе Марина Алиевна, доктор биологических наук, профессор (Грузия)

Нурмамедли Фазиль Алигусейн оглы, кандидат геолого-минералогических наук (Азербайджан)

Прокопьев Николай Яковлевич, доктор медицинских наук, профессор (Россия)

Прокофьева Марина Анатольевна, кандидат педагогических наук, доцент (Казахстан)

Рахматуллин Рафаэль Юсупович, доктор философских наук, профессор (Россия)

Ребезов Максим Борисович, доктор сельскохозяйственных наук, профессор (Россия)

Сорока Юлия Георгиевна, доктор социологических наук, доцент (Украина)

Узаков Гулом Норбоевич, кандидат технических наук, доцент (Узбекистан)

Хоналиев Назарали Хоналиевич, доктор экономических наук, старший научный сотрудник (Таджикистан)

Хоссейни Амир, доктор филологических наук (Иран)

Шарипов Аскар Калиевич, доктор экономических наук, доцент (Казахстан)

Художник: Шишков Евгений Анатольевич

Верстка: Голубцов Максим Владимирович

На обложке изображен Аврам Ноам Хомский (род. 1928 г.) — американский лингвист, политический публицист, философ и теоретик, автор классификации формальных языков.

Статьи, поступающие в редакцию, рецензируются. За достоверность сведений, изложенных в статьях, ответственность несут авторы. Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов материалов. При перепечатке ссылка на журнал обязательна. Материалы публикуются в авторской редакции.

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕХНОЛОГИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ

Адов М. В.

Релаксационные характеристики резиновых смесей на основе этиленпропиленового каучука, содержащих резиновый порошок 1

Бабич О. Д., Савельева Е. А.

Исследование влияния технологических добавок на пласто-эластические, вулканизационные характеристики резиновых смесей и физико-механические показатели вулканизатов 3

Белова Н. А.

Композитные материалы на основе углеродных волокон 5

Бредихин П. А.

Модификация базальтопластиков на основе полиэтилена 7

Бычкова Е. В., Курбатова Е. А., Панова Л. Г.

Применение огнезащитных вискозных нитей в качестве наполнителя полимерматричных композитов 9

Бычкова Е. В., Щербина Н. А., Панова Л. Г.

Количественные параметры сорбции замедлителей горения полиакрилонитрильных волокон 11

Бычкова Е. В., Щербина Н. А., Панова Л. Г.

Модифицированное полиакрилонитрильное волокно 13

Герасимов С. В., Пичхидзе С. Я.

Разработка теплозащитного материала для лыжников 15

Герасимова В. М., Зубова Н. Г., Устинова Т. П.

Структурные особенности и свойства эпоксипластов на основе модифицированного гидратцеллюлозного волокна 18

Еремеева Н. М., Свешникова Е. С., Панова Л. Г.

Исследование свойств эпоксидных композиций на основе модифицированных целлюлозосодержащих материалов 20

Зернышкина А. А.

Исследование влияния замедлителей горения на термодеструкцию полиакрилонитрильного волокна 23

Зубова Н. Г., Маркин А. В.

Исследование свойств пан волокон, модифицированных раствором сульфата гидроксомеди (II) 26

Зубова Н. Г.

Регулирование свойств полимерных композиционных материалов на основе углеродных волокон 29

Копыльцов В. В., Таганова В. А.,

Артеменко А. А., Пичхидзе С. Я.

Термоокисление арматуры для резинотехнических изделий 31

Копыльцов В. В., Таганова В. А., Пичхидзе С. Я.

Конструкции резиновых уплотнителей валов сельхозмашин 33

Костюченко Е. А.

Модификация рецептуры резиновой смеси для производства резиноармированной детали муфты джуба 35

Леонов Д. В., Устинова Т. П., Клюев И. А.

Исследование физико-механических свойств полиамида-6, модифицированного окисленным графитом и базальтовой ватой на стадии его синтеза 38

Литус А. А., Сеницына И. Н.

Модификация базальтовой ваты с целью улучшения свойств вибропоглощающих и звукоизолирующих материалов 40

Лурье К. Д., Кадыкова Ю. А.

Базальтопластики с повышенным комплексом эксплуатационных свойств 42

Моругова О. А., Борисова Н. В., Устинова Т. П.

Анализ свойств разноокисленных отходов окси-ПАН и возможностей их использования в технологии композитов 43

Мостовой А. С., Никифоров А. В.,

Курбатова Е. А., Панова Л. Г.

Новые эпоксидные композиции с диэлектрическими и антистатическими свойствами для огнезащиты древесины и покрытий по металлам 46

Нестерко Е. Э., Бутова М. В.

Применение полимерных материалов в современной стоматологии 49

Таганова В. А., Артеменко А. А., Пичхидзе С. Я.
Токопроводящая резина51

Улегин С. В., Артемова А. В.
Эпоксидные компаунды, наполненные дисперсным минеральным наполнителем53

Филипова В. В., Сеницына И. Н.
Испытание опоры стойки передней подвески для ваз 217054

Щербина Н. А.
Получение резиноволокнистых композитов армированием фторкаучука.....56

МОДЕЛИРОВАНИЕ
ХИМИКО -
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ
ПОЛИМЕРОВ

Байбара В. С.
Разработка огнезащитного и пламягасящего материала одежды58

Гладков Д. Н., Мартюшов Г. Г., Пичхидзе С. Я.
Применение фторопластового фетра в герниопластике60

Калюжный А. А., Бирюков В. П.
Математическая модель непрерывного смесителя в производстве битумных вибродемпфирующих материалов62

Калюжный А. А., Бирюков В. П.
Математическая модель структуры битумного вибродемпфирующего материала.....66

Маслов А. А., Пичхидзе С. Я.
Термическое нанесение алюминия на фторлон-4.....68

Мостовой В. Д.
Расчет в EXCEL раскрытия препрегов в производстве композитных трубчатых изделий71

Мурин С. В., Бирюков В. П.
Анализ проблемы стабилизации содержания альфа целлюлозы в вискозе при производстве вискозных волокон73

Мурин С. В., Бирюков В. П.
Способ управления содержанием альфа целлюлозы в вискозе.....76

Мурина А. С., Зернышкина А. А., Бирюков В. П.
Влияние концентрации неорганических примесей на механизм окисления по сечению полиакрилонитрильного волокна79

Мурина А. С., Зернышкина А. А., Бирюков В. П.
Определение релаксационных характеристик пан волокна методами последовательного логарифмирования и нелинейного программирования.....82

Осипова Е. О., Мельников И. Н., Пичхидзе С. Я.
Разработка фильтрующего сорбирующего материала по детоксикации угарного газа85

Подлепаева А. В., Мельников И. Н., Пичхидзе С. Я.
Исследование нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов с использованием газоанализаторов87

Скрипкина Ю. А., Мельников И. Н., Пичхидзе С. Я.
Разработка технологии получения защитной маски, обладающей сорбционно-каталитическими свойствами по нейтрализации диоксида углерода89

Солозובה Н. С., Мельников И. Н., Пичхидзе С. Я.
Исследование горюче-смазочных материалов методом ТСХ91

Храмова А. А., Пичхидзе С. Я.
Технология получения антимикробного лейкопластыря93

ТЕХНОЛОГИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ

Релаксационные характеристики резиновых смесей на основе этиленпропиленового каучука, содержащих резиновый порошок

Адов Максим Витальевич, кандидат технических наук, начальник управления по системам менеджмента
ОАО “Балаковорезинотехника” (г. Балаково)

С момента зарождения резиновой промышленности, большое внимание уделяется проблеме использования отходов производства и потребления, в том числе изношенных резинотехнических изделий. Одним из путей повышения эффективности производства РТИ, улучшения экологичности производства, снижения себестоимости продукции является использование измельченных резиновых вулканизатов в резиновых смесях [1,2].

В данной работе приводится анализ релаксационных характеристик резины 57–7024–110 на основе этиленпропиленового каучука.

На рис. 1 приведен график изменения напряжения вулканизированной резины 57–7024–110, полученные при многошаговой вытяжке (удлинении) (по 50% на каждом шаге) при температуре 25°C с выдержкой на каждом шаге в течение 10 минут для прохождения релаксации. Как можно видеть, при увеличении времени наблюдения имеет место снижение равновесного напряжения. Следовательно, при описании длительных процессов можно вместе с упругой составляющей напряжения использовать дополнительную максвелловскую компоненту. На графиках можно выделить, на каждом шаге релаксации, две составляющие напряжения: релаксирующую составляющую σ_{pj} , изменяющуюся на j периоде релаксации, и равновесную $\sigma_{\infty j}$, остающуюся неизменной на текущем периоде релаксации. Графики также показывают изменение параметров релаксации с увеличением деформации, что выражается в возрастании напряжения ($\Delta\sigma_4 > \Delta\sigma_2$) и увеличении времени релаксации ($t_4 > t_2$) на последующих шагах вытяжки. На основании этого для описания релаксации напряжения принята модель, включающая параллельно работающие n элементов Максвелла и один упругий элемент [3, 4]. Значение n определяется необходимой точностью описания. Для учета изменения релаксационных процессов в процессе деформации модель имеет переменные параметры.

При принятой релаксационной модели резины общее напряжение полимера ($\sigma(t)$) является суммой напряжений релаксирующей ($\sigma_p(t)$) и равновесной составляющих ($\sigma^\infty(t)$): $\sigma(t) = \sigma_p(t) + \sigma^\infty(t)$

Свободные составляющие решения уравнений Максвелла:

$$\frac{\eta_i(\varepsilon)}{E_i(\varepsilon)} \cdot \frac{d\sigma_i(t)}{dt} + \sigma_i(t) = \eta_i(\varepsilon) \frac{d\varepsilon(t)}{dt}, i = 1, 2, \dots, n$$

где $\eta_i(\varepsilon), E_i(\varepsilon)$ — вязкость, модуль упругости i эле-

мента, $\tau_i(\varepsilon) = \frac{\eta_i(\varepsilon)}{E_i(\varepsilon)}$ — время релаксации, при ступенчатом изменении деформации ε описывают напряжения релаксации каждого элемента ($\sigma_i(t)$): $\sigma_i(t) = \sigma_{0i} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i(\varepsilon)}}$, $i = 1, 2, \dots, n$

где σ_{0i} — начальное напряжение i -того элемента после осуществления ступенчатого воздействия.

Полное релаксирующее напряжение ($\sigma_p(t)$) равно сумме напряжений элементов Максвелла: $\sigma_p(t) = \sum_i^n \sigma_i(t)$.

Равновесное напряжение ($\sigma^\infty(t)$) описывается линейным уравнением по закону Гука: $\sigma^\infty(t) = E(\varepsilon) \cdot \varepsilon(t)$ где: $E(\varepsilon)$ — модуль упругого элемента, значение которого зависит от величины деформации.

Последовательное описание релаксационных кривых одной, двумя и тремя максвелловскими компонентами с одним упругим элементом, показало достаточность использования двух компонент (корреляционное отношение 0,996).

Исследование изменения релаксационных параметров резины при деформации проводилось путем анализа изменения параметров релаксационной модели (ГОСТ

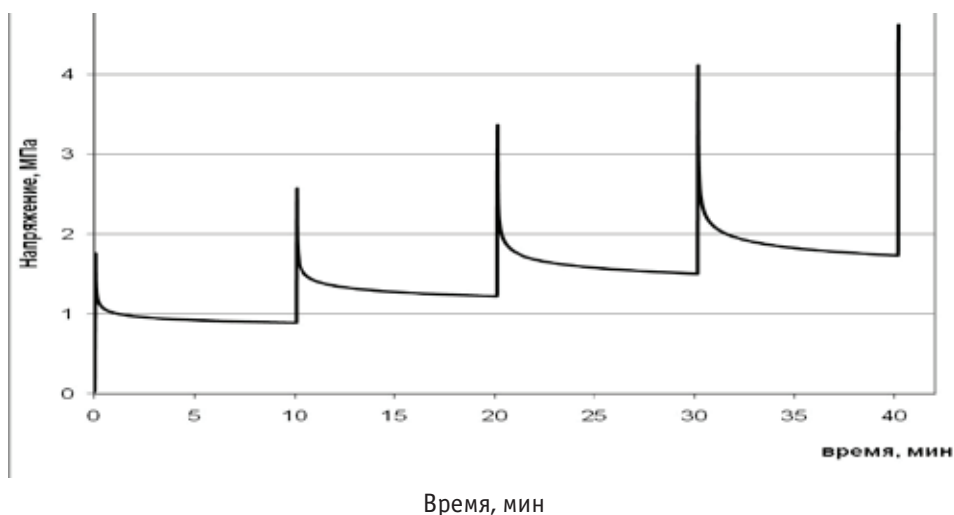


Рис.1. Напряжение образца при 50% вытяжке

270–75 тип 1). Для каждого шага релаксации проводили математическое описание изменения напряжения и подбирали такие параметры релаксаторов, чтобы расчетные кривые напряжения по квадратичному критерию макси-

мально приближались к экспериментальным. Оценки начальных напряжений (σ_1 , σ_2), времен релаксации максвелловских компонент (τ_1 , τ_2) и модуля упругого элемента (σ_∞) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры релаксационных моделей

№ экс	Содержание порошка, % масс.	Содержание добавки ВЦ-20КП, % масс.	Начальное напряжение σ_1 , МПа	Начальное напряжение σ_2 , МПа	Время релаксации τ_1 , мин	Время релаксации τ_2 , мин	Модуль упругого элемента σ_∞ , МПа	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
1	0	0	0,159	0,158	5,48	0,52	0,865	5,1	340
2	5	0	0,187	0,227	3,17	0,29	0,989	4,7	305
3	10	0	0,166	0,228	2,94	0,25	0,893	4,3	290
4	20	0	0,171	0,231	2,87	0,25	0,914	4,1	278
5	30	0	0,198	0,249	2,80	0,25	0,973	2,9	261
6	20	3	0,152	0,211	2,95	0,25	0,685	4,3	297

Следует отметить достаточно выраженную зависимость релаксационных параметров от деформации. Закономерности изменения параметров максвелловских элементов совпадают — модули элементов с увеличением деформации повышаются по зависимостям второго порядка, времена релаксации, несколько увеличиваясь, выходят на постоянные значения. Как и ожидалось, введение порошка, хотя и снижает физико-механические свойства, но резиновая смесь 57–7024–110 достаточно хорошо держит напряжение, что сказывается на ее большой наполняемости. После введения технологической добавки ВЦ-20КП физико-химические параметры резиновой смеси улучшаются.

Выводы: показано, что параметры релаксации и их изменения позволяют описать изменение механических характеристик при деформации и предложить гипотезы об изменении структуры резины, в том числе, вулканизационной сетки при больших деформациях. Результаты работы предназначены для учета изменения характеристик резины при моделировании напряженно-деформированного состояния изделий, исследования связи состава резиновой смеси и технологических параметров процесса с релаксационными и механическими характеристиками резины, для построения системы управления технологическим процессом.

Литература:

1. Перлина, Ж.В., О влиянии резиновой крошки на свойства шинных резин //Ж. В. Перлина, Д.Р. Разгон // Сборник докладов XI международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии», М.: НИИШП, 2005. — с. 204–206.

2. Применение мелкодисперсного резинового этиленпропиленового порошка в составе резиновых смесей на основе этиленпропиленовых каучуков / Адов М. В. и [др.] // Каучук и резина. — 2009. — № 6. — с. 32–34.
3. Анализ релаксационных характеристик резины / Сочнев А. Н. и [др.] // Сборник докладов XII симпозиума «Проблемы шин и резинокордных композитов», М.: НИИШП, 2006, с. 178–184.
4. Бартнев, Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров / Г. М. Бартнев — М.: Химия, 1979. — 288 с.

Исследование влияния технологических добавок на пласто-эластические, вулканизационные характеристики резиновых смесей и физико-механические показатели вулканизатов

Бабич Оксана Дмитриевна, преподаватель специальных дисциплин;
Савельева Екатерина Александровна, студент
Поволжский колледж технологий и менеджмента (г. Балаково)

Целевые добавки, которые при добавлении к резиновым смесям в небольших количествах, улучшают их технологические свойства — называются технологическими добавками.

Ингредиенты, улучшающие перерабатываемость резиновых смесей, давно использовались в резиновой промышленности. Однако, оказывая положительное действие на технологические свойства смесей, они отрицательно влияют на эксплуатационные характеристики резин.

Для решения этих проблем и используются нетрадиционные вещества — технологические добавки, позволяющие направленно регулировать технологические свойства резиновых смесей. За рубежом такие добавки широко применяются. Добавки позволяют не только направленно регулировать свойства готовой продукции и улучшить переработку полимерных композиций, но и повысить срок службы и атмосферостойкость изделий, получать изделия с декоративной поверхностью, имитирующей природные материалы, улучшить адгезионную связь с армирующими материалами.

Технологические добавки должны удовлетворять комплексу требований: хорошо совмещаться с эластомерами и наполнителями; оказывать положительное влияние на текучесть смесей; положительно влиять на вулканизационные свойства смесей; сопротивляться воздействию света и озона, и легко вводиться в смесь; независимость действия от температуры смешения или шприцевания; автоматически дозироваться.

Механизм действия технологических добавок зависит от их совместимости с полимером. По совместимости с полимером технологические добавки можно разделить на три основные группы:

1) ограниченно совместимые с каучуком вещества. Технологические добавки выдавливаются на поверхность резиновой смеси и играют роль внешней смазки на поверхности резина-металл;

2) средне совместимые с каучуком вещества. Ниже критической концентрации добавка действует как «внутренняя смазка» между элементарными объемами, участвующими в процессе течения. При концентрации выше критической добавка этого типа действует по первому механизму;

3) хорошо совместимые с каучуком вещества. Добавки этого типа не мигрируют к поверхности раздела и действуют как модификатор вязкости всей массы системы по одному из нижеприведенных механизмов:

— межмолекулярный уменьшает взаимодействие между макромолекулами полимеров;

— внутримолекулярный — способствует набуханию макромолекулы и её «смягчению».

По химической природе технологические добавки классифицируются на: жирные кислоты и их производные (соли и эфиры), эмульсионные пластификаторы, высококипящие полигликоли, смолы (смоляные кислоты и их производные).

В резиновой промышленности, в основном за рубежом, применяются производные жирных кислот (ПЖК) полифункционального действия. При смешении каучуков с такими добавками образуются композиции, применение которых позволяет в сильной степени изменить свойства, как резиновых смесей, так и полученных из них резин. Возможность использования полифункциональных добавок связана с их химическим строением, агрегатным состоянием и влиянием на структуру эластомерных композиций. Правильный подбор и введение добавок в резиновую смесь может облегчать ее переработку (эффект пластификации), изменять клейкость, когезионную прочность, параметры вулканизации и многие другие характеристики. В зависимости от химического строения и количества полифункциональных добавок существенно изменяются и свойства резин, полученных из таких композиций (эластичность, морозостойкость и теплостойкость, прочность, динамические

и усталостные характеристики, твердость и сопротивление истиранию и т.д.).

Среди них выделяют шесть основных типов:

- 1) аддукты полиэтиленоксида (ПЭО) и полипропиленоксида (ППО) с амидами жирных кислот;
- 2) маслорастворимые мыла;
- 3) водорастворимые мыла;
- 4) нитрилы жирных кислот;
- 5) четвертичные соединения;
- 6) серосодержащие производные жирных кислот.

ПЖК этих типов применяют при полимеризации каучуков, вулканизации резиновых смесей и регенерации старых резин в качестве эмульгаторов, ПАВ, диспергаторов, мягчителей, пластификаторов, пептизаторов, вулканизирующих веществ, активаторов, антиоксидантов, антиозонантов, антискорчингов, регуляторов молекулярной массы, добавок для повышения адгезии.

В состав резиновых смесей могут входить и фактисы — продукты реакции смешивания растительных и животных масел с серой (5–10 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука). Они облегчают введение большого количества наполнителей и улучшают стабильность размеров экструдированных заготовок.

Влияние добавки на пластичность и вязкость смеси незначительно, при этом значительно улучшается шприцуемость смесей. Резины без стеариновой кислоты и твердых мягчителей, содержащие Диспактол М, характеризуются пониженными гистерезисными потерями и повышенной износостойкостью.

Изучение эффективности пластификатора — диспергатора эмульфина К показало, что с его добавлением улучшаются технологические свойства резиновых смесей: шприцуемость, каландруемость, литьевые свойства и др. при сохранении прочностных свойств вулканизатов. Эмульфин К представляет собой композицию, состоящую из полиэтиленгликолевого (ПЭГ-400) эфира стеариновой кислоты — 40%, парафина — 32% и каолина — 28%. Способствует снижению вязкости по Муни резиновых смесей. Способствует лучшему диспергированию наполнителя и других ингредиентов, снижает прилипание смесей к вальцам, увеличивает скорость шприцевания резиновых смесей. Эмульфин КС — синтетическая жирная кислота фракции С17-С20 и многоатомных спиртов (глицерина и полиэтиленгликоля). По комплексу пластозластических, прочностных свойств, тепло- и морозостойкости резины с эмульфином-КС аналогичны резинам с эмульфином-К, что позволит высвободить стеариновую кислоту (пищевое сырье), применяемую для технических целей.

При взаимодействии высших карбоновых (жирных) кислот со спиртами образуются эфиры, широко применяемые при производстве резин, пластмасс, лаков и красок. Эфиры ЖКТМ отличаются хорошей смачивающей способностью и совместимостью с большинством пленкообразующих веществ, в том числе с водными эмульсиями, латексами. Пентаэритритовые эфиры талового масла

имеют ряд преимуществ по сравнению с глицериновыми (большая вязкость и т.д.).

Эфиры алифатических карбоновых кислот широко применяются для получения резин с повышенной морозостойкостью. Наибольшее распространение получили эфиры адипиновой и себаценовой кислот и одноатомных спиртов (от *n*-бутилового до изодецилового).

Самым эффективным пластификатором, значительно повышающим морозостойкость резин, является дибутилсебаценоат (ДБС). Он хорошо совмещается с каучуками и пластмассами, имеет низкие вязкость, летучесть, высокую стойкость к экстрагированию водой, мылами и моющими средствами. ДБС склонен к экстрагированию углеводородами, что исключает возможность его применения в изделиях, контактирующих с такими средами. Он применяется для изготовления резин на основе хлоропренового и бутадиен-нитрильного каучуков с морозостойкостью до -60°C .

Для улучшения технологических свойств резиновых смесей при смешении, вальцевании, экструзии разработан продукт РА-1109, представляющий собой смесь эфиров органических кислот с парафином и мелом (карбонат кальция). Введение продукта в резиновую смесь способствует снижению вязкости по Муни, понижению гистерезисных потерь, повышению динамического модуля, повышению степени диспергирования технического углерода, что улучшает динамические свойства. Введение вместо РА-1109 каждого из компонентов дает худшие результаты. Оптимальная дозировка — 3 мас. ч.

Перспективным направлением в области разработки новых целевых добавок является их синтез на основе синтетических жирных монокарбоновых кислот (СЖК) разного фракционного состава, полученных в крупнотоннажном масштабе при окислении парафиновых углеводородов нефти. На базе СЖК фракции C_5 - C_9 и диэтиленгликоля был создан новый пластификатор, названный «эфир Л 3–7». Важной особенностью пластификатора эфира Л3-7 является небольшое по сравнению с другими сложноэфирными пластификаторами изменение его вязкости с температурой. Эффективность повышения морозостойкости резин на основе полярных каучуков при введении сложноэфирного пластификатора тем больше, чем меньше возрастает его вязкость с понижением температуры. Это согласуется с результатами испытания конкретных резин с эфиром Л3-7, из которых следует, что по влиянию на морозостойкость резин эфир Л3-7 значительно превосходит дибутилфталат и приближается к дибутилсебаценоату.

Следует отметить, что ассортимент смесевых продуктов в качестве технологических добавок постоянно возрастает. Зарубежные фирмы предлагают их для улучшения технологических свойств СК общего назначения (Struktrol HT 204), для улучшения экструзии и активации вулканизации (Straktrol HT 266) и другие.

В настоящее время в резиновой промышленности, в основном за рубежом, широко используются продукты

растительного и животного происхождения в качестве ингредиентов различного назначения. Эти продукты — надежный, возобновляемый в больших количествах, недорогой, нетоксичный источник сырья.

Показана эффективность компонентов полифункционального действия полученных из сопутствующих продуктов производств растительных жиров в качестве целевых добавок резиновых смесей.

Композитные материалы на основе углеродных волокон

Белова Наталья Алексеевна, студент
Балаковский политехнический техникум

Углеродное волокно — материал, состоящий из тонких нитей диаметром от 5 до 15 мкм, образованных преимущественно атомами углерода. Атомы углерода объединены в микроскопические кристаллы, выровненные параллельно друг другу. Выравнивание кристаллов придает волокну большую прочность на растяжение. Фактически, современные углеродные волокна появились с 50 годов XX века в институте промышленных исследований Асаки, Япония.

Углеродные волокна обычно получают термической обработкой химических или природных органических волокон, при которой в материале волокна остаются главным образом атомы углерода. Температурная обработка состоит из нескольких этапов.

Первый из них представляет собой окисление исходного (полиакрилонитрильного, вискозного) волокна на

воздухе при температуре 250°C в течение 24 часов. В результате окисления образуются лестничные структуры. После окисления следует стадия карбонизации — нагрева волокна в среде азота или аргона при температурах от 800 до 1500°C. В результате карбонизации происходит образование графитоподобных структур. Процесс термической обработки заканчивается графитизацией при температуре 1600–3000°C, которая также проходит в инертной среде. В результате графитизации количество углерода в волокне доводится до 99%.

Углеродные волокна могут выпускаться в разнообразном виде: штапелированные (резанные, короткие) нити, непрерывные нити, тканые и нетканые материалы. Наиболее распространенный вид продукции — жгуты, пряжа, ровинг, нетканые холсты.

В таблице 1 приведены свойства углеродных волокон.

Таблица 1. Свойства углеродных волокон

Волокнистый материал	Удельная плотность, г/см ³	Прочность, ГПа	Модуль Юнга, ТПа	Предел прочности, ГПа	Удлинение при разрыве, %	Удельная теплопроводность, Вт/м·К	Электропроводность, См/м
Углеродные волокна	1,7–2	0,5–1	0,2–0,6	1,7–5	0,3–2,4	8–105	6,5–14×10 ⁶

Углеродные волокна имеют исключительно высокую термостойкость — в инертных средах или в вакууме до 3000°C (температура плавления стали 1500°C) — на воздухе до 450°C

Удельное электрическое сопротивление волокон можно задать: — от 0,02 Ом·м·10⁻⁶ (сопротивление меди) — до 1,0 Ом·м·10⁹ (сопротивление полупроводника)

Это предопределяет возможность применения углеродных волокон в качестве тепловых экранов и теплоизоляционного материала в высокотемпературной технике.

Благодаря ценным свойствам углеродные волокна и ткани на их основе применяются для армирования композиционных материалов, они применяются с эпоксидными, винилэфирными, полиамидными и фенолфор-

мальдегидными смолами, такие композиты называются углепластик.

Это инновационный материал, высокая стоимость которого обусловлена трудоемким технологическим процессом и большой долей ручного труда при этом. По мере совершенствования и автоматизации процессов его стоимость будет снижаться. Для примера: стоимость 1 кг стали — менее 1 доллара, 1 кг карбона европейского производства стоит около 20 долларов. Удешевление возможно только за счет полной автоматизации процесса.

По сравнению с обычными конструкционными материалами, например, алюминием или сталью, композиты с углеродными волокнами обладают некоторыми уникальными свойствами. В таблице 2 приведена сравнительная характеристика композиционных материалов.

Таблица 2. Свойства некоторых композиционных материалов

Материал	Плотность, кг/м ³	Прочность при растяжении, МПа	Модуль Юнга, ГПа	Удельная прочность, е·10 ³ , км	Удельный модуль, Е·10 ⁶ , км
Углепластик	1450–1600	780–1800	120–130	53–112	9–20
Стеклопластик	2120	1920	69	91	3,2
Высокопрочная сталь	7800	1400	210	18	2,7
Алюминиевый сплав	2700	500	75	18	2,7
Титановый сплав	4400	1000	110	28	2,5
Полиамид 6,6	1140	82,6	28	7,24	0,24
Полиамид 6,6+40 мас. % стекловолокна	1460	217	112	8,87	0,77
Полиамид 6,6+40 мас. % углеродного волокна	1340	280	238	21,0	1,92

Как видно из таблицы 2, по показателям удельной прочности и жесткости углепластики превосходят практически все наиболее широко используемые конструкционные материалы и металлические материалы. Интересно отметить, что такой сравнительно непрочной конструкционный полимерный материал, как полиамид, при введении в него углеродных волокон по показателям удельной прочности и жесткости приближается к металлическим конструкционным материалам.

Наряду с высокими механическими свойствами и хемостойкостью углепластик обладает хорошими антифрикционными характеристиками, сравнительно низким коэффициентом трения и повышенной износостойкостью. Коэффициент трения углепластиков колеблется от 0,1 до 0,17 в зависимости от условий испытания, а по износостойкости они в 5–10 раз превосходят антифрикционные марки бронзы, используемые для изготовления подшипников скольжения.

Преимущества применения углепластиков в том, что они позволяют уменьшить вес конструкции на 15–45%, высокая стойкость к коррозии и различным деформациям, возможность создания изделий высокой сложности.

Применение углеродных волокон для упрочнения композитов было начато в 1963 году в Англии. Первыми начали применять композиты на основе углепластика военные специалисты, в военно-промышленном комплексе и углепластик первое время считался секретным. Сейчас, углепластик используется в серийном авиастроении, благодаря малому весу (это один из самых важных параметров в авиастроении) и превосходных прочностных свойств, углепластик крепко занял свое положение в этой отрасли, не представить без него и развитие космонавтики, где он считается незаменимым.

Сочетания таких уникальных параметров не обошли стороной и другие высокотехнологичные и наукоемкие отрасли такие как: медицина (протезы, сухожилия и пр.) благодаря совместимости с тканями и механическим свойствам, в судостроение, производство корпусов яхт

и катеров, нельзя представить современные спортивные яхты без углепластиковых мачт, частей корпуса и многих других деталей.

Угольные материалы успешно применяют в строительстве: упрочнение бетонных конструкций, ремонт мостов и пр. Свою популярность и легендарность углепластик получил благодаря автомобилестроению, его начали применять при изготовлении монококов, для знаменитых болидов F1. После укоренения в автоспорте, углепластик получил новое сокращенное имя «сагпон». Он стал одним из самых важных элементов в тюнинге автомобилей, еще потому что обладает оригинальным внешним видом. Углепластик широко применяется в производстве спортивного инвентаря: теннисные ракетки, удочки, рамы для велосипедов и т.д. Так же он применяется в изделиях узкого специального назначения для лопастей ветряных электрогенераторов, различных подшипников в гидротурбинах. Широкую популярность набирает применение углепластика для отделки его можно увидеть в таких деталях как: кейсы и акустические боксы, и для декорирования мебели.

Существуют следующие основные методы изготовления изделий из углеткани:

1. Прессование или «мокрый» способ. Полотно выкладывается в форму и пропитывается эпоксидной или полиэфирной смолой. Излишки смолы удаляются или вакуумформованием или давлением. Изделие извлекается после полимеризации смолы. Этот процесс может проходить или естественным путем, или ускоряется нагревом. Как правило, в результате такого процесса получается листовая углепластик.

2. Формование. Изготавливается модель изделия (матрица) из гипса, алебаstra, монтажной пены, на которую выкладывается пропитанная смолой ткань. При прокатке валиками композит уплотняется и удаляются излишки воздуха. Затем проводится либо ускоренная полимеризация и отверждение в печи, либо естественная. Этот способ называют «сухим» и изделия из него прочнее и легче, чем изготовленные «мокрым» способом. Поверхность изделия,

изготовленного «сухим» способом, ребристая (если его не покрывали лаком). К этой же категории можно отнести формование из листовых заготовок — препрегов.

Смолы по своей способности полимеризоваться при повышении температуры разделяются на «холодные» и «горячие». Последние используют в технологии препрегов, когда изготавливают полуфабрикаты в виде нескольких слоев углеткани с нанесенной смолой. Они в зависимости от марки смолы могут храниться до нескольких недель в не полимеризованном состоянии, прослоенные полиэтиленовой пленкой и пропущенные между валками для удаления пузырьков воздуха и лишней смолы. Иногда препреги хранят в холодильных камерах. Перед формованием изделия заготовку разогревают, и смола опять становится жидкой.

3. Намотка. Нить, ленту, ткань наматывают на цилиндрическую заготовку для изготовления труб. Кистью или валиком наносят послойно смолу и сушат преимущественно в печи.

Литература:

1. <http://www.nanocyl.com/ru/content/view/full/155>
2. <http://plastinfo.ru/information/articles/301>
3. <http://carbonstudio.ru/product/uglerodnoe-voлокно>
4. <http://www.mvmlplant.com/materials/uglevolokno.html>
5. <http://engitime.ru/statyi1/raznoe/chto-takoe-ugleplastik-ili-karbon.html>
6. Журнал «Авиационная промышленность», № 3–4, 1997 г.

На основании проведенного литературного обзора, анализа научно-технической литературы можно сделать вывод о перспективности направления армирования композиционных материалов углеродными волокнами. Проанализировав ценные свойства углепластиков, высокая прочность, жёсткость и малая масса, часто прочнее стали, но гораздо легче, мы делаем вывод о необходимости совершенствования процесса производства, т.к. при производстве углепластиков необходимо очень строго выдерживать технологические параметры, при нарушении которых прочностные свойства изделий резко снижаются. Благодаря данным критериям мы можем использовать этот материал в любой отрасли производства. Например, в изготовлении лёгких, но прочных деталей, заменяя собой металлы, во многих изделиях от частей космических кораблей до удочек, среди которых также: ракетно-космическая техника; авиатехника; судостроение; наука и исследования; медицинская техника; протезостроение.

Модификация базальтопластиков на основе полиэтилена

Бредихин Павел Александрович, аспирант
Саратовский государственный университет имени Гагарина Ю. А.

Полиэтилен (ПЭ) обладает ценным комплексом свойств, обеспечивающих изделиям достаточно высокую прочность, стойкость к воздействию агрессивных сред и радиации, не токсичность, высокие диэлектрические показатели. В подавляющем большинстве случаев на практике даже тогда, когда это не вызвано технической необходимостью, применяются не наполненные полимеры, в частности «чистый» полиэтилен. Однако введение рационального количества минеральных и других наполнителей позволяет значительно улучшить комплекс

физико-механических свойств полимеров, снизить их стоимость и расширить сырьевую базу.

Для получения полимерного композиционного материала (ПКМ) полиэтилен низкого давления (ПЭНД) наполняли разным количеством базальта с размером частиц ≤ 140 мкм. Как видно из табл. 1, с повышением содержания базальта в ПКМ, текучесть композиции уменьшается, но вместе с тем композиции, наполненные базальтом можно перерабатывать методом литья под давлением.

Таблица 1. Изменение показателя текучести расплава композиции при 200°C в зависимости от ее состава

Состав композиции, масс.ч., на 100 масс.ч. ПЭ	ПТР, г/10мин, при 5 кг
ПЭНД	16
ПЭНД+30базальта	19
ПЭНД+40базальта	23
ПЭНД+50базальта	26

Как показали исследования (табл. 2), наиболее лучшие показатели физико-химических и механических свойств наблюдаются при введении в ПЭНД 40 масс.ч. базальта.

Таблица 2. Сравнительные характеристики ПКМ на основе ПЭ и базальта (размер частиц ≤ 140 мкм)

Состав композиции, масс.ч., на 100 масс.ч. ПЭ	Изгибающее напряжение, МПа	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Твердость по Бринеллю, МПа
ПЭНД	17	28	3	60
ПЭНД+30масс.ч. базальта	27	12	10	78
ПЭНД+40масс.ч. базальта	28	14	13	82
ПЭНД+50масс.ч. базальта	26	11	13	85

* образцы без надреза не ломаются

Для направленного регулирования свойств материалов, при котором им придается определенный комплекс физико-механических характеристик, проведена модификация декабромдифенилоксидом (ДБДФО) ПКМ на основе полиэтилена наполненного 40 масс.ч. базальта.

Так как наполнение полимеров влияет на их вязкость и, соответственно, текучесть композиции, то изучен показатель текучести расплава. Из данных табл. 3 видно, что предлагаемые композиции можно перерабатывать методом литья под давлением.

Таблица 3. Изменение показателя текучести расплава композиции в зависимости от ее состава

Состав композиции, масс.ч., на 100 масс.ч. ПЭ	Модификатор	ПТР, г/10мин
ПЭНД	-	16
ПЭНД+40базальта	-	23
ПЭНД+40базальта	ДБДФО	24

Примечания: условия проведения испытаний: температура — $(190 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, нагрузка — 5 кгс.

Введение модифицирующей добавки повышает физико-механические свойства, по сравнению с не модифицированной композицией (табл. 4): изгибающее напря-

жение повышается на 30%, ударная вязкость — на 48% и твердость по Бринеллю — на 21%.

Таблица 4. Сравнительная характеристика модифицированных ДБДФО базальтопластиков

Состав композиции, масс.ч., на 100 масс.ч. ПЭ	Изгибающее напряжение, МПа	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Ударная вязкость*, кДж/м ²	Твёрдость по Бринеллю, МПа
ПЭНД	17	28	3	60
ПЭНД+40 базальта	28	14	13	82
ПЭНД+40 базальта	42	27	25	105

Примечание: коэффициент вариации по свойствам составляет ~ 5–6%; * — образцы испытаны с надрезом, ** — образцы не разрушились.

Таким образом, в работе, изучено влияние базальта на физико-механические свойства ПКМ на основе ПЭ и дисперсного минерального наполнителя — базальта, который вводится в различном массовом соотношении в ПЭ. Наиболее высокие значения прочностных показа-

телей наблюдаются при введении в ПЭ 40масс.ч. базальта с размеров частиц ≤ 140 мкм, а модификация базальта декабромдифенилоксидом позволяет еще в большей степени повысить физико-механические свойства разработанных базальтопластиков на основе полиэтилена.

Применение огнезащитных вязких нитей в качестве наполнителя полимерматричных композитов

Бычкова Елена Владимировна, кандидат технических наук, доцент;

Курбатова Екатерина Александровна, студент;

Панова Лидия Григорьевна, доктор химических наук, профессор

Энгельсский технологический институт Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А.

Одной из областей использования химических волокон и нитей является их применение в качестве наполнителей полимерных композиционных материалов (ПКМ). Данное направление использования волокон способствует решению задачи направленного регулирования структуры и свойств композиционных материалов, то есть обеспечивается возможность в больших пределах изменять хемостойкость, прочность и другие свойства изделий [1].

Для создания полимерматричных композитов пониженной горючести в работе применялись огнезащитные вязкие нити (ВН), полученные методом пропитки их водными растворами замедлителей горения (ЗГ). В качестве ЗГ были выбраны производные диметилметилфосфоната различных марок (КГ-1, КГ-2, КГ-3, КЛ-5), представляющие собой фосфорорганические соединения, способствующие изменению направления реакций разложения и горения ВН в сторону выделения негорючих газов, снижающих концентрационный предел воспламенения, задерживающих поступление воздуха в зону горения, а также способствующих иницированию процессов дегидратации целлюлозы, обеспечивая повышенный выход карбонизованных структур при воздействии на ВН повышенных температур.

Исследовалось влияние температуры (90–150°C), давления прессования (8 и 30 МПа) и их одновременного воздействия (время прессования 15 мин) на физико-механические свойства немодифицированных и обработанных раствором ЗГ вязких нитей. Реализация перечисленных интервалов температур и давлений позволит осуществить выбор типа термореактивной матрицы.

Термическая обработка нити осуществлялась без натяжения в сушильном шкафу. В исследовании применя-

лась модельная система, состоящая из пластин сырой резины, которая позволяет достаточно точно моделировать передачу усилия между волокнистым материалом и связующим. Чтобы устранить прилипание нитей к поверхности сырой резины и избежать их повреждения, в качестве антиадгезива использовалась целлофановая пленка. У данной модельной системы имеются недостатки, такие как отсутствие жесткой фиксации наполнителя в матрице и его незащищенность от воздействия кислорода воздуха. Однако эта модельная система позволяет установить общие направления изменения свойств вязких нитей в условиях переработки.

Вязкие нити нетермопластичны и относятся к сравнительно жесткоцепным полимерам, поэтому при увеличении температуры до 150°C прочность и удлинение нитей при разрыве не изменяются. Деформационно-прочностные свойства модифицированной нити незначительно снижаются в сравнении со свойствами исходной нити, а затем остаются неизменными в температурном диапазоне 90–120°C. Однако проведение термообработки при 150°C приводит к ухудшению свойств ~ на 40%. Это, очевидно, объясняется воздействием продуктов деструкции ЗГ, разложение которых начинается при 150°C, на структуру ВН. Выделяющиеся газы не удаляются из зоны реакции, что инициирует разложение нити.

Значения разрывной нагрузки исходной и модифицированной нитей при воздействии на них давления уменьшаются на 10–20%, что может быть связано с механодеструкцией полимера.

Совместное воздействие давления и температуры в большей степени снижает прочность нити, чем каждое из этих условий по отдельности (таблица 1).

Таблица 1. Влияние условий прессования на деформационно-прочностные свойства ВН

Состав пропиточной ванны, % масс.	Условия прессования		Разрывная нагрузка, Н	Относительное удлинение, %
	температура, °С	давление, МПа		
- /20 КГ-3	-	-	61/51	15/13
	90	8	55/34	14/9
		30	53/34	14/11
	120	8	59/27	15/9
		30	52/26	15/11
	150	8	46/13	13/7
		30	40/10	13/7

Примечание: в числителе — свойства исходной нити; в знаменателе — свойства модифицированной нити.

На основании полученных результатов установлены оптимальные условия прессования ПКМ, наполненных модифицированными ВН: давление — 8–30 МПа, температура — 90–120°C. При таких режимах прессования могут перерабатываться эпоксидные, мочевино- и меламиноформальдегидные смолы.

В исследованиях применялась эпоксидиановая смола (марка ЭД-20), которая содержит в макромолекуле глицидиловые группы. В качестве отвердителя эпоксидного олигомера использовался полиэтиленполиамин (ПЭПА), являющийся отвердителем низкотемпературного отверждения.

Используемые в исследованиях ЗГ вступают в химическое взаимодействие с ВН, изменяя при этом химический состав и структуру полимера [2,3]. В связи с этим изучалось влияние модификации вискозной нити на способность ее к смачиванию растворами олигомеров. Установлено, что высота капиллярного поднятия у модифицированных нитей выше в сравнении с исходной ВН (рисунок 1). Это объясняется образованием при моди-

фикации большого количества гидроксильных групп, которые способны к гидратации.

Исследовано влияние исходных и модифицированных нитей на изменение температуры в процессе отверждения ЭД-20 полиэтиленполиамином. Установлено, что введение в эпоксидную смолу немодифицированной ВН приводит к снижению теплового эффекта формирования сшитой структуры благодаря теплофизическим свойствам волокнистого полимера, а температурный максимум сдвигается в область низких температур — с 122 до 55°C. Введение в связующее ЗГ марок КГ-3 и КГ-2 с концентрацией 0,9% масс. от массы ЭД-20, аналогичной их содержанию на нити, снижает температуру отверждения смолы до 78 и 83°C, соответственно. Наполнение композиции модифицированной ВН незначительно повышает температурный максимум отверждения наполненной композиции, и несколько ускоряет процесс ее отверждения, что связано с воздействием замедлителя горения на процесс формирования сетчатой структуры полимера (рисунок 2).

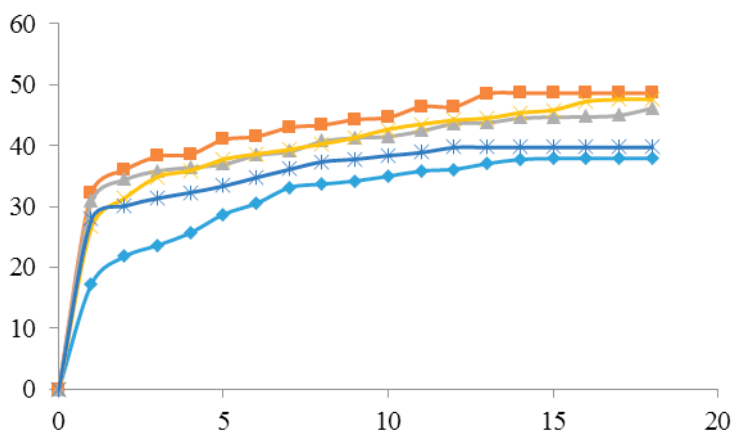


Рис.1. Зависимость смачиваемости модифицированных ВН 50%-ным (масс.) раствором олигомера в ацетоне от состава модифицирующей ванны: 1 — ВН немодифицированная; 2–5 — ВН, модифицированная из ванн с 20%-ной (масс.) концентрацией ЗГ марок: 2 — КЛ-5; 3 — КГ-2; 4 — КГ-3; 5 — КГ-1

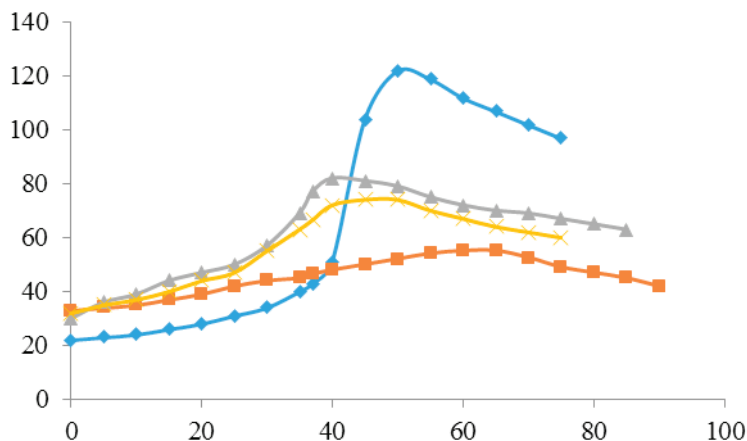


Рис.2. Влияние наполнения на кинетику отверждения эпоксидных смол полиэтиленполиамином: 1–2 — ЭД-20, содержащая 5% масс. наполнителя: 1 — ВН немодифицированной; 2 — ВН, модифицированной из ванн с 20%-ной масс. концентрацией КГ-2; 3 — ЭД-20, содержащая 0,9% масс. КГ-2; 4 — ЭД-20

Применение термообработанных, содержащих замедлители горения КГ-2 и КГ-3, вискозных нитей в качестве наполнителя ПКМ способствует повышению кислородного индекса (КИ) материалов, при этом образцы не горят на воздухе и имеют незначительные потери массы

(таблица 2). Такие материалы относятся к классу трудносгораемых.

Физико-механические свойства образцов ПКМ пониженной горючести незначительно снижаются (5–10%) в сравнении с образцами ПКМ, армированными исходными немодифицированными нитями (таблица 3).

Таблица 2. Показатели горючести ПКМ, полученных на основе эпоксидных смол, армированных вискозными нитями при соотношении связующего и наполнителя 50:50

Состав композиции, % масс.	Потери массы ПКМ при поджигании на воздухе, %	КИ, % об.	Продолжительность самостоятельного горения образцов ПКМ, с
ЭД-20+15 ПЭПА+ВВ	78	21,5	70
ЭД-20+15 ПЭПА+ + (ВВ+20 КГ-2)	2,7	28,0	0
ЭД-20+15 ПЭПА+ + (ВВ+20 КГ-3)	1,9	28,0	0

Таблица 3. Свойства ПКМ, полученных на основе эпоксидных смол, армированных вискозными нитями при соотношении связующего и наполнителя 50:50

Состав композиции, % масс.	Условия прессования		Разрушающее напряжение, МПа	
	давление, МПа	температура, °С	при растяжении	при изгибе
ЭД-20+15 ПЭПА+ВВ	8/30	120	63/66	130/145
ЭД-20+15 ПЭПА+ (ВВ+20 КГ-2)	8/30	120	61/62	129/133
ЭД-20+15 ПЭПА+ (ВВ+20 КГ-3)	8/30	120	61/63	128/134

Показатели свойств таких материалов позволяют рекомендовать их для изготовления изделий автомобильной, электротехнической и других отраслей промышленности.

Литература:

1. Технология полимерных материалов: учеб. пособие / Под ред. В. К. Крыжа-новского. — СПб.: Профессия, 2008. — 544 с.
2. Бычкова, Е. В. Структура и свойства огнезащитных вискозных волокон, модифицированных производными диметилметилфосфоната / Е. В. Бычкова, Л. Г. Панова // Химические волокна. — 2003. — № 6. — с. 34–36.
3. Бычкова, Е. В. Взаимодействие замедлителей горения с вискозным волокном / Е. В. Бычкова, Л. Г. Панова // Химические волокна. — 2013. — № 6. — с. 27–32.

Количественные параметры сорбции замедлителей горения полиакрилонитрильных волокон

Бычкова Елена Владимировна, кандидат технических наук, доцент;

¹Щербина Наталья Александровна, кандидат технических наук, доцент;

Панова Лидия Григорьевна, доктор химических наук, профессор

Энгельсский технологический институт Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А., г. Энгельс;

¹Балаковский инженерно-технологический институт-филиал НИЯУ МИФИ, г. Балаково

Применением метода математического моделирования определены параметры модификации волокна, обеспечивающие получение полиакрилонитрильного волокна пониженной горючести.

В данной работе для огнезащиты ПАН волокон применялась огнезамедлительная система (ОГЗС), в состав которой входили фосфор-азот-содержащие замедлители горения, а также для фиксирования компонентов

ОГЗС в структуре ПАН волокна использовались фиксаторы.

Процесс модификации кондиционного волокна осуществлялся методом пропитки волокна водными растворами ОГЗС содержащих от 10 до 40% масс. ЗГ по стадиям: пропитка при модуле ванны 5 и температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$; термообработка в течение 10 мин, при температуре $150 \pm 2^\circ\text{C}$; промывка при $40 \pm 2^\circ\text{C}$; сушка до постоянной массы при $20 \pm 5^\circ\text{C}$.

Исследование кинетики сорбции проводилось весовым методом с определением количества ЗГ (% масс.), сохранившегося на волокне после пропитки.

Для установления параметров модификации проводилось исследование кинетики сорбции ЗГ ПАН волокном для составов ОГЗС-1 и ОГЗС-2 в соотношении

1:1:0,1 и 1:1:0,1:0,01, соответственно. Выбор соотношения определен тем, что для достижения оптимального уровня огнезащиты ПАН волокна в его состав необходимо ввести достаточное количество ингибиторов горения [1].

Определение количественных параметров сорбции ЗГ ПАН волокном (равновесной величины сорбции, скорости установления сорбционного равновесия, половинного времени сорбции) осуществлялось с применением метода математического моделирования, как это было описано в работе [2].

Как известно, сорбция осуществляется по следующим стадиям: диффузия ЗГ из ванны к поверхности волокна, сорбция их поверхностью, диффузия ЗГ в объем волокна и фиксация ЗГ в структуре волокна [3].

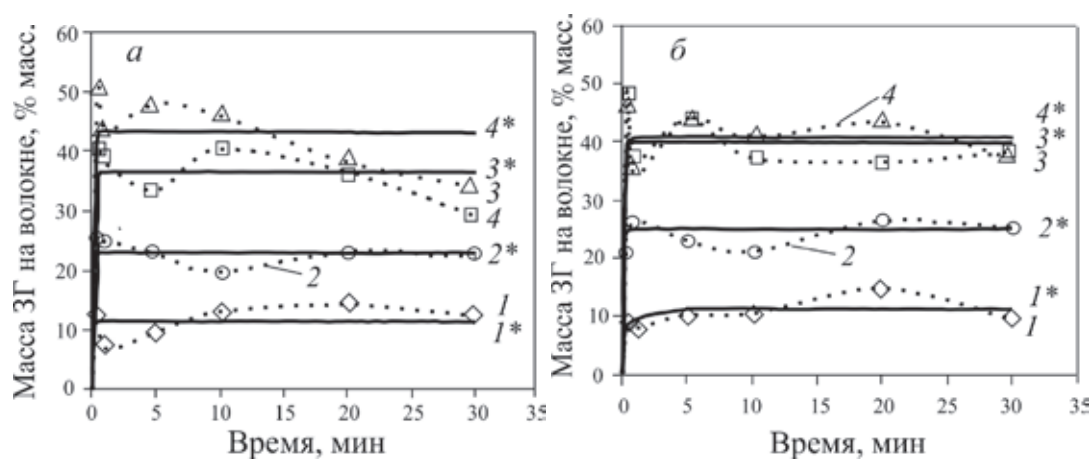


Рис. 1. Экспериментальные (1–4) и расчетные (1*–4*) кривые кинетики сорбции компонентов пропиточной ванны составов: а — Т-2+ПВТ+МТЗ = 1:1:0,1; б — Т-2+ПВТ+МТЗ+ФК = 1:1:0,1:0,01 с концентрацией ЗГ, масс%: 1, 1* — 10; 2, 2* — 20, 3, 3* — 30, 4, 4* — 40.

Таблица 1. Расчетные значения параметров сорбции

Концентрация раствора, %	Равновесная сорбция, %	Константа скорости сорбции, с^{-1}	Половинное время сорбции, с	Коэффициент корреляции
ОГЗС-1				
10	11,4	0,14	5,0	0,77
20	22,9	0,30	2,3	0,97
30	43,2	0,36	1,9	0,89
40	36,4	0,36	1,9	0,92
ОГЗС-2				
10	11,1	0,03	23,1	0,80
20	25,0	0,20	3,5	0,98
30	40,7	0,35	2,0	0,94
40	40,0	0,34	2,0	0,93

Отмечено, что при одном и том же соотношении замедлителей горения в ванне увеличение их концентрации до 40% масс. способствует агрегации молекул, затрудняющей процесс сорбции компонентов. В связи с этим, нецелесообразно повышать содержание ЗГ в ванне более 30% масс. Наибольшее количество ЗГ, сорбируемых

ПАН волокном наблюдается в течение 30–60 с. Это связано с тем, что в водной ванне ЗГ при диссоциации заряжается отрицательно, а ПАН волокно в кислой среде — положительно. Поэтому процесс сорбции ЗГ волокном протекает очень быстро. В основе механизма сорбции ЗГ ПАН волокном лежит ионное взаимодействие с ак-

тивными центрами, число которых в волокне ограничено. Процесс сорбции исследуемых систем имеет лентгмюровский характер и величина сорбции ЗГ волокном может быть описана выражением:

$$a = a_{\infty}(1 - e^{-kt}), \quad (1)$$

где a — величина сорбции, %; a_{∞} — равновесная величина адсорбции, %; k — скорость установления сорбционного равновесия, c^{-1} ; t — время, с.

Входящие в уравнение (1) значения a_{∞} и k определялись с использованием метода наименьших квадратов (минимизацией суммы квадратов отклонений расчетных значений от экспериментальных). Найденные значения равновесной величины сорбции и скорости установления сорбционного равновесия, а также время половинной сорбции приведены в табл.

Период времени, в течение которого наблюдается достижение сорбционного равновесия, находится в непосредственной зависимости от концентрации ЗГ в ванне. Так, при исследовании процесса сорбции весовым методом установлено, что для ванн, содержащих 30 и 40% масс. ЗГ, равновесная сорбция не устанавливается в течение 30 мин из-за большого количества сорбированного волокном ЗГ и преобладания процессов десорбции над процессами сорбции (рис. 1).

При повышении концентрации компонентов ОГЗС в пропиточной ванне, как показали результаты расчетов и исследования, оптимальное время, необходимое для пропитки волокна, составляет 30 с.

Литература:

1. Булгаков, В.К. Моделирование горения полимерных материалов / В.К. Булгаков, В.И. Кодолов, А.М. Липатов. — М.: Химия, 1990. — 237 с.
2. Бычкова, Е.В., Панова Л.Г. // Хим. волокна. 2014. № 2. — с. 45–48.
3. Кричевский, Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. Учеб. для вузов: в 3 т. Т. 1. — М.: МГУ, 2000. — 436 с.

Графическое выражение изотерм сорбции ПАН волокном ОГЗС в координатах содержания ЗГ в волокне ($C_{ЗГ}^B$) от содержания ЗГ в ванне ($C_{ЗГ}^P$) представлено на рисунке 3. В логарифмических координатах изотермы сорбции имеют линейный вид (рис. 4).

Следовательно, сорбция ПАН волокном из растворов ОГЗС может быть описана уравнением Фрейндлиха [3, с. 34]:

$$C_{ЗГ}^B = a(C_{ЗГ}^P)^n \quad (2)$$

На основании изотерм сорбции рис. 4 определены константы уравнения Фрейндлиха при сорбции волокном ОГЗС. Для первой композиции — $a=1,5$; $n=0,9$; для второй — $a=1,25$; $n=0,966$.

Сходимость значений $C_{ЗГ}^B$, рассчитанных по уравнению Фрейндлиха, со значениями адсорбции, полученными экспериментальным путем, свидетельствует о применимости уравнения Фрейндлиха для описания процессов сорбции ОГЗС ПАН волокном.

Таким образом, можно предположить, что для ПАН волокон, модифицированных из сложных ванн, характерна подчиняемость сорбции уравнению Фрейндлиха.

На основании вычисленных значений величин равновесной сорбции построены изотермы сорбции огнезамедлительных систем волокном. Доказана подчиняемость сорбции полиакрилонитрильными волокнами огнезамедлительных систем уравнению Фрейндлиха, описывающему нелинейную зависимость концентрации замедлителей горения на материале от его содержания в ванне.

Модифицированное полиакрилонитрильное волокно

Бычкова Елена Владимировна, кандидат технических наук, доцент

¹Щербина Наталья Александровна, кандидат технических наук, доцент

Панова Лидия Григорьевна, доктор химических наук, профессор

Энгельсский технологический институт Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А.

¹Балаковский инженерно-технологический институт-филиал НИЯУ МИФИ, г. Балаково

Получение модифицированного полиакрилонитрильного (ПАН) волокна осуществляют введением модифицирующих добавок на разных стадиях технологического процесса изготовления волокон.

Проведен обзор работ данного направления. Известна разработка, в которой модифицирующий агент вводится

методом инклюдирования на стадии авиважной обработки свежесформованного волокна. При этом в качестве модификатора использовался 5–15% водный раствор триполифосфата натрия. Полученное ПАН волокно имеет повышенные физико-механические и физико-химические свойства по сравнению с немодифицированным во-

локном. Недостатком разработанного волокна является незначительное повышение устойчивости к горению — кислородный индекс (КИ) возрастает на 2–3,5% об.

В результате анализа патентов известно, что полиакрилонитрильное волокно, содержащее сополимер акрилонитрила, может быть модифицировано различными по природе и составу фосфор-, азотсодержащими соединениями. Модифицированные свежесформованные гель-волокна характеризуются прочностью, аналогичной прочности исходных волокон, тогда как прочность кондиционного волокна при тех же условиях снижается в среднем на 16% и 12%, соответственно. Модификация отдельными компонентами приводит к возрастанию прочности на 25%. Удлинение при разрыве модифицированных образцов снижается на 12–18%. Недостатком разработанного волокна является незначительное изменение огнезащитных свойств волокна. КИ возрастает с 19 до 24,5% об.

Техническим результатом исследования является снижение горючести модифицированного полиакрилонитрильного волокна с целью удовлетворения повышенных требований по горючести для изготовления текстильных материалов с сохранением деформационно-прочностных свойств.

Применяемые в работе материалы выпускаются по следующим ГОСТам и ТУ: кондиционное ПАН волокно выпускаемое в промышленном масштабе: — полиакрилонитрильное волокно нитрон ТУ 6–06-С-284–91 — волокно на основе тройного полимера ПАН, содержащего 92,3% (масс.) основного продукта — акрилонитрила (АН), 6,2% метилметакрилата, 1,5% итаконата натрия; некондиционное ПАН гель-волокно с промежуточной стадии технологического процесса; огнезамедлительная система состоит из органических соединений, содержащих в своём составе одновременно Р — 27–28% и N — 24–25%; фиксатор-1, содержащий в своём составе N — 46%, а так же полисахарид (Ф-2).

В лабораторных условиях готовое кондиционное ПАН волокно и ПАН гель-волокно, полученное в промышленных условиях АО «Нитрон» г. Саратова (после стадии промывки), модифицировали замедлителями горения различного состава.

В способе получения модифицированного полиакрилонитрильного волокна пониженной горючести, использовались следующие методы: пропитка кондиционного волокна водным раствором гибридной огнезамедлительной системы и методом инклюдирования гибридной огнезамедлительной системы в свежесформованное полиакрилонитрильное волокно. Процесс модифицирования волокна включал следующие стадии: пропитку кондиционного волокна водными огнезамедлительными растворами при различном соотношении компонентов при температуре 20 С и модуле ванны $M_v = 5$; термообработку при температуре 150 С в течении 10 мин., для фиксации замедлителей горения на волокне; промывку при 40 С, для удаления непрореагировавшего препарата; сушку до постоянной массы.

В результате модификации огнезамедлительная система проникает в структуру волокна и в результате термообработки фиксируется в структуре.

Свойства, полученного модифицированного полиакрилонитрильного волокна методом инклюдирования в свежесформованное гель-волокно, представлены в таблицах.

При модификации инклюдационным способом свежесформованного гель-волокна полученное модифицированное полиакрилонитрильное волокно характеризуется большей устойчивостью к горению, чем модифицированное кондиционное волокно.

Наличие у ПАН гель-волокна несформировавшейся структуры и высокой пористости, способствует ускорению процессов диффузии в объёме волокна при обработке водными растворами, более равномерному распределению и более полному взаимодействию замедлителей горения с волокном с образованием химических и водородных связей, это повышает сохранность огнезащитного эффекта. Модификацию свежесформованного волокна можно проводить двумя методами: обработкой волокна, прошедшего стадию промывки, водным раствором замедлителя горения и введением ЗГ в волокно в составе авиаживальной ванны на стадии мягкой отделки при получении ПАН волокна для текстильного ассортимента. Предполагаемая модификация свежесформованного полиакрилонитрильного волокна инклюдированием не требует

Таблица 1. Влияние состава модифицирующих ванн и стадий модификации на деформационно-прочностные свойства свежесформованного волокна

Состав образца	Деформационно-прочностные свойства	Стадии модификации		
		пропитка	термо-обработка	промывка
ПАН _{гель} +20%ОГЭС +2,5% Ф-1	разрывная нагрузка, сН	9,7	9,2	11,7
	удлинение образца,%	36,7	36,3	54,3
ПАН _{гель} +20%ОГЗМ +2,5 Ф-1 +5%Ф-2	разрывная нагрузка, сН	8,7	8,3	12,0
	удлинение образца,%	36	45,3	53

Примечание: Разрывная нагрузка немодифицированного гель-волокна составляет 8,5 сН, удлинение 68%.

дополнительной стадии и оборудования, так как модификатор может вводиться в авиважную ванну.

При определении деформационно-прочностных свойств элементарных гель-волокон (табл. 1) отмечены существенные различия в способности к деформациям при растяжении у модифицированного кондиционного и свежесформованного ПАН волокон.

Модифицированные образцы при поджигании на воздухе не загораются, под действием пламени обугливаются.

Показатель воспламеняемости полимеров — кислородный индекс (КИ) возрастает и после промывки сохраняется до 27% об. для модифицированного кондиционного волокна, для модифицированного свежесформованного волокна сохраняется до 28,5% об. При одновременном использовании фиксаторов (Ф-1,2) замедлителей горения повышает КИ в сравнении с прототипом с 28 до 40,5 об.%, сохраняя огнезащитный эффект к мокрым обработкам, повышая КИ образцов после промывки на 4% (табл. 2).

Таблица 2. Влияние состава модифицирующих ванн на процессы пиролиза свежесформованного волокна

Состав образца	Начальная температура деструкции Тн, °С	Выход КО, % масс., 700°С	КИ, % после пропитки	КИ, % после промывки
ПАН _{гель} волокно	234	20	-	-
ПАН _{гель} +20%ОГЗС +2,5%Ф-2	235	55	31,5	23
ПАН _{гель} +20%ОГЗС +2,5%Ф-1	244	61,4	36	28
ПАН _{гель} +20%ОГЗС +2,5%Ф-1+2,5%Ф-2	243	64,2	40,5	28,5
ПАН _{гель} + 13,2ФЛ (фосфолан) (прототип)	240	49,5	28,0	27,5

Примечание: КИ немодифицированного гель-волокна составляет 19 об.%.

Получено модифицированное полиакрилонитрильное волокно, на основе полимера акрилонитрила методом инклюдирования свежесформованного полиакрилонитрильного волокна водным раствором гибридной фос-

фор-азотсодержащей системы. Доказано, что для снижения показателей горючести эффективно использование фиксаторов в составе огнезамедлительной системы.

Литература:

1. Конкин, А. А. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна — М.: Химия, 1978. — 424 с
2. Копылов, В. В. Полимерные материалы с пониженной горючестью / Под ред. А. Н. Праведникова. — М.: Химия, 1986. — 224 с.
3. Булгаков, В. К. Моделирование горения полимерных материалов / В. К. Булгаков, В. И. Кодолов, А. М. Липатов. — М.: Химия, 1990. — 237 с.

Разработка теплозащитного материала для лыжников

Герасимов Сергей Васильевич, студент;

Пичхидзе Сергей Яковлевич, доктор технических наук, старший научный сотрудник
Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.

По назначению теплозащитные материалы разделяют на собственно теплоизоляционные и теплозащитные материалы. Для первых минимальным должен быть коэффициент теплопроводности, для вторых — величина произведения коэффициента теплопроводности

на плотность материала. Собственно, теплоизоляционные материалы предназначены для уменьшения потерь тепла объектом, теплозащитные — главным образом для защиты персонала и оборудования от тепла, поступающего извне.

Теплозащитные материалы подразделяют по природе исходного сырья, пористости, температуре применения, внешнему виду, назначению и другим признакам. По природе сырья теплоизоляционные материалы могут быть неорганическими и органическими. Существуют также теплозащитные материалы смешанного типа, состоящие из смеси минеральных вяжущих материалов и органических наполнителей.

По пористости теплозащитные материалы разделяют на легковесные (пористость 45–75%) и ультралегковесные (более 75%). Свойства некоторых наиболее распространенных теплозащитных материалов даны в работах [1...8].

Основные особенности теплозащитных материалов обуславливаются именно их высокой пористостью (объемная доля пористости в%), которая может быть достигнута добавлением в материал пористого наполнителя (природного или искусственного), вспучиванием при нагревании, введением и последовательным удалением различных добавок (обычно выгорающих), введением воздуха в суспензию или расплав, выделением газообразных продуктов вследствие протекания химических реакций

при порообразовании, использованием волокон. В зависимости от назначения теплоизоляционных материалов и требуемых эксплуатационных свойств применяют определенный метод порообразователя.

Большинство высокоэффективных теплозащитных материалов являются композиционными и негорючими, и независимо от их происхождения, все они являются результатом объемного сочетания разнородных компонентов, один из которых образует наружный слой и обладает некоторыми специфическими свойствами, а другой (наполнитель) обладает высокой прочностью и/или определенными функциональными свойствами; при этом, композиционные материалы имеют свойства, которыми не обладают их отдельные компоненты. Поэтому разрабатывать мы будем именно композиционный теплозащитный материал.

В качестве наполнителя используем один из самых распространенных теплозащитных материалов — войлок. Войлок — плотный нетканый текстильный материал из вальной шерсти. Изготавливается обычно в виде полотнищ, которые имеют различную толщину, в зависимости от назначения. Сорта войлока, изготавливаемые из тонкого пуха кроликов или коз, известны под названием фетр.



Рис. 1. Блок-схема изготовления материала

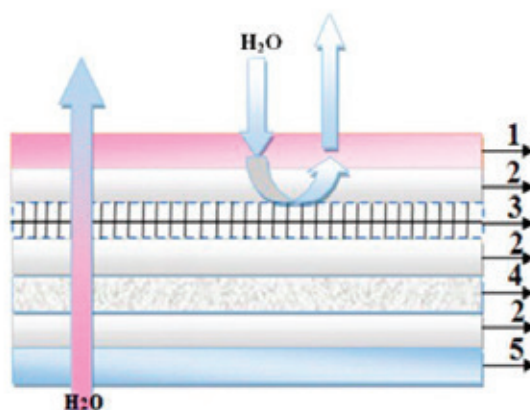


Рис. 2. Схематическое изображение материалов пакета

1. Внешний износостойкий слой, 2. Клей, 3. Мембрана, 4. Войлок, 5. Внутренний износостойкий слой

Шерстяные волокна имеют верхний чешуйчатый слой — кутикулу. Благодаря ему волокна могут сцепляться друг с другом под воздействием горячей воды и пара, это свойство важно в нашей разработке. Основным предназначением войлока будет теплозащита тела.

В качестве наружного слоя используем паропроницаемую и водоотталкивающую мембрану на основе известной бинарной смеси полимеров ПАН-ПВДФ. Основным предназначением этой мембраны будет защита от дождя, ветра и отведение испарений (пота) от тела. Для

повышения износостойкости наружного слоя используем огнестойкий фторсодержащий латекс на основе СКФ-26.

Соединение наполнителя и внешнего слоя будет состоять из следующих стадий: склеивание внешнего полиамидного износостойкого слоя и мембраны, представляющей собой бинарную смесь полимеров ПАН-ПВДФ, сушку, дальнейшее склеивание с утеплителем (войлок) и приклеивание внутреннего износостойкого слоя, рис. 1.

В результате получаем конструкцию, которая показана на рис. 2.



Образец фирмы “Фарадей”



Разработанный образец

Рис. 3. Сравнение образцов

Выводы

Предложен новый многослойный теплозащитный материал, состоящий из паропроницаемой и водоотталки-

вающей мембраны, и разработана технология его получения.

Литература:

1. <http://chem21.info/info/606096/>
2. http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_3666.html
3. <http://slovari.yandex.ru/art.xml?art=bse/00083/88500.htm&encpage=bse>
4. Патент № 2303528. Способ получения многослойного огнестойкого текстильного материала, 06.12.2005 А62В17/00, В32В3/10.
5. Патент № 2294414 Огнестойкий текстильный материал. 06.06.2005 С09D183/04, С09К21/14, D06M15/643, D06M15/693.
6. Патент № 2294411 Огнестойкий текстильный материал. 04.05.2005 С09D127/06, С09К21/14, D06M13/298, D06M15/244.
7. Патент № 2294412 Огнестойкий материал. 28.03.2005 В32В27/02, В32В3/10, В32В5/08, С09К21/14.
8. Патент № 2294413 Огнестойкий текстильный материал. 28.03.2005 В32В27/02, В32В3/10, В32В5/08, С09К21/14.

Структурные особенности и свойства эпоксипластов на основе модифицированного гидратцеллюлозного волокна

¹Герасимова Виктория Михайловна, аспирант;

²Зубова Наталья Геннадьевна, кандидат технических наук, доцент;

¹Устинова Татьяна Петровна, доктор технических наук, профессор

¹Энгельский технологический институт (филиал) СГТУ им. Гагарина Ю. А.;

²Балаковский инженерно-технологический институт-филиал НИЯУ МИФИ

В настоящее время в различных отраслях промышленности широко используют полимерные композиты на эпоксидной основе. Механические свойства таких композитов зависят от рационального выбора исходных компонентов, технологии их совмещения и температурно-временных режимов формирования, что обеспечивает интенсивные межфазные процессы при сшивании материалов. Для повышения показателей адгезионных, физико-механических, антикоррозионных свойств и износостойкости материалов в связующее вводят модификаторы, наполнители различной дисперсности и природы. При этом важное значение имеет исследование механизма структурообразования модифицированной эпоксидной матрицы. Именно процессы межфазного взаимодействия при сшивании матрицы, как одного из основных компонентов полимера, являются определяющими при формировании структуры материалов и, как следствие, их физико-механических свойств [1].

Следует отметить, что при разработке полимерных композиционных материалов (ПКМ) и формировании защитных покрытий из них, использование химических модификаторов является одним из наиболее эффективных способов повышения эксплуатационных характеристик композитов.

В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение структурных особенностей и свойств композиционных материалов на основе эпоксидного связующего и гидратцеллюлозного волокна, модифицированного АГМ-9 и Duropon OS 3151.

Объектами исследования являлись гидратцеллюлозное волокно (ГЦ) — ГОСТ 10546–80; композиционный материал на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20 (ГОСТ 10587–93), отверждённый полиэтиленполиамином (ПЭПА) — ТУ 6–02–594–85. В качестве модификаторов использовали: АГМ-9 (3-аминопропилтриэтоксисилан) ТУ 6–02–724–77; Duropon OS 3151 (смесь гликолевых эфиров жирных кислот).

В работах [2–4] были представлены данные об активном влиянии исследуемых модификаторов на физико-механические свойства ГЦ волокон, а также на адгезионные и структурные характеристики обработанных волокнистых систем. На основании проведённого анализа для дальнейших исследований были выбраны следующие режимы обработки ГЦ волокон водными растворами модификаторов: концентрация в ванне 5%, продолжительность модификации 60 секунд.

В работе [5] приведена сравнительная оценка технологических свойств полимерного композиционного материала, полученная на основе химических особенностей отверждения термореактивного связующего ЭД-20 в присутствии модифицированных ГЦ волокон. При этом анализ данных показывает активное влияние модифицированных волокон на процессы структурообразования в полимерной матрице, очевидно, за счёт введения новых функциональных групп.

Для определения природы химических связей, которые возникают при структурообразовании матрицы, использовали метод ИК-спектроскопии (рис.1) [6–7].

Исходя из результатов приведённых исследований установлено, что в ИК спектрах образцов ПКМ на основе модифицированных волокон наблюдается уменьшение пика, который соответствует валентным колебаниям групп — ОН в области 3407 см^{-1} (кривая 2, 3) по сравнению с образцами ПКМ на основе исходного ГЦ волокна (кривая 1).

В спектре ЭД-20+ГЦ волокно+Duropon OS 3151 в области 1300 см^{-1} наблюдается наличие пика, соответствующего деформационным колебаниям функциональной группы СОО (кривая 2), а для спектра ЭД-20+ГЦ волокно+АГМ-9 характерно наличие интенсивного пика в области $800\text{--}850\text{ см}^{-1}$, соответствующего деформационным колебаниям функциональной группы SiOCH_3 (кривая 3).

Наличие функциональных групп, подтверждённых данными ИКС, способствует улучшению физико-химической совместимости в системе ЭД-20-модифицированное ГЦ волокно, что и обеспечивает повышение эксплуатационных свойств разработанных композитов (таблица 1).

Сравнительная оценка прочностных свойств показывает, что введение в эпоксидное связующее ГЦ волокон, модифицированных АГМ-9, способствует увеличению разрушающего напряжения при растяжении на 6 МПа, разрушающего напряжения при изгибе — на 18 МПа, твёрдости по Бринеллю — на 38 МПа. Армирование ЭД-20 модифицированным Duropon OS 3151 ГЦ волокном повышает разрушающее напряжение при растяжении — на 17 МПа, разрушающее напряжение при изгибе — на 22 МПа, твёрдости по Бринеллю — на 44 МПа.

Кроме того, при армировании ЭД-20 исследуемыми волокнистыми системами наблюдается равномерное распределение ГЦ волокон в связующем, что подтверждается данными оптической микроскопии (рис.2).

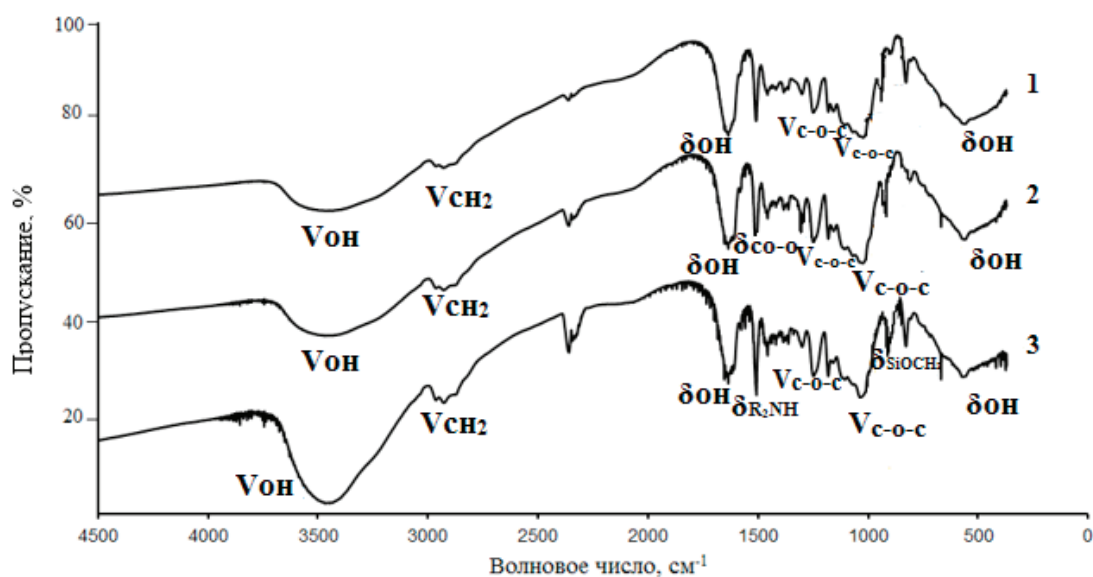


Рис.1. ИК-спектры: 1 — ЭД-20 + ГЦ волокно; 2-ЭД-20+ГЦ волокно+Duron OS 3151; 3-ЭД-20+ГЦ волокно+АГМ-9

Таблица 1. Сравнительная оценка прочностных свойств ПКМ на основе модифицированных ГЦ волокон

Состав композита	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Твердость по Бриггеллю, МПа
ЭД-20 ненаполненная	20	70	50
ЭД-20+ГЦ	80	205	190
ЭД-20+АГМ-9	86	223	228
ЭД-20+ГЦ+Duron OS 3151	97	227	234

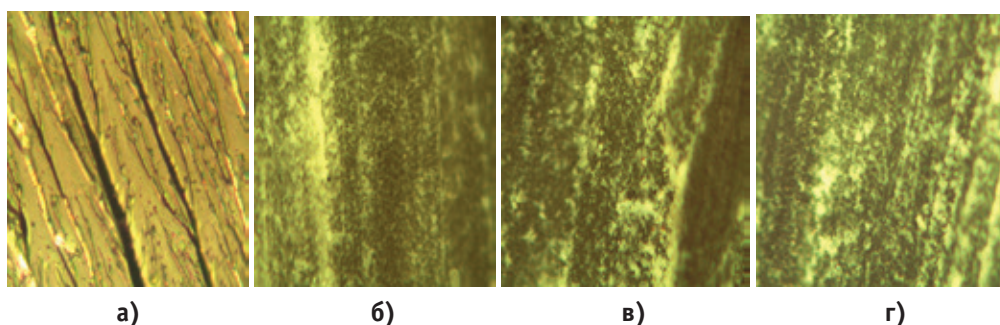


Рис.2. Микрофотографии образцов а) ЭД-20; б) ГЦ волокно+ЭД-20; в) ГЦ волокно+АГМ-9+ЭД-20; г) ГЦ волокно+Duron OS 3151+ЭД-20

Таким образом, модифицирование ГЦ волокон исследуемыми модификаторами АГМ-9 и Duron OS 3151 обе-

спечивает улучшение структурных и прочностных свойств разработанных композитов.

Литература:

1. Влияние поверхностной обработки армирующей стеклоткани на свойства стеклопластиков на основе термoplastичной матрицы. II. Неполарная полиэтиленовая матрица / Ю.Н. Смирнов и др. // Пластические массы. — 2002. — № 10. — С.29–32.
2. Изучение влияния параметров модификации на свойства ГЦ-волокон и нитей, используемых для армирования полимерных композитов / В.М. Герасимова, Н.Г. Зубова, Т.П. Устинова // Международная научно-практическая конференция «Проблемы и перспективы развития химии, нефтехимии и нефтепереработки», посвящённая 50-летию Нижнекамского химико-технологического института, Нижнекамск, 2014 г. — с. 94–96.

3. Регулирование свойств ГЦ-волокон при модифицировании кремнийсодержащим аппретом / В. М. Герасимова, Н. Г. Зубова, Т. П. Устинова // IV Международная научно-инновационная молодёжная конференция «Современные твёрдофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», г. Тамбов, 2014 г. — С.257–258.
4. Изучение физико-механических и адгезионных свойств модифицированных ГЦ волокон / В. М. Герасимова, Н. Г. Зубова, Т. П. Устинова // Всероссийская научно-практическая конференция «Получение и модифицирование синтетических волокон и нитей для инновационных материалов, композитов и изделий» («Волокна и композиты-2015»), г. Плёт Ивановская обл., 2015 г. — С.57–58.
5. Сравнительный анализ эксплуатационных свойств эпоксидных композитов на основе ГЦ волокон / В. М. Герасимова, Н. Г. Зубова // XI Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы», г. Нальчик, 2015 г. — с. 92–94.
6. Инфракрасная спектроскопия полимеров / А. Н. Дель Фанти. Пер. с англ. Б. Н. Тарасевич [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.biblus.ru/Default.aspx?book=1b466g1b1> < 14.03.2014 >
7. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений / Б. Н. Тарасевич [Электронный ресурс] — Режим доступа: <http://www.biblus.ru/Default.aspx?book=1b466g1b1> < 14.03.2014

Исследование свойств эпоксидных композиций на основе модифицированных целлюлозосодержащих материалов

Еремеева Наталья Михайловна, аспирант; Никифоров Антон Владимирович, аспирант;
Свешникова Елена Станиславовна, кандидат технических наук, доцент;
Панова Лидия Григорьевна, доктор химических наук, профессор
Саратовский государственный технический университет имени Ю. А. Гагарина

В наши дни полимерные материалы широко распространены и находят свое применение практически во всех отраслях промышленности. Пластические массы обладают многими ценными физическими и химическими свойствами, а композиционные материалы на основе полимерной матрицы, благодаря введению различных добавок, приобретают дополнительные свойства, расширяющие области их применения. Введение наполнителя — один из способов улучшить имеющиеся свойства полимера или придать дополнительные. Однако применение в качестве наполнителей минеральных ресурсов ведет к серьезному сокращению их запасов, а синтез новых веществ зачастую сопровождается загрязнением окружающей среды. В этой связи особый интерес представляют исследования, связанные с разработкой перспективных технологий получения наполнителей на основе возобновляемых источников сырья. В качестве таковых могут выступать растительные ресурсы, прежде всего отходы сельскохозяйственного производства. Применение данных отходов решает проблему их утилизации, снижает материалоемкость и энергопотребление в производстве полимерных материалов, а также позволяет создавать новые функциональные материалы с заданным комплексом свойств.

При создании эпоксидных компаундов в качестве объекта исследования использовалась композиция на основе: эпоксидной диановой смолы марки ЭД-20; оболочек гречихи (ОГ) и проса (ОП); трихлорэтилфосфата (ТХЭФ); трикрезилфосфата (ТКФ), выполняющих одновременно

роль пластификаторов и замедлителей горения. При этом степень наполнения ПКМ частицами ОГ и ОП составляла от 0,1 до 40 масс.ч.

В связи с использованием оболочек в качестве функционального наполнителя, с целью направленного регулирования комплекса свойств эпоксидной матрицы, исследованы свойства исходных оболочек гречихи и проса. Оболочки гречихи и проса представляют собой многотоннажный целлюлозосодержащий возобновляемый отход сельского хозяйства, по внешнему виду представляющие смесь частиц бурого/желтого цвета лепесткообразной формы со средними размерами: длина — 3–4 мм, толщина — 0,1 мм, рис. 1 а, б. Насыпная плотность оболочек составляет: ОГ — 125 кг/м³, ОП — 174 кг/м³. Анализ структуры оболочки гречихи методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показал, рис. 2, что ОГ характеризуется негладкой, имеющей рельефные выступы поверхностью, образованной ориентированными в продольном и трансверсальном направлении фибриллами.

Как показал анализ инфракрасных спектров, по химическому составу ОГ и ОП подобны целлюлозе и относятся к полисахаридам. Изучение физических свойств показало, что данные оболочки подобно целлюлозе не растворяются в воде; устойчивы к воздействию многих кислот; концентрированные кислоты (уксусная, муравьиная), а также ацетон и этиловый спирт частично растворяют ОГ и ОП с незначительным изменением массы; воздействие щелочей приводит к обугливанию материала.

Введение ОГ и ОП в состав полимерной матрицы в качестве наполнителя в исходном виде неэффективно в силу малой насыпной плотности и сложности их измельчения. Для облегчения процесса измельчения и осуществления возможности создания композитов с пониженной пожарной опасностью ОГ и ОП подвергали физической модификации.

Физическая модификация заключалась в термообработке ОГ и ОП в среде воздуха, в диапазоне температур 20–700 °C при скорости подъема температуры 100 °C/мин. Продолжительность процесса зависела от температуры и составляла 90 мин при температуре 250 °C и 1 мин при температурах выше 250 °C.



Рис. 1. Внешний вид исходных ОГ (а) и ОП (б)

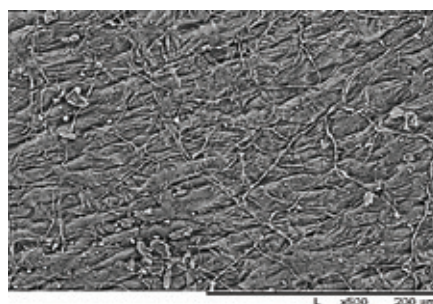


Рис.2. Морфология поверхности исходной ОГ (увеличение — 500)

Отмечено, что при высокотемпературной термообработке происходит значительное разрушение структуры ОГ и ОП, что уменьшает выход готового продукта, рис.3.

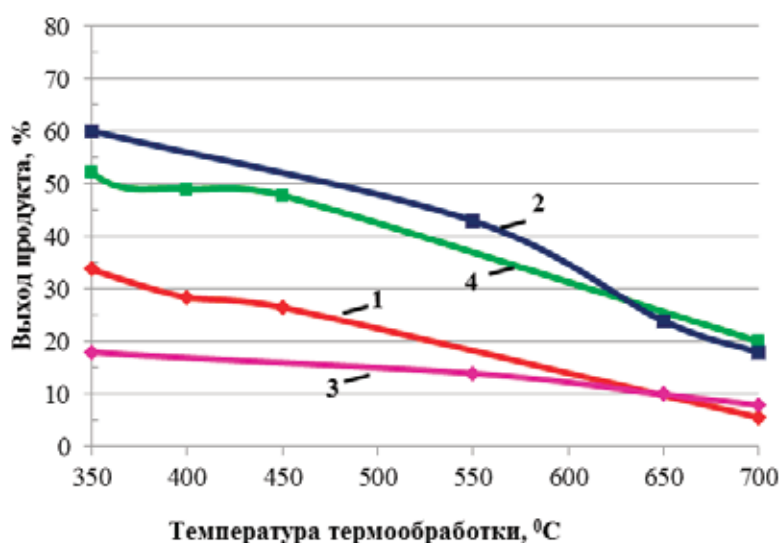


Рис.3. Влияние температуры термообработки и физико-химической модификации на выход карбонизованных структур ОГ (1–2) и ОП (3–4): 1,3 — немодифицированные; 2, 4 — модифицированные

Формирование углеродных структур с большей плотностью и меньшими размерами частиц с увеличением температуры термообработки подтверждается также возрастанием насыпной плотности ОГ и ОП.

Увеличение выхода карбонизованных структур достигалось путем обработки целлюлозосодержащего материала раствором тетрафторбората аммония (ТФБА). Содержащиеся в ТФБА элементы: бор, фтор и азот — выполняли роль катализаторов дегидратации, способ-

ствуя увеличению в 2–4 раза выхода карбонизованных структур, рис. 3 (2,4).

Влияние ТФБА на процессы структурирования материала подтверждается данными оптической микроскопии, где четко прослеживается сохранение структуры модифицированной оболочки гречихи, в сравнении со значительным разрушением структуры немодифицированной ОГ, рис.4.

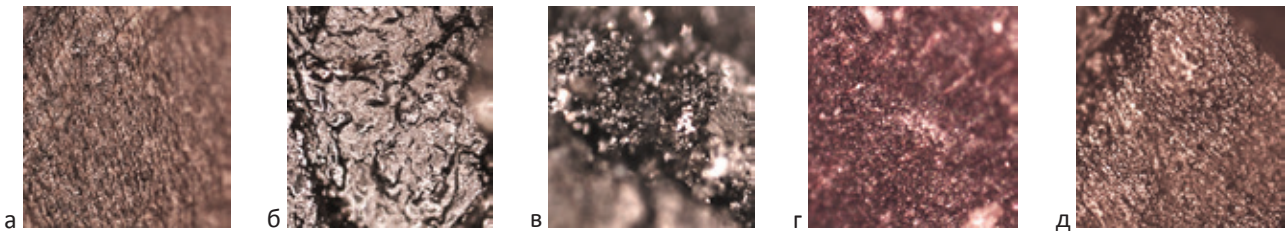


Рис. 4. Морфология поверхности частиц оболочки гречихи: а — исходная; б, в — немодифицированная ОГ, термообработанная при температурах 300 и 450 °С соответственно; г, д — модифицированная ОГ, термообработанная при температурах 300 и 450 °С соответственно

Для исследования влияния наполнителя был выбран следующий состав композиции 70 ЭД-20 + 30 ТХЭФ (ТКФ) + 15 ПЭПА, являющийся наиболее оптимальным и характеризующийся более высоким комплексом свойств. Перед введением в эпоксидную матрицу модифицированная оболочка гречихи (МОГ) и модифицированная оболочка проса (МОП) подвергались измельчению в планетарной мельнице. Для реализации процесса равномерного введения малого количества мелкодисперсного углеродсодержащего наполнителя в эпоксидную матрицу был применен метод ультразвукового диспергирования (УЗД). Сравнительный анализ результатов физико-механических исследований полученных компаундов с приме-

нением и в отсутствие УЗД показал, что распределение наполнителя в матрице при помощи УЗД обеспечивало некоторое повышение свойств эпоксидных композитов, что особенно проявляется в низконаполненных образцах (0,1 масс.ч.), табл. 1. Отмечено, что введение МОГ в пластифицированный эпоксидный состав в малом количестве (0,1 масс.ч.) несущественно влияет на свойства КМ, а при содержании МОГ в количестве 10 масс.ч. отмечено снижение механических свойств, но при этом повышается теплостойкость, что весьма важно для эпоксидных составов. Аналогичные результаты показали составы 70 ЭД-20 + 30 ТХЭФ + 15 ПЭПА с применением ОП в качестве наполнителя.

Таблица 1. Физико-механические и теплофизические свойства эпоксидных композитов, наполненных МОГ

Состав, масс.ч	Ударная вязкость, кДж/м ²	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Теплостойкость по Вика, °С	Твердость по Бринеллю, МПа
70ЭД-20 +15 ПЭПА	3*/9	37*/45	70	160
70ЭД-20 + 30ТКФ +15ПЭПА	12*/14	85*/98	124	151
70ЭД-20+30ТКФ +0,1 МОГ (350°С) +15ПЭПА	11*/14	82*/101	126	150
70ЭД-20+30ТКФ +10 МОГ (350°С) +15ПЭПА	10*/12	51*/52	141	163
70ЭД-20+30ТКФ +30 МОГ (350°С) +15ПЭПА	5*/7	46*/51	178	183
70ЭД-20+30ТКФ +0,1 МОГ (700°С) +15ПЭПА	9*/14	84*/100	128	151
70ЭД-20+30ТКФ +10 МОГ (700°С) +15ПЭПА	9*/11	57*/62	144	165
70ЭД-20+30ТКФ +30 МОГ (700°С) +15ПЭПА	4*/7	46*/48	184	188

Примечание: * — без обработки УЗ.

В связи с тем, что при термообработке изменяется химический состав целлюлозосодержащих материалов, с увеличением в них количества углерода, оценивались диэлектрические свойства полученных ПКМ. Установлено снижение показателей диэлектрических свойств, как в случае применения МОГ, так и в случае применения МОП в качестве наполнителя. Отмечено, что на величину данного показателя влияет как температура термообработки, так и количество наполнителя в составе эпоксидной матрицы. Анализ электрофизических свойств полученных композитов показал, что показатель удельного объемного электрического сопротивления при введении МОГ в качестве наполнителя составляет от $12 \cdot 10^{11}$ до $0,5 \cdot 10^9$ Ом*м, а в случае МОП — $2 \cdot 10^8$ до $8 \cdot 10^5$ Ом*м, что позволяет отнести разработанные составы к антистатическим.

Существенным фактором, сдерживающим внедрение эпоксидных материалов, является их пожарная опасность.

Использование ТХЭФ и ТКФ в качестве пластификаторов не только повышает физико-механические показатели, но и обеспечивает и в первом и во втором случае повышение показателя воспламеняемости — кислородного индекса до 24% об. Установлено, что с увеличением содержания МОГ или МОП в составе полимерной композиции, и повышением температуры их термообработки показатель кислородного индекса увеличивается. В случае введения МОГ — до 33% об., а в случае МОП — до 30% об. (температура термообработки 700°C , содержание в композиции 40 масс.ч.).

Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования модифицированных карбонизованных отходов сельскохозяйственных производств в качестве эффективного наполнителя для эпоксидных композиционных материалов.

Исследование влияния замедлителей горения на термодеструкцию полиакрилонитрильного волокна

Зернышкина Анастасия Александровна, кандидат технических наук, доцент
Балаковский инженерно-технологический институт-филиал НИЯУ МИФИ

Существенным недостатком полиакрилонитрильных волокон (ПАНВ) является их высокая горючесть (температура воспламенения 250°C , КИ 19% об.), обусловленная выделением при термическом разложении полимера большого количества тепла и низкомолекулярных летучих продуктов (акрилонитрила, этилена, пропилена, цианистого водорода, аммиака). Одновременно в полимере образуются циклические структуры и поперечные связи (сшивки) вплоть до образования нелетучего, пространственно сшитого карбонизованного продукта [1–3]. Отсюда следует, что для снижения горючести ПАНВ необходимо направить протекание процесса пиролиза по реакциям, приводящим к образованию карбонизованного остатка и снижению выделения тепла при пиролизе, что, в свою очередь, позволит сократить энергозатраты и, соответственно, уменьшить себестоимость углеродных волокон за счет снижения температуры на стадиях окисления и карбонизации. Одним из способов снижения горючести ПАНВ является модифицирование замедлителями горения (ЗГ).

В прошлой работе [4] рассматривалась возможность применения для модификации ПАНВ таких ЗГ как тетрафторборат аммония (ТФБА), пентаэритрит (ПЭТ) и полифосфат аммония (АРР-3), разложение которых сопровождается эндоэффектами в диапазоне температур термодеструкции ПАН волокна. Кроме того, эти соединения содержат атомы фосфора, бора и азота, способствующие структурированию полимера, приводя-

щему к повышению выхода карбонизованных структур (КС) и уменьшению выделения горючих летучих продуктов [2,3] и доступны на рынке.

В данной статье продолжается исследование влияния этих же ЗГ на термодеструкцию ПАНВ с целью определения из них наиболее эффективного.

ПАНВ деструктурирует в две стадии, разделенные температурным интервалом (рис.1, 2). На первой стадии, в интервале температур $220\text{--}265^\circ\text{C}$, начинается образование циклических структур [6], о чем свидетельствует появление, по данным ДСК, экзотермического эффекта.

Влияние ЗГ на термодеструкцию ПАН волокон, полученных пропиткой волокна из 20%-х ванн — для АРР-3, ТФБА и 5% — для ПЭТ, по данным ТГА и ДСК приведено в табл. 1, рис.1, 2. Для модифицированного АРР-3 ПАН волокна отмечена стадия, соответствующая, в основном, пиролизу АРР ($110\text{--}231^\circ\text{C}$). Образовавшийся при этом NH_3 также участвует в процессе окисления ПАН волокна. Это подтверждается уменьшением скорости пиролиза (данные ДТГ), соответствующих процессам окисления и карбонизации (рис.1, 2), значительным снижением теплового эффекта карбонизации с 8609 — для исходного, до 406–1571 кДж/г — для модифицированного волокна, а также увеличением выхода КС. Так, если при 600°C у исходного волокна их количество составляет 7% масс, то у ПАНВ модифицированного АРР-3 — от 52 до 70% (табл. 1).

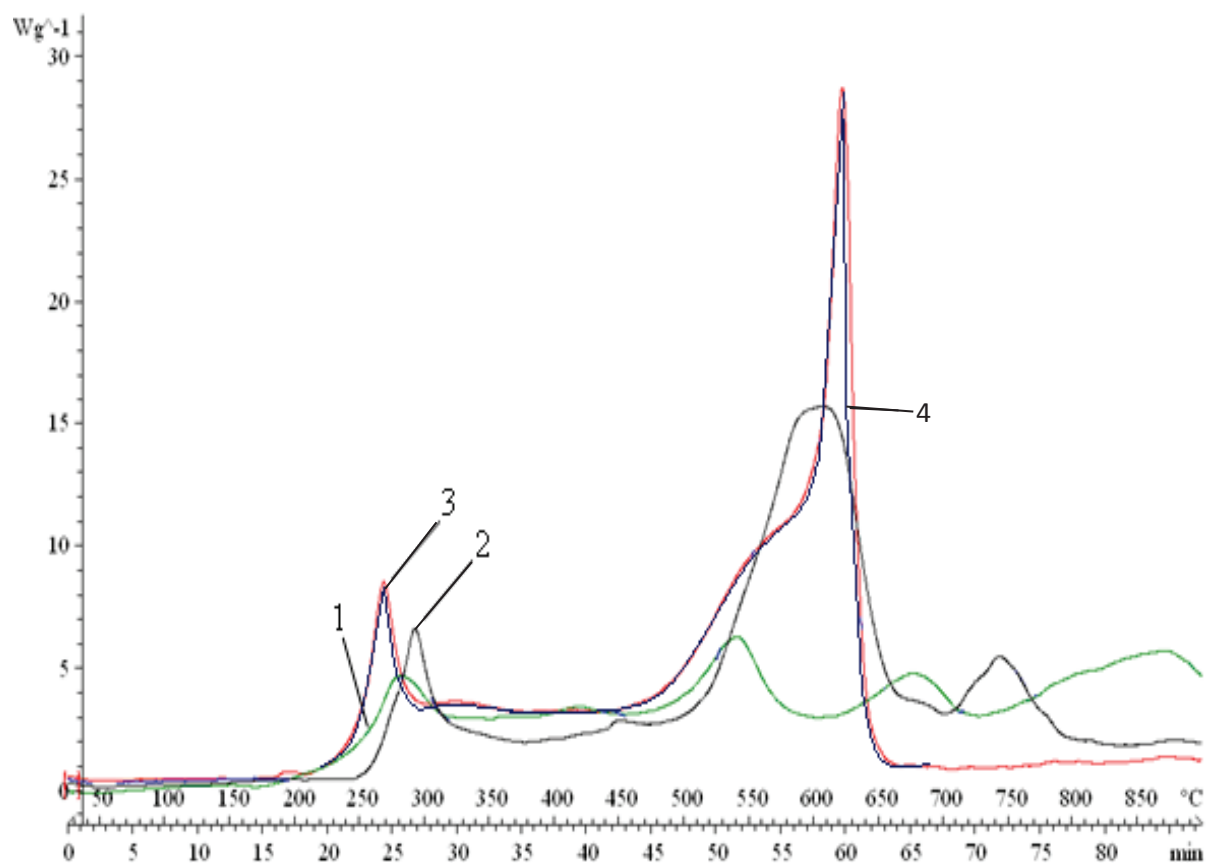


Рис. 1. Данные ДСК 4 — исходного ПАН волокна и модифицированных:
1 — ПАНВ+АРР-3; 2 — ПАНВ+ТФБА; 3 — ПАНВ+ПЭТ

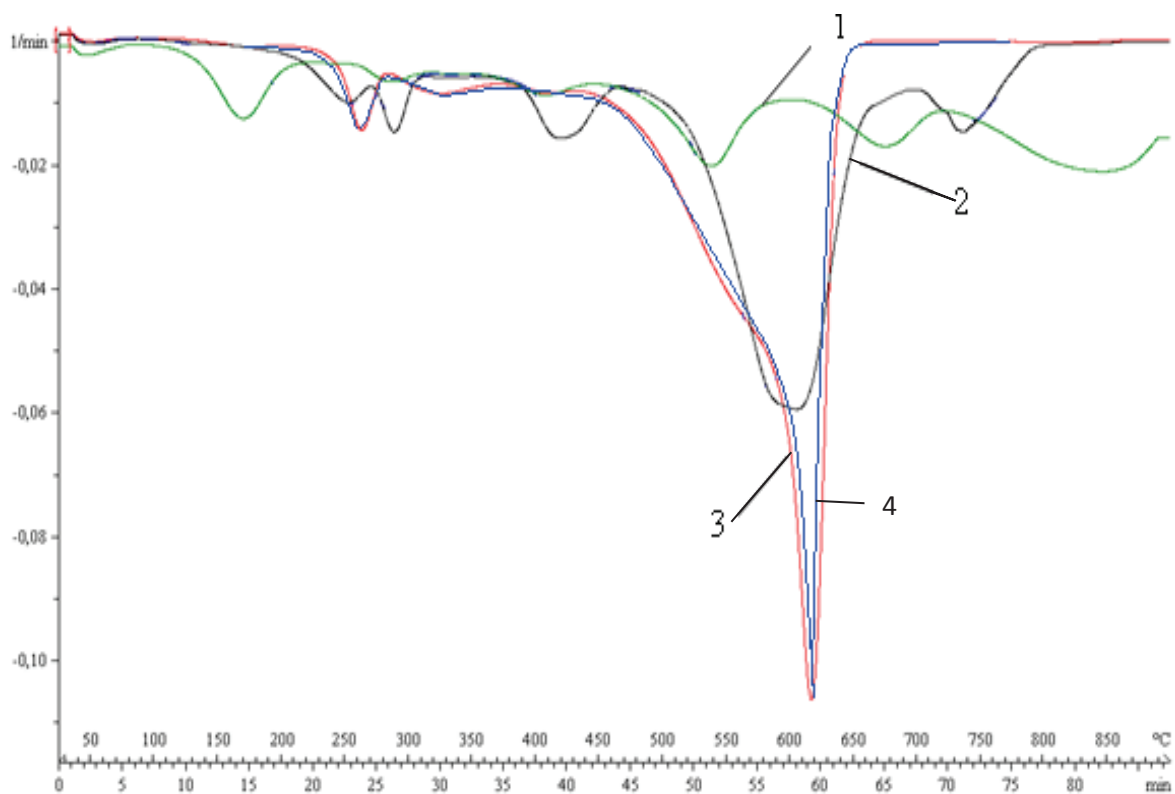


Рис. 2. Данные ДТГ 4 — исходного ПАНВ и модифицированных:
1 — ПАНВ+АРР-3; 2 — ПАНВ+ТФБА; 3 — ПАНВ+ПЭТ

Таблица 1. Влияние типа модификатора и состава ванн на параметры пиролиза ПАН волокон

№ пп	Вид волокна	Процесс окисления		Процесс карбонизации	
		Выход КО, %	ΔН Дж/г (температурный интервал, °С)	Выход КО, %	ΔН Дж/г температурный интервал, °С)
1	ПАНВ исходное	86,4	871 (251–285)	7,0	8608,45 (605–638)
Модифицированное из водной ванны готовое волокно					
2	ПАН+АРР-3	94,4	552 (253–312)	58,9	996 (498–575) 575 (630–713)
3	ПАН+ТФБА	94,6	1239 (268–314)	13,2	6525 (531–657)
Модифицированное из водной ванны свежесформованное волокно					
4	ПАН+АРР-3	95,0	483 (254–321)	52,5	406 (481–659)
5	ПАН+ТФБА	98,0	128 (257–292)	7,5	5563 (528–678)

Продукты разложения ТФБА, образовавшиеся при пиролизе модифицированного ПАНВ, в интервале температур 196–270°С, инициируют процессы циклизации волокна, рис. 1, 2. При этом обеспечивается более высокий, в сравнении с исходным ПАНВ, выход КС, но значительно меньший (до 13,2% масс.), чем при модификации ПАН волокна АРР-3.

Модификация волокна ПЭТ, по данным ТГА, ДСК (рис. 1, 2) не оказывает влияния на разложение ПАН волокна и, следовательно, не эффективна.

Увеличение выхода КС для ПАНВ модифицированного АРР-3 (с 7 — для исходного, до 59% масс. — для модифицированного ПАНВ), установленного методами ТГА, ДСК, также подтверждают результаты термообработки в муфельной печи со скоростью 10°С/мин до 700°С (рис. 3). При этом, для повышения выхода КС в 6 раз достаточно содержание АРР-3 на волокне 5% масс. Кроме того, в КС сохраняется текстильная структура волокна (рис. 4а), в то время как исходное практически полностью деструктурирует (рис. 4 б).

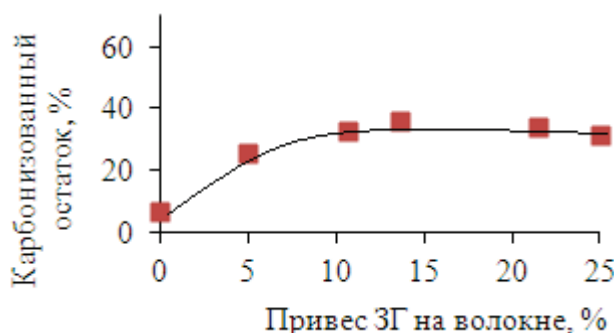


Рис. 3. Зависимость выхода КС от количества ЗГ на волокне при его нагреве до 700°С со скоростью 10°С/мин

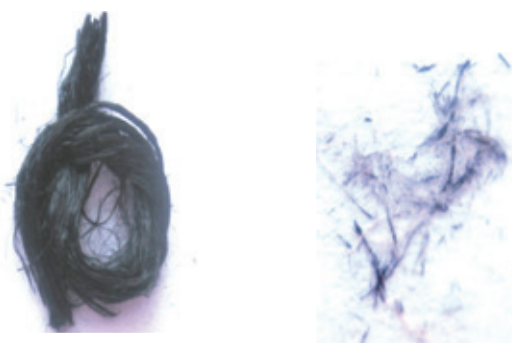


Рис. 4. Внешний вид КС: а) модифицированного волокна; б) исходного

Таким образом, проведенные исследования показали, что большее влияние на структурообразование при пиролизе ПАН волокна из рассматриваемых ЗГ, оказы-

вает полифосфат аммония. Этот эффект отмечен как при модификации готового, так и свежесформованного волокон.

Литература:

1. Конкин, А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. — М.: Химия. — 1972. — с. 217–340.
2. Асеева, Р. М., Заиков, Г. Е. Горение полимерных материалов / Р. М. Асеева, Г. Е. Заиков. — М.: Наука. — 1981. — 280 с.
3. Кодолов, В. И. Замедлители горения полимерных материалов. — М.: Химия. — 1980. — 274 с.
4. Акимова, А. А., Щербина, Н. А., Панова Л. Г., Бирюков В. П. Исследование влияния замедлителей горения на свойства ПАН волокна, применяемого в производстве углеродного волокна // Сборник научных трудов II Всероссийской научно-технической конференции «Информационные технологии, системы автоматизированного проектирования и автоматизация. — Саратов: СГТУ, 2010 — с.116–120
5. Ненахов, С. А., Пименова, В. П. Современные научно-практические тенденции в огнезащите. Обзор 3-ей Берлинской конференции // Лакокрасочная промышленность. — 1999. — № 7
6. Варшавский, В. Я. Углеродные волокна / В. Я. Варшавский. — 2-е изд. перераб. и доп. — М.: Варшавский, 2007. — 500 с.

Исследование свойств пан волокон, модифицированных раствором сульфата гидроксомеди (II)

¹ Зубова Наталья Геннадьевна, кандидат технических наук, доцент;

² Маркин Алексей Викторович, кандидат химических наук, ведущий инженер

¹ Балаковский инженерно-технологический институт-филиал НИЯУ МИФИ

² Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

В настоящее время к перспективным видам модификации волокнистых прекурсоров относится металлизация их поверхности, осуществляемая различными методами: методом термического испарения в вакууме; катодным распылением; химической металлизацией в газовой среде или в растворах. Химическая металлизация, являясь наиболее доступным и удобным способом металлизации волокнистых наполнителей проводится растворами различных металлов, в том числе раствором сульфата гидроксомеди (II) [1].

Объектами исследования являлись: полиакрилонитрильный технический жгут (ПАН-ТЖ), водный раствор сульфата гидроксомеди (II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Процесс металлизации волокнистых материалов проводился как на готовом, так и на предварительно обработанном ацетоном ПАН-волокне, при концентрации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе 2, 5, 10% и времени модификации 30, 60 и 90 с. Обработка волокна ацетоном осуществлялась с целью удаления замазливателя и, тем самым, увеличения эффективности процесса модифицирования.

Оценка данных по изменению массы модифицированных волокон (рис.1) показала, что привес соли как на готовом волокне, так и на волокне, обработанном ацетоном, зависит от концентрации сульфата гидроксомеди (II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в модифицирующем растворе (2–

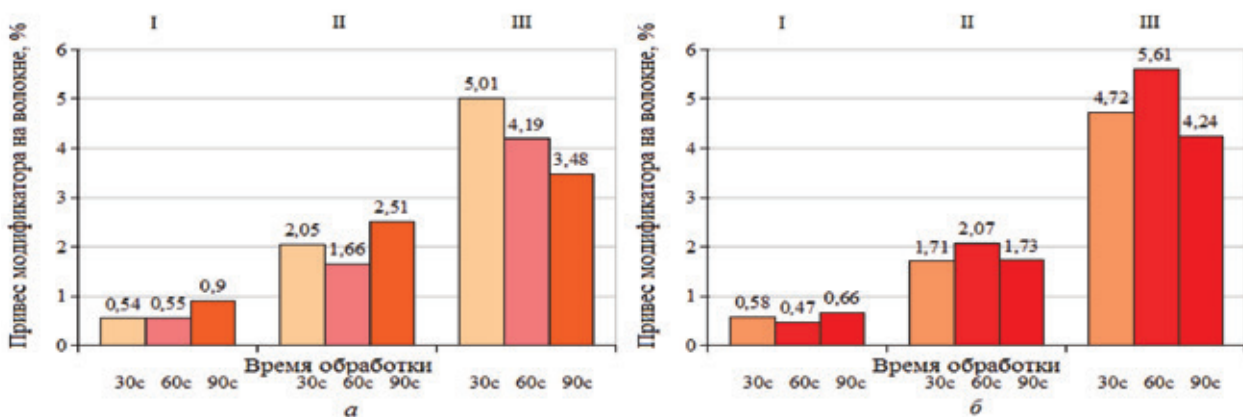


Рис. 1 Изменение массы образцов: а — исходного ПАН-ТЖ; б — ПАН-ТЖ, обработанного ацетоном, в процессе модификации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при концентрации модификаторов в ванне: I — 2%; II — 5%; III — 10%

10%). Причем величины этих изменений практически одинаковы.

Сравнительная характеристика данных по изменению прочностных свойств металлизированных образцов волокон (табл. 1) показывает, что значения относительной разрывной нагрузки для ПАН-ТЖ, обработанного ацетоном, выше на 2,1–6,4% значений

относительной разрывной нагрузки, металлизированного волокнистого материала, не прошедшего предварительную обработку ацетоном. При этом наблюдается тенденция к повышению прочностных характеристик образцов металлизированного ПАН-жгутика, предварительно обработанного ацетоном, по сравнению с исходным волокном.

Таблица 1. Зависимость механических свойств ПАН-жгутика от параметров модификации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Время модификации, с	Относительная разрывная нагрузка, сН/текс		Относительное разрывное удлинение, %	
	ПАН-жгутик	ПАН-жгутик, обработанный ацетоном	ПАН-жгутик	ПАН-жгутик, обработанный ацетоном
Исходный ПАН-ТЖ	43		16	
Концентрация ванны 2%				
30	38	50	21	27
60	39	51	28	29
90	40	49	25	25
Концентрация ванны 5%				
30	46	48	28	25
60	40	48	25	28
90	47	46	25	25
Концентрация ванны 10%				
30	46	43	31	24
60	46	47	25	28
90	45	47	26	22

Так, относительная разрывная нагрузка модифицированного ПАН-волокна, обработанного ацетоном при 5%-ной концентрации сульфата гидроксомеди (II) в водном растворе повышается на 7–12% по сравнению с исходной нитью.

Данные по изменению массы волокон в зависимости от времени модификации при 5%-ном содержании сульфата

гидроксомеди (II) в растворе (рис. 2) показывают, что при времени модификации 60 с привес соли на волокне, обработанного ацетоном несколько выше привеса соли на ПАН-жгутике, не прошедшего предварительную обработку ацетоном.

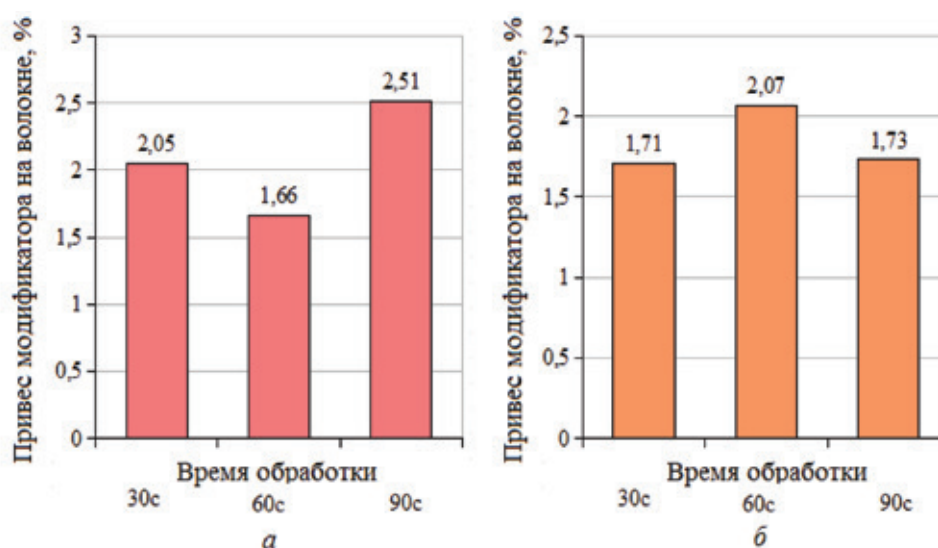


Рис. 2 Изменение массы образцов: а — исходного ПАН-ТЖ; б — ПАН-ТЖ, обработанный ацетоном и модифицированный 5%-ным раствором $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

ПАН-прекурсор, предварительно обработанный ацетоном и модифицированный раствором сульфата гидроксомеди (II) при содержании соли в водном растворе 5% и при продолжительности обработки 60 с (рис.3), харак-

теризуется повышенными прочностными свойствами, по сравнению с исходной нитью (увеличение относительной разрывной нагрузки металлизированной нити составляет 12%).

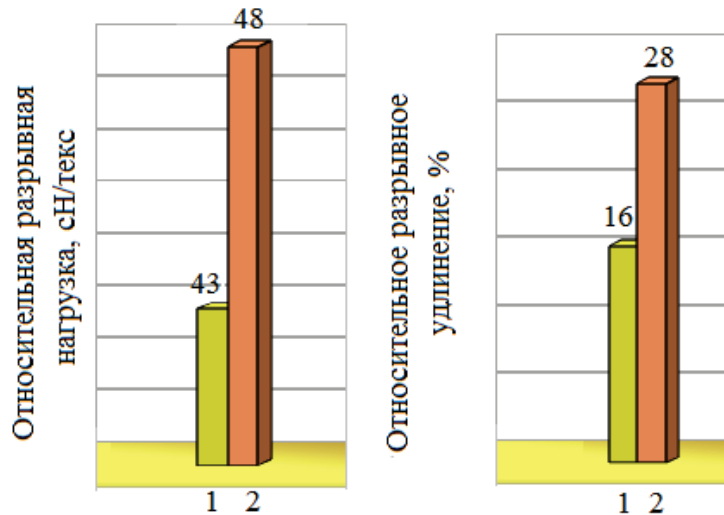


Рис. 3 Влияние сульфата гидроксомеди (II) на свойства ПАН-ТЖ: 1-исходный ПАН-ТЖ; 2-ПАН-ТЖ+CuSO₄·5H₂O.

Анализ микрофотографий образцов исследуемых волокон (рис.4) показывает, что при модификации

ПАН-ТЖ раствором, содержащим сульфат гидроксомеди (II), равномерно распределяется по поверхности волокна.

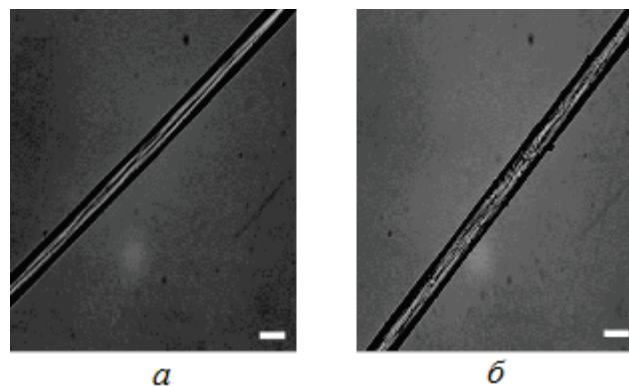


Рис. 4. Фотографии поверхности волокон (увеличение 600 крат, длина масштабной шкалы 20 мкм): а — ПАН-ТЖ; б — ПАН-ТЖ+5% CuSO₄·5H₂O.

Проведенная сравнительная характеристика свойств модифицированных волокон показала эффективность об-

работки ПАН-ТЖ раствором сульфата гидроксомеди (II) при концентрации 5% и времени модификации 60 с.

Литература:

1. Металлизация текстильных изделий / [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.textile-press.ru>

Регулирование свойств полимерных композиционных материалов на основе углеродных волокон

Зубова Наталья Геннадьевна, кандидат технических наук, доцент
Балаковский инженерно-технологический институт-филиал НИЯУ МИФИ

С развитием техники и созданием новых видов ответственных изделий возникла необходимость получения композитов с высокими механическими и другими функциональными свойствами. Это потребовало создания армирующих волокон и волокнистых наполнителей на основе углеродных полимеров. Для повышения адгезии к полимерным матрицам углеродные волокна (УВ) могут подвергаться модификации [1].

В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение эксплуатационных свойств эпоксидных композитов на основе модифицированных УВ.

Объектами исследования являлись: углеродное волокно, эпоксидная смола (ЭД-20), полиэтилнеполиамин (ПЭПА) и модификаторы: 3-аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9), смесь гликолевых эфиров жирных кислот (Duron OS 3151).

В работе [2] представлены данные по изучению влияния исследуемых модификаторов на физико-механические характеристики полиакрилонитрильных (ПАН) волокон. При модификации волокон водными растворами модификаторов проявляется тенденция к повышению деформационно-прочностных свойств ПАН жгутика. При использовании в качестве модификатора Duron OS 3151 увеличение относительной разрывной нагрузки достигает

50–70%, а при модификации ПАН волокон водным раствором, содержащим АГМ-9, это увеличение составляет 15–40%.

В работе [3] приведены данные по влиянию модифицированных ПАН волокон на физико-механические характеристики композитов на их основе. Сравнительная оценка эксплуатационных свойств разработанных композиционных материалов на основе ПАН-ТЖ показывает, что введение в эпоксидное связующее волокнистого материала, модифицированного АГМ-9 обеспечивает повышение разрушающего напряжения при растяжении на 13 МПа, разрушающего напряжения при изгибе — на 25 МПа, твердости по Бринеллю — на 67 МПа по сравнению с композитом на основе необработанного ПАН волокон. Установлено, что армирование эпоксидной матрицы модифицированного Duron OS 3151 ПАН волокна повышает разрушающее напряжение при растяжении на 16 МПа, разрушающее напряжение при изгибе — на 19 МПа, твердость по Бринеллю — на 159 МПа.

Для оценки влияния исследуемых модификаторов на свойства эпоксидных композиционных материалов на основе модифицированных УВ были получены образцы разработанных композитов, эксплуатационные свойства которых представлены в табл. 1.

Таблица 1. Сравнительная оценка прочностных свойств разработанных эпоксидных композитов на основе модифицированного УВ

Вид наполнителя	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Твердость по Бринеллю, МПа
ЭД-20 ненаполненная	20	50
УВ	142	293
УВ+АГМ-9	153	315
УВ+Duron OS 3151	158	340

Из полученных данных видно, что при армировании эпоксидного связующего модифицированными УВ способствует повышению прочностных характеристик композитов. Композиционный материал на основе модифицированного АГМ-9 характеризуется увеличением разрушающего напряжения при растяжении на 11 МПа, твердости по Бринеллю на 22 МПа. Эксплуатационные характеристики композитов на основе УВ, модифицированные водным раствором Duron OS 3151 показывают увеличение разрушающего напряжения при растяжении на 16 МПа, твердости по Бринеллю — на 47 МПа. Таким образом, из полученных экспериментальных данных следует, что эффективным армирующим материалом для получения эпоксидного компо-

зита, характеризующегося высокими прочностными характеристиками, является УВ, обработанное Duron OS 3151.

Исследования по химической стойкости композиционных материалов на основе модифицированных УВ проводили в концентрированном растворе фосфорной кислоты, по ГОСТовской методике [4].

Степень агрессивного воздействия среды на композиционные материалы оценивали по изменению массы образцов (рис.1) и рассчитанных на основании этого изменения коэффициентов диффузии (D), сорбции (S) и проницаемости (P) (табл. 2).

Из полученных данных видно, что удовлетворительной химической стойкостью обладают образцы не-

наполненной ЭД-20 (кривая 1) и образцы композиционного материала на основе исходных УВ (кривая 2). Причем образцы композиционных материалов на основе исследуемых УВ характеризуется низким коэффи-

циентом проницаемости. Композит на основе УВ, модифицированного Duropon OS 3151 (кривая 4) отличается повышенной стойкостью к действию фосфорной кислоты.

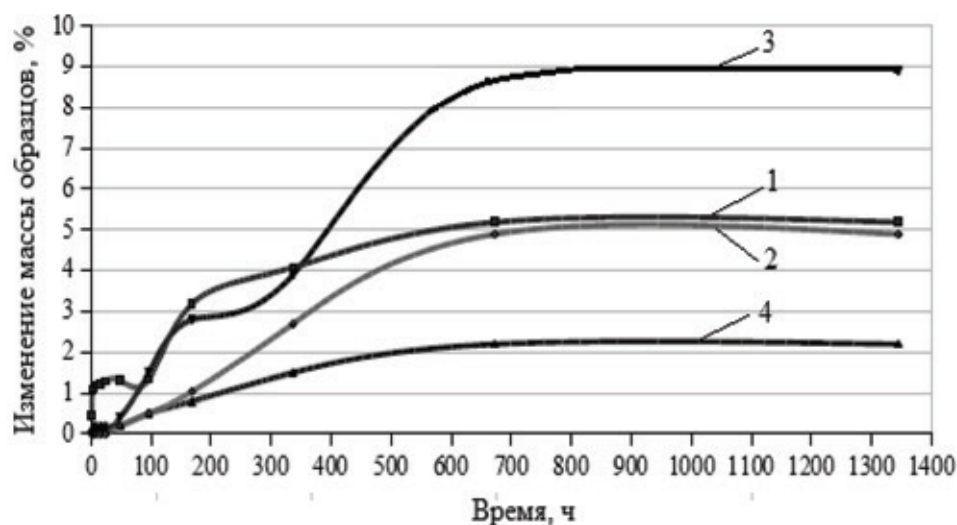


Рис. 2. Зависимость изменения массы образцов от времени: 1 — ЭД-20; 2 — ЭД-20+УВ; 3 — ЭД-20+УВ+АГМ-9; 4 — ЭД-20+УВ+Duropon OS 3151.

Таблица 2. Коэффициенты диффузии, сорбции и проницаемости разработанных эпоксипластов

Состав композита	Коэффициент диффузии, см ² /с	Коэффициент сорбции, г/см ³	Коэффициент проницаемости, г·см/см ² ·с
ЭД-20 ненаполненная	$4,0 \cdot 10^{-9}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$
ЭД-20+УВ	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-11}$
ЭД-20+УВ+АГМ-9	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-11}$
ЭД-20+УВ+Duropon OS 3151	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-11}$

Таким образом, анализ проведенных исследований о влиянии модифицированных УВ на свойства эпоксидных композитов, свидетельствует о возможности использо-

вания модификаторов АГМ-9 и Duropon OS 3151 для направленного регулирования эксплуатационных характеристик композиционных материалов на основе УВ.

Литература:

1. Перепелкин, К. Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты: учебник / К. Е. Перепелкин. — СПб.: Научные основы и технологии, 2009. — 380с.
2. Корчина, Л. В. Исследование влияния параметров модификации ПАН-жгутика аппретирующими составами на его свойства / Л. В. Корчина, Н. Г. Зубова, Т. П. Устинова // Вестник СГТУ. — 2014. — № 2 (75). — С.83–86.
3. Корчина, Л. В. Оценка влияния полиакрилонитрильных волокон, модифицированных аппретами различной химической природы, на кинетику отверждения и свойства эпоксидного композита на их свойства / Л. В. Корчина, Н. Г. Зубова, Н. Е. Попова, Т. П. Устинова // Химические волокна. — 2014. — № 6. — С.28–30.
4. ГОСТ 12020–72. Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред. — Введен 01.07.73. — М.: Изд-во стандартов, 1997. — 20 с.

Термоокисление арматуры для резинотехнических изделий

¹Копыльцов Виктор Викторович, генеральный директор;

²Таганова Виктория Александровна, кандидат технических наук, доцент;

³Артеменко Александр Александрович, доктор технических наук, профессор;

³Пичхидзе Сергей Яковлевич, доктор технических наук, старший научный сотрудник, профессор

¹ЗАО «Резинотехника», г. Балаково;

²Балаковский инженерно-технологический институт-филиал НИЯУ МИФИ, г. Балаково;

³Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А., г. Саратов

Известно [1], что для получения качественных резинотехнических изделий с металлическим каркасом (арматурой) необходима удовлетворительная адгезия резины к металлу. Обычная подготовка металла перед стадиями нанесения адгезивного слоя и вулканизации резиновых смесей предполагает фосфатирование. Этот метод включает 9 стадий: обезжиривание, промывка в горячей воде, промывка в холодной воде, промывка нитритом натрия и конденсатом, фосфатирование, пассивирование, промывка в холодной воде, ингибирование, сушка.

Основными недостатками известных способов подготовки металлических изделий перед нанесением адгезивных (клеевых) слоёв и изготовлением резинотехнических изделий являются большие энергозатраты на нагрев, использование дополнительных устройств для генерации перегретого пара, низкая адгезионная прочность [1].

Цель настоящей работы заключается в увеличении прочности сцепления изделий из черных металлов с резиной при вулканизации.

Нами показано, что в разработанном способе подготовки металлических изделий при производстве резинотехнических изделий перед нанесением адгезивного слоя, включающем обработку металлической поверхности, согласно предлагаемому решению, обработку металлической поверхности осуществляют путем окисления в среде воздуха при температуре 220...240°C в течение 20...30 мин [2].

Каркасы загружают в оборотные емкости (бочки) и транспортируют на участок подготовки арматуры.

Бочки с каркасами, с помощью крана, загружают в машину МР 150, где происходит их обезжиривание в перхлорэтилене при температуре 63...73°C, цикл составляет 30...40 минут.

Обезжиренные каркасы извлекают из машины и пересыпают в прямоугольные металлические ящики, затем проводят процесс термоокисления, а именно: травление и высокотемпературное окисление. Термоокисление проходит в термощкафах Е 240 фирмы «BINDER», при температуре 220...240°C с циклом 25...30 мин, где заготовки покрываются оксидным слоем (чем темнее цвет заготовки, тем лучше прошло термоокисление).

Для оценки усилия отрыва металлических образцов был проведен модельный эксперимент, в котором образцы из стали в виде пятаков диаметром 25 мм с плоской поверхностью с одной стороны и выступающей частью с отверстием с другой стороны для присоединения к испытательному стенду, окисляли в среде воздуха при тем-

пературе 220...240°C в течение 25...30 мин. Далее производилось нанесение грунта и адгезива.

К подготовленным таким образом образцам в специальной пресс-форме производилось крепление резины способом вулканизации при температуре 175°C в течение 7 минут и давлении в гидросистеме пресса вулканизационного 100 кг/см². Специальная пресс-форма устроена таким образом, что два образца устанавливались плоскими поверхностями друг к другу на расстоянии 2 мм. В процессе вулканизации расстояние между образцами заполнялось под давлением резиновой смесью К70—3060 на основе изопренового каучука СКИ-3.

Оценка адгезионной прочности соединений контрольных образцов из резины К70—3060 и металла выполнена на универсальной испытательной машине ИР 5082—100. При этом определялось усилие, необходимое для разделения слоев резины и металла, скорость перемещения подвижного захвата 100 мм/мин. Результаты исследования приведены в табл. 1.

Анализ приведенных результатов свидетельствует, что адгезионная прочность сцепления резины с металлом при разрыве повышается с 43,79 кгс/см² (без термоокисления) до 80,44 кгс/см² (с термоокислением). Таким образом, окисная пленка, получаемая на изделиях из черных металлов по предлагаемому способу, обладает высокой прочностью сцепления к основному металлу и адгезивному покрытию.

Из рис.1 видно, что поверхность термоокисленной и фосфатированной арматуры имеет большую шероховатость. Следовательно, возможно лучшее сцепление этих поверхностей с компонентами резиновой смеси. Большая величина поверхности контакта приводит к повышению адгезионной прочности между арматурой и резиновыми смесями.

Анализ поверхности арматуры показал, что при термоокислении и фосфатировании поверхность арматуры активизируется одинаково, что доказывает эффективность метода термоокисления. Таким образом, появляется возможность отказаться от метода фосфатирования. Так как метод фосфатирования требует наличия сложного аппаратного оформления, значительных затрат электроэнергии и приводит к образованию значительных количеств промывных сточных вод, очистка которых до санитарных норм требует больших материальных затрат, существует повышенная опасность загрязнения окружающей среды и потери здоровья обслуживающего персонала.

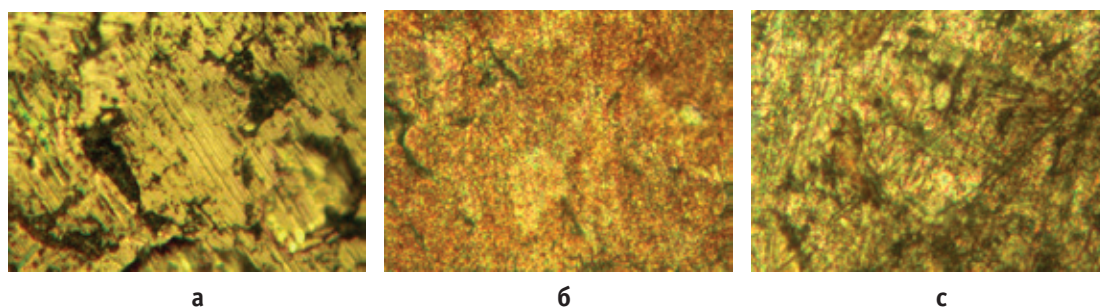


Рис.1. Электронное изображение поверхности арматуры, увеличение — 1200:
а — без модификации, б — термоокисление, с — фосфатирование

Время термоокисления в течение 20...30 мин является оптимальным для подготовки изделий перед нанесением покрытия, что подтверждено результатами испытаний, представленными в табл. 1. При меньшем или большем времени обработки качество подготовки металлической поверхности к нанесению специального адгезивного (клеевого) слоя снижается, что видно по

снижению прочности связи резины с металлом за заявляемыми границами, и наличию максимального усилия отрыва в середине заявляемого диапазона времени обработки. Приведенные в табл. 1 результаты получены при обработке изделий при температуре 240°C, однако близкие результаты были получены для диапазона температур 220...240°C.

Таблица 1. Результаты испытаний образцов на адгезионную прочность

№ п/п	Наименование показателя	Время термоокисления образца, мин			
		Без термоокисления	10	25	50
1	Усилие отрыва образцов с нанесением "Chemosil" (кгс)	215	375	395	376
2	Усилие отрыва образцов с нанесением "Cilbond" (кгс)	203	368	393	365
3	Площадь поверхности, см ²	4,91	4,91	4,91	4,91
4	Усилие отрыва, кгс	215	375	395	376
5	Характер разрушения	Частичное оголение металла	По резине	По резине	По резине

Выводы: 1) предложена технологическая схема подготовки металлических каркасов методом термоокисления;

2) показано значительное увеличение прочности связи резины с металлом и усилия отрыва при использовании термоокисления.

Литература:

1. Металловедение и термическая обработка стали: Справ. изд. — 3-е изд., перераб. и доп. В 3-х т. Т. 1. Методы испытаний и исследования / Под ред. Бернштейна М. Л., Рахштадта А. Г. М.: Металлургия, 1983. — 352 с.
2. Заявка на изобретение № 2013134683/02 (051900), С23С 8/18 Способ подготовки изделий перед нанесением адгезивного слоя / Копыльцов В. В., Игнатов А. И.

Конструкции резиновых уплотнителей валов сельхозмашин

¹Копыльцов Виктор Викторович, генеральный директор;

²Таганова Виктория Александровна, кандидат технических наук, доцент;

³Пичхидзе Сергей Яковлевич, доктор технических наук, старший научный сотрудник, профессор

¹ЗАО «Резинотехника» (г. Балаково)

² Балаковский инженерно-технологический институт-филиал НИЯУ МИФИ

³Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.

Для защиты подшипниковых узлов почвообрабатывающих машин типовые армированные манжеты для валов, в том числе стандартных конструкций [1, 2], оказываются малопригодными. Это связано с функционированием рабочих органов этих машин непосредственно в грунте.

Необходимость герметизации внутренних полостей почвообрабатывающих агрегатов от проникновения извне при значительных давлениях пыли, грязи, влаги и растительной массы должна сочетаться при эксплуатации таких уплотнителей с необходимостью предотвращения утечек из полостей подшипников масел, смазок и гидрожидкостей.

Функция уплотнительных устройств в сельхозмашинах еще более осложняется из-за их краткосрочного, сезонного использования. Дискаторы и другие подобные устройства используются для обработки почвы, удаления сорняков, обработки паров и др. При использовании в течение 2–3 недель в году, они должны быть в состоянии постоянной работоспособности в течение многих лет, не требуя квалифицированного сервисного обслуживания [3,4].

В конструкциях (фирмы «Freudenberg», «Elring», «КОК» и др.) для изготовления полимерной рабочей части сальника применяют композицию на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) [3,4]. Несмотря на известные достоинства композиций на основе ПТФЭ, они являются сложными в изготовлении и дорогостоящими.

Целью настоящей работы являлась разработка новой конструкции кассетного сальника и изыскание эластомерного материала для замены ПТФЭ.

Работа включала несколько этапов: разработка конструкции кассетного сальника дискатора, изыскание резины для рабочего элемента «губы», стендовые испытания.

Предлагаемый кассетный сальник (рис. 1) выполнен в виде единого узла, включающего в себя уплотнительную гильзу, контактирующую с ней втулку и обойму, в которой собираются все детали сальника.

Особенность предлагаемого устройства составляют следующие технические решения:

1. Со стороны внутренней полости оно предоставляет собой обычный «масляный» уплотнитель в виде традиционной манжеты с «губой» и пружиной, которая работает по вращающейся поверхности втулки и обеспечивает уплотнение за счет радиального усилия, возникающего в результате предварительного натяжения по внутреннему диаметру и действия браслетной пружины. При значительном преднатяге и конической «губе» от пружины можно отказаться.

2. Резиновый уплотнительный элемент («губа») на контактирующей с втулкой поверхности имеет геометрию «гусеницы», рис. 2. По существу, этот элемент является гидродинамическим уплотнителем [3,4], так как располагает организованной системой выступов и углублений для отгона натекающего масла.

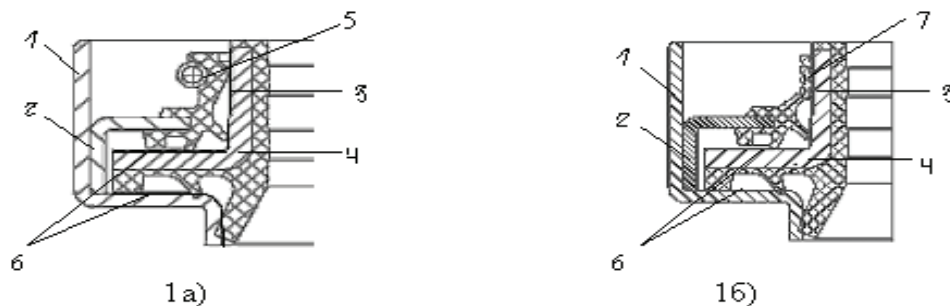


Рис. 1. Конструкция кассетного сальника дискатора БДМ 60x85x15, а — классическая «губа», б — коническая «губа»: 1 — каркас металлический наружный уплотняющий обоймы, 2 — каркас металлический втулки с рабочей частью, 3 — шлифованная поверхность гильзы, 4 — каркас металлический внутренней уплотняющей гильзы, обрезиненной на поверхности уплотнения вала, 5 — пружина, 6 — лакированные поверхности, 7 — коническая «губа»



Рис. 2. Сальник 7406–1005160 МКВ: а — сегмент сальника после наработки 400 ч, б — вырезанный фрагмент «губы», в-сечение «губы»

3. Роль вращающейся поверхности вала выполняет шлифованная наружная цилиндрическая поверхность гильзы. Внутренняя обрешиненная поверхность гильзы напрессовывается на вал и вращается вместе с ним. Поэтому не требуется тщательная обработка поверхности вала самого дискатора.

4. Гильза, как указывалось, напрессовывается на вал дискатора, и вращается вместе с ним. Плотность посадки обеспечивается за счет радиального сжатия тонкого внутреннего слоя резины, который имеет еще систему выступов, облегчающих запрессовку и создающих дополнительные препятствия натеканию масла.

5. В кассетном сальнике гильза является вращающимся элементом.

6. В состоянии поставки, то есть в результате изготовления, уплотнитель является неразъемным соединением.

7. Конструкция имеет множество барьеров, рабочих кромок, предотвращающих проникновение грунта во внутреннюю полость агрегата. На рис. 1 представлены три торцевых резиновых выступа–уплотнителя на торце обрешиненной гильзы, две торцевые и одна радиальная пылегрязезащитные кромки на обрешиненном каркасе внутреннего сальника.

8. Грязеотбойником является также загиб наружной металлической обоймы.

9. Выступающие резиновые кромки двух обрешиненных каркасов являются типичными торцевыми уплотнителями, достоинством которых является способность обеспечивать герметизацию при повышенных относительных смещениях осей вала и отверстия в корпусе агрегата.

10. На шлифованные поверхности гильзы и каркаса наносится специальный лак, необходимый для того, чтобы выступающие резиновые кромки, контактирующие с ними при вращении гильзы, не изнашивались.

11. Для повышения надежности работы конической «губы» уплотнителя при «остановах» вала в канавке профиля «гусеницы» уплотнителя сделана статическая точка в виде наплыва резины.

Если «губу» сальника выполнить конической с концентрическими уплотняющими нарезками в форме усеченной пирамиды и без пружины, то такая «губа» позволяет компенсировать погрешности изготовления и сборки и допускает увеличенное смещение центра сальника и эксцентриситета вала. Это техническое решение прошло проверку на наработку и герметичность на примере сальника двигателя КАМАЗа 7406–1005160 тип МКВ (манжета коническая винтовая, 120x150x12 мм) при смещении центров вала и сальника 0,8 мм. Износ рабочей части сальника составил 0,14 мм при 400 ч наработки, что является допустимым, рис.2.

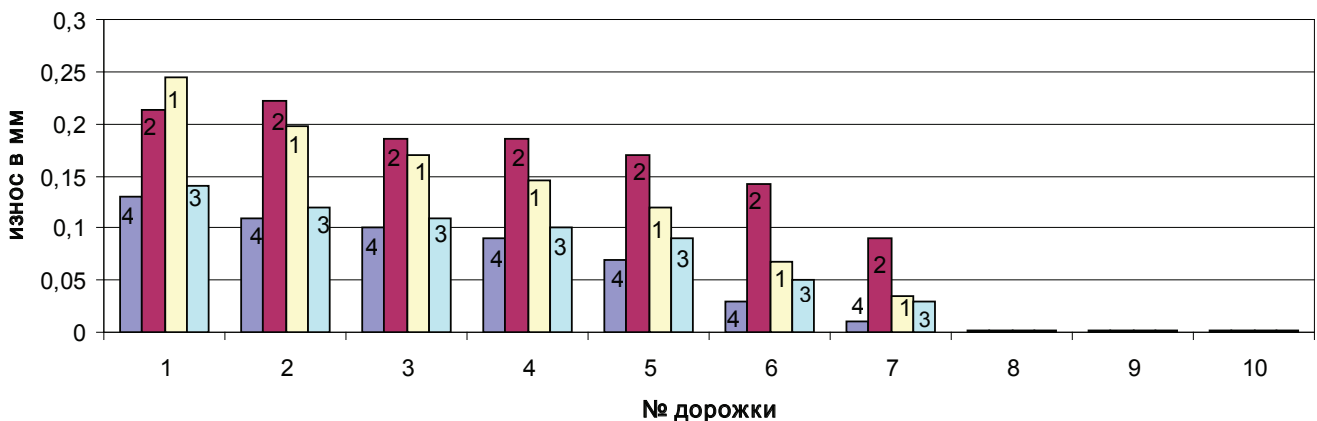


Рис. 3. Диаграмма изменения износа по дорожкам конической «губы» после 400 ч стендовой наработки: 1 — р/с 551, 2 — р/с 501, 3 — р/с 406, 4 — р/с 420–264

Шаг винтового профиля составляет $1,0 \pm 0,1$ мм, угол наклона $10...15^\circ$.

Проводили анализ распределения износа дорожек конической «губы» с помощью микроскопа ИМЦ-150х50Б также свидетельствует о пригодности исследованных материалов для сальников дискатора, рис. 3.

Методика определения износа заключалась в измерении линейного размера — ширины приработки дорожки износа, т.е. основания трапеции износа от края до края на микроскопе при двадцатикратном увеличении с использованием координатной сетки и электронного оцифровывания длины с точностью до 0,01 мм. «Губа» после стендовой наработки полностью вырезалась, на ней делались 4 разреза по 90° , затем на микроскопе анализировался тонкий поперечный срез по каждой дорожке, максимальные величины износа наносились на диаграмму.

Таким образом, резиновые смеси 406, 420–264 (фтористые) и 501, 551 (нитрильные) пригодны для работы

в узлах сельхозмашин. Предпочтительно использовать в дальнейшей работе резины 501 и 551, поскольку они изготавливаются на основе более дешевого и технологичного отечественного каучука БНКС-28АМН. Предпочтительно также применение конструктивного исполнения кассетных сальников с конической «губой» без пружины.

Выводы: 1) предложена конструкция эффективного уплотнительного устройства подшипниковых узлов сельскохозяйственных машин в виде кассетного сальника, 2) предложенное устройство сочетает все признаки гидродинамического радиального и многобарьерного торцевого и лабиринтного уплотнителей, 3) подобраны резиновые смеси 420–264 и 406 на основе фторкаучуков СКФ-264В/5 и Viton В651с, а также 501 и 551 на основе нитрильного каучука СКН-28АМН, достаточно стойкие к трению и износу для использования в сальнике дискатора.

Литература:

1. А.С. № 433299, СССР. Уплотнение подшипникового типа / Юровский В.С. и др. ВНИИГПЭ, Приоритет 22.08.1969, опубликовано 25.06.74. БИ, № 23, 1974.
2. Голубев, Г.А. Контактные уплотнения вращающихся валов / Г.А. Голубев, Г.М. Кукин, Г.Е. Лазарев, А.В. Чичинадзе // М.: Машиностроение, 1976. — 264с.
3. Каталог уплотнений валов фирмы «Freudenberg».
4. Копыльцов, В.В. Совершенствование конструкции резиновых уплотнителей валов сельхозмашин / В.В. Копыльцов, В.А. Таганова, Пичхидзе, С.Я., Ю.С. Юровский // М.: Каучук и резина, № 6, 2012. С.23–28.

Модификация рецептуры резиновой смеси для производства резиноармированной детали муфты джуба

Костюченко Елена Александровна, преподаватель первой категории

Государственное автономное профессиональное образовательное учреждение Саратовской области «Балаковский политехнический техникум»

Эксплуатация воздушного, водного, автомобильного, железнодорожного транспорта и энергетических установок невозможно без использования долговечных и надежных резиновых, резинометаллических и резиноканевых деталей. В сельскохозяйственной технике, различных машинах и механизмах широко используют приводные ремни и рукава. В машиностроении и строительстве применяют резиновые амортизаторы, опоры и другие эластичные силовые изделия, и т.д.

Рост механизации производственных процессов в добывающей и обрабатывающей промышленности, развитие транспорта и сельского хозяйства обуславливают все увеличивающийся спрос на резинотехнические изделия.

Основными направлениями создания конкурентно-способных эластомерных материалов с заданными свойствами является регулирование состава и структуры

известных типов каучуков и эластомерных материалов на их основе за счет рецептурно-технологических факторов, опираясь на полученные фундаментальные знания о процессах вулканизации, усилении и модификации, об особенностях поведения эластомерных материалов в процессе переработки и условиях эксплуатации.

К резинам, применяемым для изготовления изделий, предъявляется определенный комплекс требований в соответствии с конкретными условиями эксплуатации. Диапазон требуемых свойств очень широк — механическая прочность, жесткость, эластичность, стойкость при высоких или низких температурах, стойкость к действию различных веществ (смазочных материалов, топлива, кислот, щелочей и др.), электроизолирующие свойства, нетоксичность и т.д.

На современном этапе развития резиновой промышленности для улучшения качества каучуков и резин на

их основе экономически выгоден не синтез новых, а рациональное использование традиционных крупнотоннажных модифицированных каучуков. Поэтому перспективным направлением совершенствования свойств композиционных материалов является химическая мо-

дификация эластомеров как основного компонента резин.

Основные компоненты резиновой смеси 57–1016 для производства муфты резиноталлической приведены в таблице 1.

Таблица 1. Рецепт базовой резиновой смеси

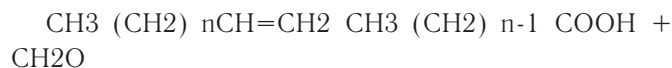
Наименование ингредиентов	Массовая доля, %
Каучук СКИ — 3	37,35
Каучук СКД	6,59
Белила цинковые БЦО — М	1,32
Нафтам-2	0,44
Диафен ФП	0,88
Воск ЗВ-П	0,44
Масло ПН-6Ш	6,15
Углерод технический П 514	26,37
Кислота стеариновая, Т-32	0,88
Мел природный	17,58
Сера молотая с. 9990	1,10
Масло-мягчитель	0,11
Сульфенамид М	0,79
Итого	100

В данной статье приводятся усовершенствования состава резиновой смеси марки 57–1016.

Предлагается замена активатора вулканизации стеариновой кислоты на карбоновую кислоту, полученную озонлизом α -олефинов.

Добавление стеариновой кислоты обуславливает повышение модуля, прочности на разрыв, твердости и эластичности вулканизатов.

Техническую стеариновую кислоту получают из растительных масел и жиров, поэтому разработка путей синтеза ее синтетических аналогов представляет практический интерес. Разработан способ получения кислот с числом углеродных атомов C_{17} - C_{19} из фракции α -олефинов выпускаемых ОАО «Нижнекамскнефтехим»:



Свойства вулканизатов на основе изопренового каучука приведены в таблице 2.

Исследования влияния полученных карбоновых кислот и стеариновой кислоты проводили на каучуке СКИ-3.

Как видно из анализа физико-механических испытаний резин (таблица 1.2), введение карбоновых кислот C_{17} — C_{19} по сравнению со стеариновой кислотой несколько снижает вязкость по Муни, что свидетельствует об улучшении обрабатываемости каучука при его смешивании с ингредиентами и их большей пластифицирующей способности.

Улучшаются прочностные характеристики резин и эластичность, повышаются напряжение при удлинении

Таблица 2. Свойства вулканизатов на основе изопренового каучука

Показатель	Значения	
	Стеариновая кислота базового варианта резиновой смеси	Жирные кислоты C_{17} - C_{19} проектного варианта резиновой смеси
Вязкость по Муни, (100°C), усл.ед.	68	65
Напряжение при удлинении 300%, МПа	7,9	8,4
Условная прочность при растяжении, МПа	28,4	30,2
Относительное остаточное удлинение, %	45	49
Сопротивление раздиру, кН/м	102	103
Эластичность по отколу, %	48	50

300% и сопротивление раздиру. На другие характеристики резин природные и синтетические жирные кислоты влияют практически одинаково и полученные параметры соответствуют требованиям к этим резинам.

В качестве модификатора в данной статье предлагается ввести метакриловую кислоту с метакрилатом натрия.

Влияние модификаторов на свойства резин обычно связывается с изменением межфазного взаимодействия тегулерод-полиизопрен.

Модификатор практически не влияют на напряжение при заданном удлинении, твердость, прочность при растя-

жении и динамическую выносливость резин при испытании стандартными методами.

По ходимости же при одновременном воздействии большого статического сжатия (40%) и высокочастотных знакопеременных деформаций сдвига (амплитуда $\pm 37,5\%$) резины с модификаторами превосходят контрольную резину в два-три раза (таблица 1.2).

Влияние модификатора на свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКИ-3 приведены в таблице 3.

Таблица 3. Влияние модификатора метакриловой кислоты с метакрилатом натрия на свойства резиновой смеси

Показатель	Резиновая смесь с сополимером метакриловой кислоты с метакрилатом натрия	Контрольная смесь без модификатора
Минимальная вязкость по Муни (130 °С), усл.ед.	42	46
Условное напряжение при Мнении 300%, МПа	10,8	10,9
Условная прочность при растяжении, МПа	32,4	33,0
Эластичность, %	48	47
Выносливость при многократных деформациях, тыс. циклов	496	483
– растяжение	2023	1340
– знакопеременного сдвига статически сжатых образцов		

Резиновая смесь с модификатором имеет высокую динамическую выносливость резины с модификатором в жестких условиях эксплуатации, когда подвижность эластомера среды при статическом сжатии образцов резко снижена ориентационной кристаллизацией и при динамических воздействиях в ориентационных процессах начинают участвовать узлы сетки, с которыми сравнился по жесткости эластомер среды.

Проанализировав все способы производства муфты Джуба — компрессионный, литьевой, инъекционно-компрессионный, предлагается использовать литьевой способ производства, т.к. значительно сокращается длительность технологического процесса, увеличивается точность геометрических размеров деталей, повышается культура производства.

Литература:

1. Гайфутдинова, Э.К. Использование карбоновых кислот, полученных озонлизом — олефинов, в резиновых смесях на основе СКИ-3/ Гайфутдинова Э.К., Береснев В.В./Каучук и резина. — 2008. — № 3. с.15–16
2. Никитин, Ю.Н. О роли модификаторов в улучшении свойств наполненных резин на основе СКИ-3/ Никитин Ю.Н.// Каучук и резина. — 2010. — № 6. с.45
3. Карасева, Ю.С. Влияния состава комплексной серосодержащей добавки на вулканизирующую способность в резиновых смесях на основе ски-3/ Карасева Ю.С., Черезова Е.Н., Хусаинов А.Д. Изучение// Вестник казанского технологического университета. —2011. — № 8. — с. 121–125.
4. Минуленко, Л.И. Активаторы вулканизации. / Л.И. Минуленко, Н.А. Бояркина, Л.Е. Заикина. // Сырье и материалы для производства РТИ. — 2001. — № 3. — с. 17–22.

Основными стадиями производства резинотехнических изделий являются:

1. Приготовление резиновой смеси
2. Изготовление заготовки резиновой смеси
3. Подготовка арматура
4. Вулканизация
5. Обработка изделий

На основании проведенного литературного обзора, анализа научно-технической и патентной литературы можно сделать вывод о целесообразности следующих усовершенствований состава резиновой смеси:

1. Замена стеариновой кислоты на карбоновую кислоту, полученную озонлизом α -олефинов
2. Введение модификатора метакриловой кислоты с метакрилатом натрия.

Исследование физико-механических свойств полиамида-6, модифицированного окисленным графитом и базальтовой ватой на стадии его синтеза

Леонов Дмитрий Владимирович, аспирант; Розов Роман Михайлович, аспирант;

Устинова Татьяна Петровна, доктор технических наук, профессор;

Клюев Иван Александрович, студент

Энгельсский технологический институт Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.

Аннотация: изучены деформационно-прочностные свойства и показатель текучести расплава полиамида-6, модифицированного окисленным графитом промышленной марки EG 250–80 в количестве 1–5%, а также физико-механические характеристики поликапроамида наполненного 5 и 10% базальтовой ваты.

Ключевые слова: полиамид-6, полимеризационное наполнение, окисленный графит, базальтовая вата, физико-механические свойства.

На современном этапе развития полимерные материалы должны обладать высокими потребительскими характеристиками. Для создания полимеров с улучшенными функциональными свойствами актуально использование инновационных методов их модификации, к которым относится высокоэффективный способ полимеризационного наполнения ПКМ, в частности, полиамида-6, а также при-

менение в качестве модифицирующих добавок углеродсодержащих и минеральных наполнителей, в том числе, окисленного графита (ОГ) и базальтовой ваты (БВ).

Как было показано ранее [1,2], введение электрохимически-окисленного графита в полиамидную матрицу на стадии ее синтеза значительно влияет на структуру и свойства получаемого материала, в частности, улучшаются трибологические показатели синтезируемого полимера и возрастает тепло- и электропроводность при сохранении основных эксплуатационных характеристик.

В ходе дальнейших исследований в полиамидную матрицу вводился на стадии синтеза полимера окисленный графит (бисульфат) марки EG-250–80 в количестве 1–5% и исследованы технологические свойства разрабатываемого полимера, в частности, показатель текучести расплава (рис.1)

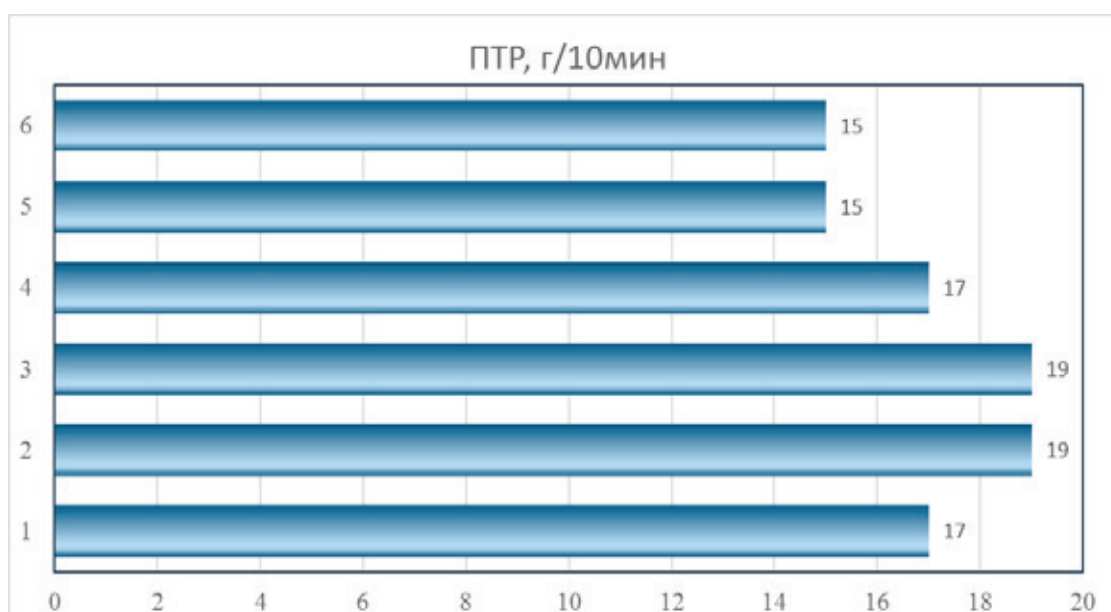


Рис.1. Показатель текучести расплава: 1-ПА-6; 2-ПА-6+1%EG 250–80; 3-ПА-6+2% EG250–80; 4-ПА-6+3% EG250–80; 5-ПА-6+4%EG 250–80; 6-ПА-6+5% EG 250–80

Полученные данные свидетельствуют о том, что введение ОГ увеличивает вязкость расплава по мере увеличения количества вводимого модификатора в полимеризующую систему.

В дальнейшем проведено исследование влияния количества вводимого модификатора на деформационно-прочностные характеристики модифицированного полиамида-6 (табл. 1.)

Из полученных экспериментальных данных следует, что введение окисленного графита марки EG-250–80 в полиамид-6 на стадии его синтеза снижает показатели разрушающих напряжений при изгибе и при сжатии по мере увеличения количества вводимого модификатора. К тому же, как отмечалось в работе [3], введение окисленного графита марки EG-250–80 в полимеризующую систему в количестве 1% обеспечивает увеличение твер-

Таблица 1. Деформационно-прочностные свойства модифицированного полиамида-6

Показатели Материал	Разрушающее напряжение при; МПа			Ударная вязкость; кДж/м ²	Твердость по Бри- неллю; МПа
	изгибе	растяжении	сжатии		
ПА-6	71	31	108	19	100
ПА-6+1% EG250-80	47	36	56	17	109
ПА-6+2% EG250-80	35	21	56	15	107
ПА-6+3% EG250-80	29	19	54	15	103
ПА-6+4% EG250-80	26	18	58	14	103
ПА-6+5% EG250-80	24	20	59	11	102

дости по Бринеллю и разрушающего напряжения при растяжении синтезируемого материала.

На следующем этапе работы исследованы деформационно-прочностные свойства полиамида-6 наполненного 5–10% базальтовой ваты (рис.2).

Полученные экспериментальные данные показывают однозначное увеличение физико-механических показателей модифицированного полиамида-6, наполненного 10% базальтовой ваты. Наибольшее увеличение отмеча-

ется у таких показателей как разрушающее напряжение при растяжении и твердость по Бринеллю на 40% и 31% соответственно.

Таким образом, исследование физико-механических характеристик полиамида-6, модифицированного окисленным графитом и базальтовой ватой на стадии его синтеза показало, что синтезируемые материалы отличаются наилучшим спектром потребительских свойств при введении модификаторов в количестве 1% и 10% соответственно.

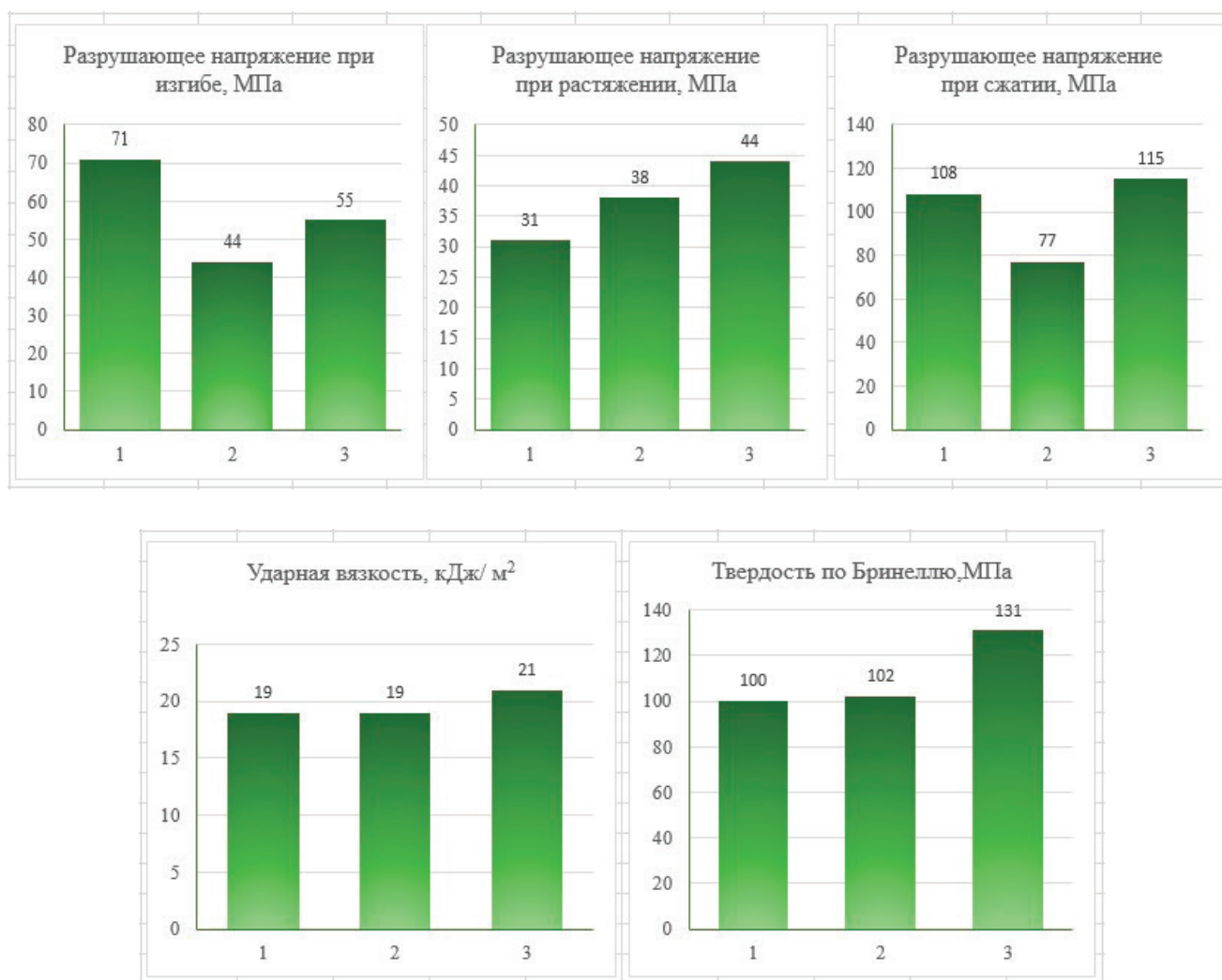


Рис. 2. Деформационно-прочностные свойства: 1-ПА-6; 2-ПА-6+5% БВ; 3-ПА-6+10% БВ

Литература:

1. Леонов, Д. В., Устинова Т. П., Левкина Н. Л., Сладков О. М. Полиамид-6, модифицированный окисленным графитом: синтез, структурные особенности и свойства // Дизайн. Материалы. Технология. 2014. № 5 (35). с. 42–45.
2. Леонов, Д. В. Выбор состава и комплексная оценка свойств полиамида-6, модифицированного окисленным графитом /Леонов Д.В., Левкина Н.Л., Устинова Т.П. // Журнал прикладной химии. — 2015. — Т. 88, № 6. — с. 957–962.
3. Леонов, Д. В., Устинова Т. П., Сладков О. М. Особенности синтеза и свойства полиамида-6, модифицированного на стадии синтеза окисленным графитом // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: доклады Международной конференции «Композит-2013». — Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т. 2013. с. 124–126.

Модификация базальтовой ваты с целью улучшения свойств вибропоглощающих и звукоизолирующих материалов

Литус Анна Александровна, кандидат технических наук, доцент;
Синицына Ирина Николаевна, кандидат технических наук, доцент
Балаковский инженерно-технологический институт-филиал НИЯУ МИФИ, г. Балаково

Применение базальтовой ваты позволяет получать битумные звукоизолирующие и вибропоглощающие материалы, обладающие при меньшей массе более высокими акустическими и прочностными характеристиками.

С целью улучшения свойств битумных вибропоглощающих материалов и резинобитумных звукоизолирующих материалов с базальтовой ватой, применялись физические методы модификации. Для активации поверхности БВ были использованы следующие методы модификации: термообработка ($\tau=1$ ч, $T=300^{\circ}\text{C}$) и СВЧ-обработка ($\tau=1,2,3$ мин, $N=750$ Вт). Эти методы по-разному влияют на параметры пористой структуры базальтовой ваты.

При производстве базальтовой ваты в качестве аппретта используется фенол-формальдегидная смола в количестве $\sim 3\%$. Нанесение смолы закрывает поры, дефекты и трещины на поверхности волокон, что снижает возможность взаимодействия базальтовых волокон с битумным вяжущим. С целью повышения активности взаимодействия между компонентами битумной композиции и проводили модификацию базальтовой ваты.

Проведенные исследования свидетельствуют о значительном улучшении характеристик разработанных материалов только после термообработки, что связано

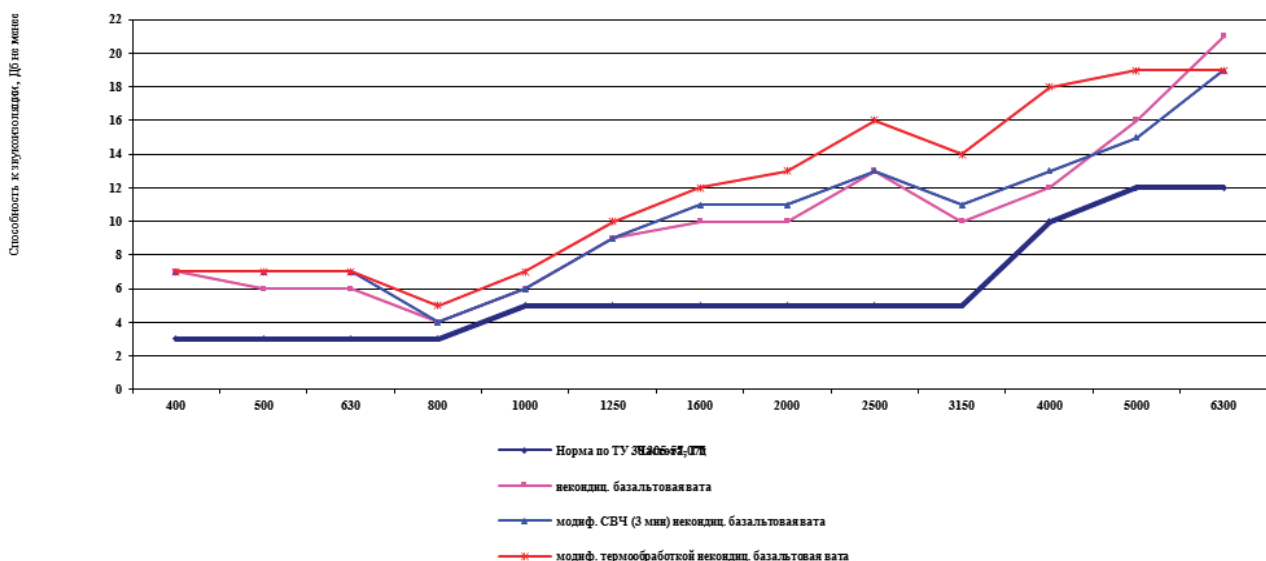


Рис. 1. Способность к звукоизоляции резинобитумных материалов на основе немодифицированной и модифицированной некондиционной базальтовой ваты

с большей возможностью взаимодействия базальтовых волокон с компонентами битумной системы.

Сравнительные результаты испытаний вибропоглощающих материалов на основе немодифицированной и модифицированной некондиционной базальтовой ваты доказывают, что на основе модифицированной термообработкой некондиционной базальтовой ваты формируются композиционные материалы, коэффициент потерь колебательной энергии которых (0,21 при 20°C) превосходит композиционные материалы на основе обычной некондиционной базальтовой ваты (0,18 при 20°C).

Физико-механические характеристики звукоизолирующих разработанных резинобитумных материалов на основе немодифицированной и модифицированной некондиционной базальтовой ваты представлены на рис.1, 2, 3.

Анализ полученных результатов испытаний звукоизолирующего резинобитумного материала с использованием модифицированной и немодифицированной некондиционной базальтовой ваты показывает более значительное улучшение физико-механических характеристик звукоизолирующего резинобитумного материала с использованием модифицированной термообработкой некондиционной базальтовой ваты.

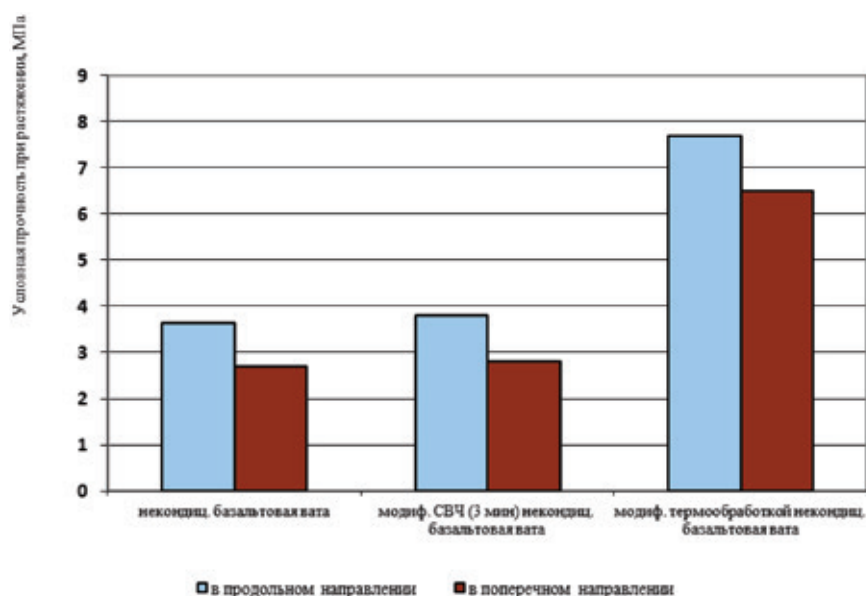


Рис. 2. Условная прочность при растяжении резинобитумных материалов на основе немодифицированной и модифицированной некондиционной базальтовой ваты

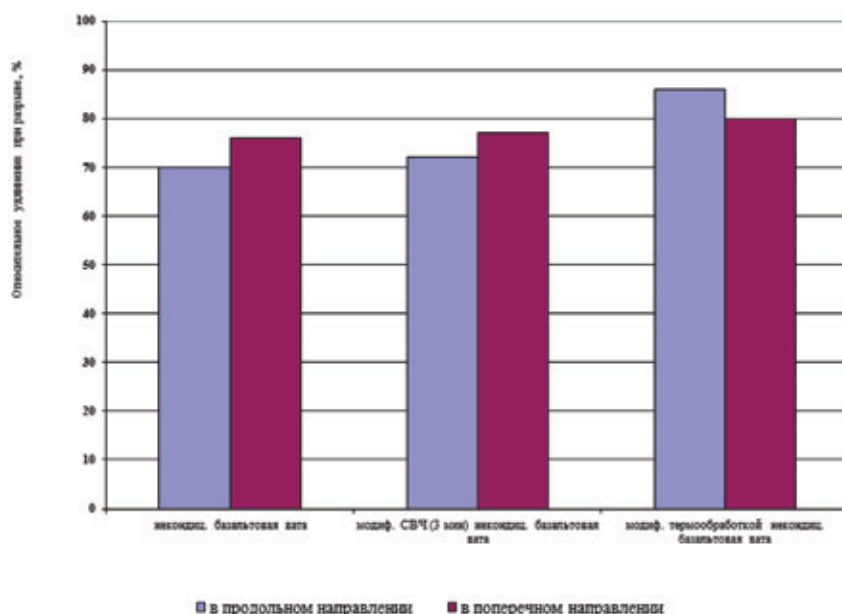


Рис. 3. Относительное удлинение при разрыве резинобитумных материалов на основе немодифицированной и модифицированной некондиционной базальтовой ваты

Практически в 2 раза повышается условная прочность при растяжении, как в продольном, так и в поперечном направлении. При этом на 16% повышается относительное удлинение в продольном направлении и на 4% в поперечном. Кроме этого на 2–3 Дб повышается способность к звукоизоляции в широком диапазоне частот (400–5000Гц).

Таким образом, применение термообработанной базальтовой ваты позволит улучшить вибропоглощающие и звукоизолирующие свойства, прочностные характеристики битумных шумопоглощающих материалов, увеличить долговечность изделий на ее основе, стабилизировать изготовление сложных формованных изделий разнообразной геометрической формы, значительно облегчив при этом готовое изделие.

Базальтопластики с повышенным комплексом эксплуатационных свойств

Лурье Ксения Дмитриевна, аспирант;

Кадыкова Юлия Александровна, кандидат технических наук, доцент

Инженерный технологический институт Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.

В Саратовском государственном техническом университете имени Гагарина Ю. А. на кафедре «Химические технологии» разработана интеркаляционная технология полимерных композиционных материалов, в том числе базальто-, стекло- и углепластиков. Перспективность интеркаляционной технологии полимерматричных композитов (ПМК) заключается в том, что волокна (нити) пропитываются не олигомером, а смесью мономеров (при соотношении, например, фенола с формальдегидом 1:1,4 и катализатором NaOH в количестве 3% от массы фенола) с последующим синтезом олигомера и отверждении термореактивного связующего в структуре волокна и межволоконном пространстве. Интеркаляционная технология (ИТ) — принципиально новый процесс взаимодействия полимерного связующего с армирующей нитью, основанный на интеркаляции (внедрении) смеси мономеров в структуру нитей с последующим синтезом олигомеров в виде ультратонких полиструктур в порах, дефектах, трещинах и на поверхности нитей. После удаления легколетучих продуктов реакций поликонденсации в процессе отверждения при $T = 150\text{ C}$ и давлении 25 МПа

в них образуется сшитая пространственная сетка фенолформальдегидной матрицы с функциональными группами базальтовых волокон. Это обеспечивает равномерное распределение полимера в объеме материала.

Как видно из рис. 1, в результате применения интеркаляционной технологии связующее располагается в межволоконном пространстве, на поверхности базальтовой нити (БН) и в ее объеме. Структура полимера в объеме и в прилегающих к границе раздела слоев формируется при отверждении под влиянием поверхностных свойств нити. При этом отмечено значительное влияние БН на структурообразование полимерной матрицы. Часть полимерного связующего, расположенного в межволоконном пространстве, имеет под влиянием поверхности нити ориентацию в трансверсальном направлении относительно продольной оси волокна. Структура приповерхностных слоев отвечает за межфазную прочность. На поверхности наполнителя формируется пограничный слой, представляющий собой часть объема матрицы, свойства в котором под влиянием физического и химического взаимодействия с поверхностью наполнителя существенно изменены.

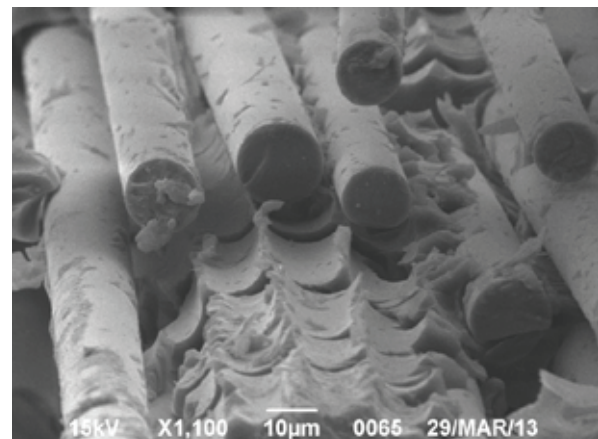
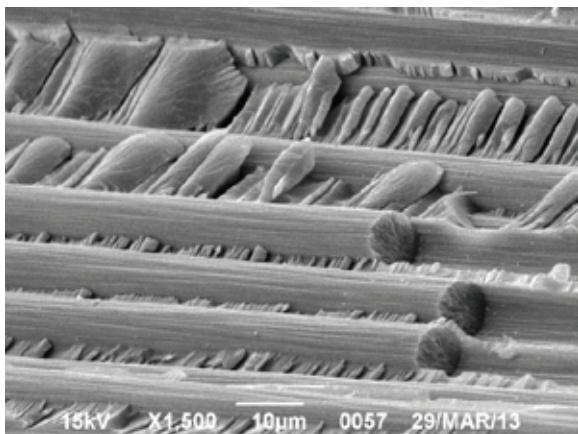


Рис. 1. ПМК на основе базальтовой нити

Связующее на поверхности нити повторяет морфологию волокна и ориентировано вдоль продольной оси (рис. 2).

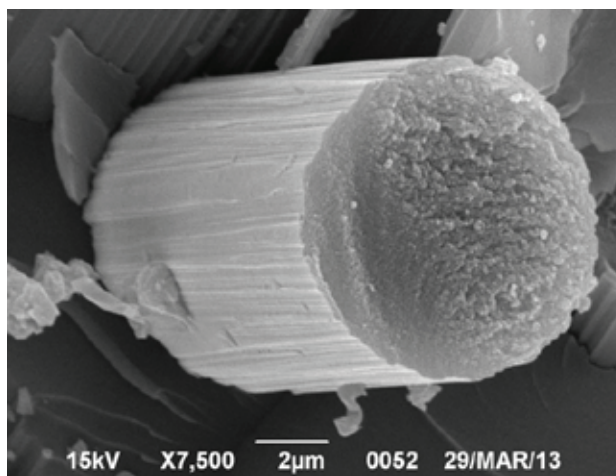


Рис.2. ПМК на основе базальтовой нити

Анализ экспериментальных данных (табл. 1) свидетельствует, что физико-химические и механические свойства ПМК, полученных из препрегов, сформированных по ИТ, значительно превышают аналогичные свойства композитов на основе препрегов, полученных по традицион-

ному методу (ТМ). При этом базальтопластики (БП) по всем изучаемым характеристикам превосходят стеклопластики — разрушающее напряжение при изгибе и модуль упругости при изгибе больше на 12 и 60% соответственно.

Таблица 1. Сравнительные характеристики ПМК на основе препрегов, полученных ИТ и ТМ на основе базальтовых нитей (соотношение волокна и связующего = 50–55 масс.%)

Технология получения ПМК	Твердость по Бринеллю, МПа	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Водопоглощение при 2-часовом кипячении, %
ИТ	475	19	450	0,24
ТМ	418	15	364	0,38

Примечание: коэффициент вариации по свойствам составляет ~ 8%.

Таким образом, установлены преимущества интеркаляционной технологии перед традиционным методом: сокращается стадийность процесса, исключается при-

менение растворителей, уменьшается трудо- и энергоёмкость, повышается комплекс эксплуатационных, в том числе функциональных, свойств композитов.

Анализ свойств разноокисленных отходов окси-ПАН и возможностей их использования в технологии композитов

Моругова Ольга Александровна, аспирант;

Борисова Наталья Валерьевна, кандидат технических наук, доцент;

Устинова Татьяна Петровна, доктор технических наук, профессор

Энгельский технологический институт Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А., г. Энгельс

В технологии полимерных материалов неизбежно образуются отходы производства, которые являются, с одной стороны, фактором негативного воздействия на

окружающую среду, но одновременно и источником постоянно пополняемых ресурсов вторичных полимеров, главной задачей в использовании которых является обе-

спечение их наиболее полной переработки в полезные для общества материалы и изделия.

Данная проблема актуальна и для производства углеродных волокон (УВ). Важно отметить, что волокнистые отходы образуются на всех стадиях получения УВ, но карбонизованные и графитизированные отходы находят своих потребителей, а окисленные отходы до настоящего времени не нашли практического применения, несмотря на то, что отходов на стадии окисления (отходы окси-ПАН) образуется большее количество. В связи с этим изучение возможности их использования в качестве наполнителей в полимерных композиционных материалах (ПКМ) представляет научно-практический интерес.

Целью работы являлось исследование состава и свойств отходов окси-ПАН и оценка их влияния на

структуру и эксплуатационные характеристики волокнонаполненного композита на основе ПА-6.

В качестве объектов исследования были выбраны:

– волокнистые отходы производства УВ после стадии термостабилизации, которые представляют собой разноокисленный полиакрилонитрильный жгут, плотностью 1,17–1,36 г/см³. Длина резки волокон — 5–7 мм,

– волокнонаполненный композиционный материал, полученный методом катионной полимеризации капролактама.

Для исследования структуры и свойств разноокисленных отходов окси-ПАН проведена их идентификация по изменению объемной плотности (табл. 1) с условной классификацией уровня окисления от 0 до 1.

Таблица 1. Характеристики волокнистого наполнителя

Наименование волокнистого наполнителя	Объёмная плотность, г/см ³	Уровень окисления, усл. ед.	Условное обозначение
ПАН-прекурсор	1,17–1,19	0	ПАН
отходы окси-ПАН: Образец 1	1,20–1,22	0,2	ПАН-ОК _{0,2}
Образец 2	1,24–1,26	0,4	ПАН — ОК _{0,4}
Образец 3	1,28–1,30	0,6	ПАН — ОК _{0,6}
Образец 4	1,31–1,34	0,8	ПАН — ОК _{0,8}
Кондиционный окси-ПАН	1,36–1,40	1	ПАН — ОК ₁

В соответствии с принятой классификацией следует, что по уровню окисления 0-это неокисленное ПАН волокно с плотностью не более 1,19 г/см³, а 1,0-кондиционное окисленное ПАН волокно с плотностью 1,38 ± 0,02 г/см³. Поэтому образцам отходов присвоены промежуточные значения степени окисления 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0.

Предложенная классификация хорошо коррелирует с данными ИК-спектроскопии (рис.1), которые подтверждают изменения химического состава отходов термостабилизации ПАН волокон разного уровня окисления, связанные со снижением интенсивности пиков в области 2300–2200 см⁻¹, характерных для валентных колебаний

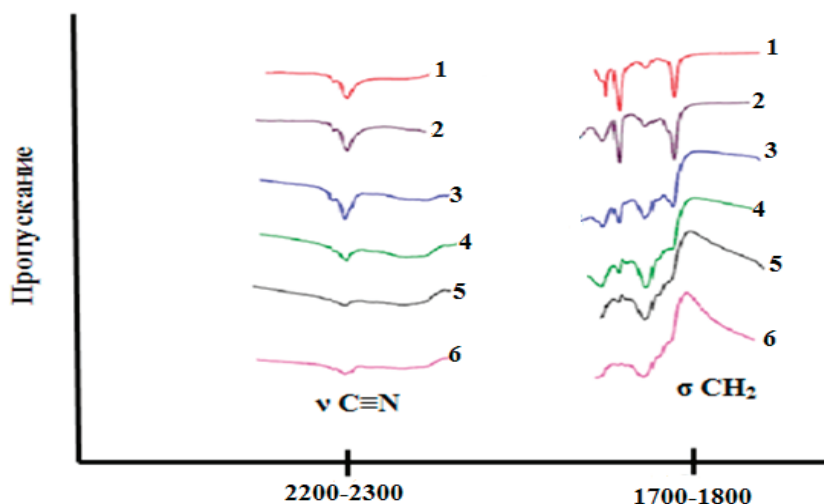


Рис. 1. ИК спектры отходов окси-ПАН: 1 — ПАН исх; 2—ПАН-ОК_{0,2}; 3 — ПАН — ОК_{0,4}; 4 — ПАН — ОК_{0,6}; 5 — ПАН — ОК_{0,8}; 6 — ПАН — ОК₁

групп $C^{\circ}N$, и изменением спектральной картины в области $1700-1800\text{ см}^{-1}$, соответствующей деформационным колебаниям групп CH_2 .

Структурные изменения, происходящие в волокне в процессе термостабилизации приведены на рис.2 и табл. 2.

Таблица 2. Геометрические размеры поперечных срезов отходов окси-ПАН

Уровень окисления, усл.ед	Объёмная плотность волокна, г/см ³	Условный диаметр элементарного сечения, d, мкм	Площадь элементарн. сечения, Sмкм ²
0	1,17-1,19	13,99	153,72
0,2	1,20-1,22	11,21	98,70
0,4	1,24-1,26	13,14	135,61
0,6	1,28-1,30	12,44	121,54
0,8	1,32-1,34	12,19	116,71
1,0	1,36-1,40	11,98	112,72

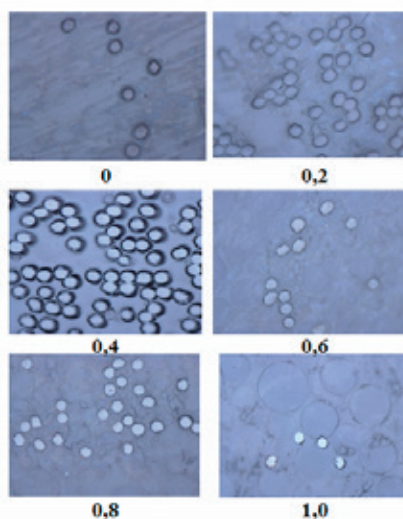


Рис.2 Микрофотографии поперечных срезов отходов окси-ПАН, n=100

На микрофотографиях (рис.2), полученных с помощью оптической микроскопии, видно, что, начиная с образца со степенью окисления 0,4, элементарное волокно имеет четко выраженную оболочку. Очевидно, при такой степени окисления происходит наибольшее насыщение кислородом внешних слоёв волокна. По мере увеличения степени окисления с 0,6 по 1,0 контраст становится более выраженным, что свидетельствует о постепенном продвижении кислорода к центру волокна со скоростью, контролируемой диффузионными процессами.

Следует отметить, что насыщение кислородом внешних слоёв волокна способствует увеличению условного диаметра и площади элементарного сечения волокна (табл. 3). При степени окисления 0,4 они достигают 16,9 мкм и 228,7 мкм² соответственно. Однако, по мере дальнейшего увеличения этого показателя диаметр

и площадь волоконца (филаментов) уменьшаются и при степени окисления 1,0 составляют $d = 11,05\text{ мкм}$ и $S = 102,67\text{ мкм}^2$. Очевидно, такое уменьшение размеров элементарных волокон связано с выделением продуктов пиролиза.

На следующем этапе работы изучена возможность применения разноокисленных отходов окси-ПАН для получения композита на основе ПА-6 и проведена оценка их влияния на физико-механические свойства разработанного ПКМ (табл. 3).

Из полученных данных следует, что количество вводимых волокнистых отходов окси-ПАН не должно превышать 20%, так как при их 30% содержании не удается синтезировать монолитных образцов и формируется материал, обладающий рыхлой структурой с волокнистыми включениями. При содержании исследуемого волокнистого наполнителя 20% проявляется тенденция к повы-

Таблица 3. Физико-механические свойства полимеризационно наполненного ПА-6 с различным содержанием отходов окси-ПАН

Материал	Плотность, кг/м ³	Разрушающее напряжение, при, МПа		Твердость по Бриннелю, МПа	Водопоглощение, %	Теплостойкость по Вика, °С
		сдвиге	сжатие			
ПА-6	1128	31	67	146	1,8	192
ПА6+10% отходы окси-ПАН	1130–1135	39	70	152	1,5	234
ПА-6+20% отходы окси-ПАН	1130–1135	40	70	167	1,7	240
ПА-6+30% отходы окси-ПАН	Монолитные образцы не получилась. Образцы обладают рыхлой структурой со свободными участками волокон.					

шению разрушающего напряжения при сдвиге с 31 до 40 МПа и твердости по Бриннелю со 146 до 167 МПа, однако при этом все же не достигается требуемой монолитности композита. Для ПА-6, модифицированного на стадии синтеза 10% отходов окси-ПАН, также характерна тенденция к повышению физико-механических свойств. Кроме того, при таком содержании наполнителя обеспечивается формирование монолитного образца с минимальным количеством дефектов, что видно из микрофотографий. Важно отметить, что отличительной особенностью разработанного композита является повышение их теплостойкости на 42 ÷ 48 °С.

Литература:

1. Об отходах производства и потребления: федеральный закон от 24 июня 1998 г. № 89-ФЗ. В ред. от 28.07.2012 // Собрание законодательства Российской Федерации.— URL: <http://base.garant.ru/12112084/> (дата обращения: 30.04.2013).
2. Перепелкин, К.Е. Волокна из окисленного (циклизованного) полиакрилонитрила-оксипан/ К.Е. Перепелкин//Химические волокна.— 2003.— № 6.— С.3–8.

Новые эпоксидные композиции с диэлектрическими и антистатическими свойствами для огнезащиты древесины и покрытий по металлам

Мостовой Антон Станиславович, кандидат технических наук, заведующий лабораторией;

Никифоров Антон Владимирович, аспирант; Леденев Александр Николаевич, студент;

Курбатова Екатерина Александровна, студент;

Панова Лидия Григорьевна, доктор химических наук, профессор

Энгельсский технологический институт Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.

Эпоксидные смолы, обладая комплексом положительных технологических свойств (хорошая совместимость с большинством наполнителей, широкий температурный интервал отверждения — от 0 до 200 °С, большой выбор отвердителей, низкая усадка при отверждении, хорошая адгезия к большинству материалов) и эксплуатационных свойств (устойчивость к коррозии, химическая стойкость, низкая плотность и достаточно высокий уровень

Таим образом, отходы окси-ПАН могут быть рекомендованы в качестве волокнистого наполнителя в технологии ПКМ при полимеризационном совмещении компонентов выводы:

— Проведена идентификация и исследованы структурные особенности и свойства разноокисленных отходов окси-ПАН. Установлено, что степень окисления влияет на их геометрические характеристики и физико-механические свойства;

— Доказана возможность использования отходов окси-ПАН в качестве волокнистых наполнителей ПА-6 при их полимеризационном совмещении.

деформационно-прочностных свойств), незаменимы в качестве клеев, покрытий, компаундов, используемых в различных отраслях промышленности, в том числе, определяющих технический уровень развития страны [1–3].

Модификациям эпоксидных матриц, обеспечивающих создание эпоксидных компаундов. Используемых в том числе и в качестве покрытий по древесине и металлу с повышенным комплексом свойств, пониженной горюче-

стью, повышенными надежностью и долговечностью посвящена данная работа.

В качестве модификаторов эпоксидной смолы, отверждаемой полиэтиленполиамином (ПЭПА) применялись: фосфорсодержащий диметилакрилат (ФОМ-2) (ТУ 6–02–3–388–88), трихлорэтилфосфат (ТХЭФ), полифосфат аммония (АРР-2), хлористый аммоний (ХА), терморасширенный графит (ТРГ) (ТУ 5728–006–13267785), технический графит (сажа) (ГОСТ 18307–78), а также модифицированные отходы обмолота проса (МОП) [2].

Были получены образцы древесины с огнестойкими покрытиями, содержащими в масс. ч.: ЭД-20+30NH₄Cl+5ТРГ+30ФОМ+25ПЭПА и ЭД-20+30NH₄Cl+5ТРГ+30ТХЭФ+15ПЭПА.

Определением показателей горючести установлено, что в пламени газовой горелки горение образцов древесины с покрытием не поддерживается. Покрытие древесины начинает вспениваться и образуется кокс. Под снятым слоем кокса сохраняется структура древесины, находящаяся под покрытием.

При определении скорости распространения пламени по поверхности неогнезащищенной и огнезащищенной древесины установлено, что древесина без покрытия загорается при поднесении пламени газовой горелки через 15 секунд и после удаления газовой горелки горение продолжается. Пламя распространяется в продольном и поперечном направлении со скоростью 30 мм/мин. На огнезащищенной древесине загорание происходит через 65 секунд, поверхность покрытия подвспенивается

(15×15 мм) и пламя после удаления источника зажигания самозатухает через 6 секунд.

Аналогичные испытания были проведены для образцов металла с предложенными покрытиями. В пламени спиртовки покрытие металла начинает вспениваться и образует кокс. Потери массы составляют 0,62–0,69%.

Вследствие того, что разработанные составы предлагается наносить в качестве теплоизолирующих, огнезащитных покрытий по металлу, например, защищать емкости хранения или цистерны для перевозки пожароопасных жидкостей, то им необходимо придать антистатические свойства, чтобы предотвратить накапливание статического электричества.

Придание эпоксидной композиции электропроводящих свойств осуществлялось введением наполнителей. Электропроводящие свойства в полимере проявляются при образовании в нем частичками наполнителя цепочечных структур. Облегчение образования таких структур достигается за счет уменьшения взаимодействия между макромолекулами полимера, между частицами наполнителя, между полимером и наполнителем. Для этих целей использовали гибридные наполнители, один из которых не является электропроводящим (АРР-2, ХА), а в качестве электропроводящего использовали графитовые наполнители. Это позволило, даже при небольших количествах электропроводящего наполнителя (5 масс.ч.), добиться значительного снижения удельного сопротивления и отнести разработанные полимерные составы к классу антистатических материалов, табл. 1.

Таблица 1. Электрические свойства модифицированных эпоксидных композиций

Состав композиций, масс. ч., отвержденных 15 масс.ч. ПЭПА	Удельное сопротивление	
	объемное, Ом·м	поверхностное, Ом
ЭД-20	2,16·10 ¹⁵	8,16·10 ¹⁴
ЭД-20+30NH ₄ Cl+5ТРГ+30ФОМ	3,4·10 ⁴	8,0·10 ⁶
ЭД-20+30АРР-2+5ТРГ+30ФОМ	8,9·10 ⁵	1,8·10 ⁸
ЭД-20+30АРР-2+5сажа+30ФОМ	2,4·10 ⁸	4,5·10 ⁹
ЭД-20+30NH ₄ Cl+5ТРГ+30ТХЭФ	3,9·10 ³	3,3·10 ⁵

Вследствие разности структур частиц наполнителей электропроводимость материалов существенно различается, так у составов, содержащих ТРГ она на 3–4 порядка меньше, чем у содержащих, в таком же количестве, сажу.

Другим направлением исследования было использование МОП в качестве наполнителя эпоксидной композиции.

В связи с тем, что МОП является углеродсодержащим наполнителем, оценивалось его влияние на электрические свойства эпоксидного композита. Определение удельного сопротивления составов, наполненных МОП, измельченной в течение 30 минут на планетарной мельнице, показало, что эпоксидные композиции на их основе относятся к классу диэлектриков, табл. 2.

Направленное регулирование электропроводности может быть достигнуто при использовании частиц с большей степенью дисперсности. Исходя из того, что частицы сажи, широко используемые в качестве функционального наполнителя, придающего композиту электрическую проводимость, имеют размеры в пределах 1–10 нм, нами для уменьшения размеров МОП измельчалась в планетарной мельнице (соотношение частиц и измельчающих шаров 1:30) в течение 150 минут, что позволило обеспечить размер частиц оболочки от 100 до 200 нм. При наполнении такими частицами и совмещении компонентов с использованием ультразвукового диспергирования композиты приобретают антистатические свойства, табл. 3.

Таблица 2. Влияние содержания МОП и температуры термообработки на удельное объемное электрическое сопротивление эпоксидных композитов состава 70ЭД-20+30ТХЭФ+15ПЭПА

Содержание МОП, масс.ч	Температура термообработки, °С	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом•м
10	450	$0,8 \cdot 10^9$
40	450	$0,5 \cdot 10^9$
10	700	$1,3 \cdot 10^8$
40	700	$0,4 \cdot 10^8$

Таблица 3. Влияние содержания МОП и температуры термообработки на удельное объемное электрическое сопротивление эпоксидных составов, масс.ч. 70ЭД-20+30ТХЭФ+15ПЭПА

Температура термообработки	Содержание МОП, масс.ч	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом•м
700	10	$4,7 \cdot 10^6$
	20	$1,1 \cdot 10^6$
	40	$8 \cdot 10^5$

Для составов с антистатическими свойствами исследованы физико-механические показатели. Выявлено, что уменьшение размеров частиц до 100–200 нм и совмещение

наполнителя с эпоксидным составом при ультразвуковом воздействии обеспечивают повышение физико-механических и теплофизических свойств композитов, табл. 4.

Таблица 4. Физико-механические и теплофизические свойства эпоксидных композитов

Состав, масс.ч	Ударная вязкость, кДж/м ²	Твердость по Шору, Шкала Д	Теплостойкость по Вика, °С	Категория стойкости к горению
70ЭД-20+30ТХЭФ+10МОП+15ПЭПА	25	64	Более 200	ПВ-0
70ЭД-20+30ТХЭФ+20МОП+15ПЭПА	21	68	Более 200	ПВ-0
70ЭД-20+30ТХЭФ+40МОП+15ПЭПА	16	70	Более 200	ПВ-0

Исследованием таких образцов на устойчивость к горению в соответствии с ГОСТ 28157–89 установлено, что суммарное время горения образцов на воздухе после первого поднесения пламени составило 3–5 сек, а после второго поднесения суммарное время горения и тления составило 18 сек, следовательно, такие образцы можно отнести к категории стойкости к горению ПВ-0 (трудногоряемые), так как к этой категории относятся материалы, для которых

суммарное время горения и тления образца после второго приложения пламени меньше 30 сек, а время горения образца после каждого приложения пламени меньше 10 сек.

Таким образом, получены составы, обеспечивающие придание эпоксидным полимерам диэлектрических, антистатических свойств и пониженной горючести, которые предлагается использовать для огнезащиты древесины и для покрытия по металлу.

Литература:

1. Мостовой, А. С. Разработка новых пожаробезопасных эпоксидных композитов с повышенным комплексом механических свойств / Мостовой А. С., Плакунова Е. В., Панова Л. Г. // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского. — 2012. — С43. — С. 37–40.
2. Никифоров, А. В. Исследование влияния модифицирования на свойства отходов обмолота проса и эпоксидных композитов / Никифоров А. В., Свешникова Е. С., Панова Л. Г. // Известия ЮФУ. Технические науки. — 2013. — № 8. — С. 71–76.
3. Мостовой, А. С. Исследование процессов при пиролизе и горении модифицированных эпоксидных полимеров / А. С. Мостовой, Л. Г. Панова, А. А. Санукова, Е. В. Плакунова // Известия ЮФУ. Технические науки. — 2013. — № 8. — С. 17–21.

Применение полимерных материалов в современной стоматологии

Нестерко Елизавета Эдуардовна, учащаяся; Бутова Марина Викторовна, учитель химии
 МАОУ «Лицей № 1» (г. Балаково, Саратовская обл.)

Достижения и открытия химической науки прочно обосновались во всех отраслях жизни человечества. Одна из важнейших возможностей химии — это полимеризация и поликонденсация соединений, которые, в свою очередь, являются способами получения полимеров. Полимеры — это высокомолекулярные соединения, состоящие из большого количества звеньев (мономеров), связанных между собой химическими связями. Этот термин впервые был употреблен шведским химиком Йенсом Берцелиусом в 1833 году. Уникальные полимерные соединения являются основой пластмасс, химических волокон, резины, лакокрасочных материалов, клеев. Однако помимо своего промышленного значения полимеры широко распространены и в медицине, в частности, в стоматологии. Этой теме и будет посвящена наша работа.

Именно в стоматологии распространение полимеров получило свое развитие раньше, чем в других отраслях медицины. После того, как был найден способ вулканизации каучука введением серы и способ его применения в ортопедической стоматологии для изготовления базисов съемных протезов, полимерные материалы стали незаменимыми для изготовления зубных протезов данного типа. Базис — это основной элемент съемного зубного протеза. Однако более ста лет практики использования каучука в качестве основного полимерного материала выявили все его недостатки, основным из которых является пористость каучука. Он поглощает остатки пищи, что приводит к неприятному запаху и загрязнению протеза. А также в составе каучука находится ртуть и сера. Дело в том, что после вулканизации каучука эти вещества могут остаться в его составе в свободном виде, а это уже способно токсично воздействовать на организм и вызвать химическое отравление. Кроме этого, цвет каучука не соответствует цвету слизистой оболочки полости рта и резко выделяется на ее фоне. Итак, вышеупомянутые недостатки каучука подводят нас к главному выводу: полимерный базисный материал зубного протеза должен обладать целым рядом характерных свойств:

- обладать биосовместимостью с человеческим организмом, в противном случае произойдет отторжение;
- легко очищаться и соответствовать требованиям гигиены;
- обладать устойчивостью к накоплению бактерий на своей поверхности;
- иметь низкую плотность, чтобы обеспечить легкость протеза во рту;
- обладать устойчивостью к нагрузке, то есть быть достаточно прочным, чтобы не деформироваться;
- обладать теплопроводностью;
- удовлетворять эстетическим требованиям;
- иметь высокое качество и низкую цену.

Учитывая все эти характеристики, специалисты нашли замену каучуку. Ей стали акриловые пластмассы — полимер на основе метакриловой кислоты. Эти материалы оказались гораздо гигиеничнее и практичнее каучука, а также удовлетворяли всем требованиям, выдвигающимся к материалу для базисов.

Пластмассу получают из ацетона, действуя на него синильной кислотой или ее солями, а затем метиловым спиртом или метиловым эфиром кислот. Изготовление базисов съемных зубных протезов происходит путем смешения жидкости метилметакрилата — мономера и порошка — полимера в определенных соотношениях. Кроме того, к порошку добавляют перекись бензоила (0,5–0,6%) и наполнитель — окись цинка (1,35%), которые придают пластмассе прозрачность. В результате образуется пластичная масса, которая легко формируется, а затем полимеризуется. Полимеризацию пластмассы производят в водяных банях при температуре 100° в течение 30–40 минут. При полимеризации пластмассы необходимо медленно повышать температуру и медленно охлаждать сосуд, в противном случае готовый базис протеза получится неэластичным и пористым. Итак, мы получили полиметилметакрилат — полимерный материал для базиса зубного протеза. Сравним его свойства с вышеупомянутыми требованиями к материалам для базисов, нужно отметить, что этот полимер имеет весьма много достоинств. Он гигиеничен, не имеет пор, легко поддается обработке, с ним прочно соединяются искусственные зубы. Однако есть и недостатки: низкий уровень прочности и эластичности. Помимо изготовления базисов зубных протезов, акриловые пластмассы используются для воспроизведения рельефа мягких тканей на литых металлических каркасах, для реконструкции протезов, а также для изготовления мягких подкладок базисов съемных протезов и искусственных зубов.

Мы рассмотрели один вид полимерных материалов, применяющихся в ортодонтии — акрилаты. Обратимся теперь к терапевтической отрасли стоматологии. Здесь в качестве основного рабочего материала используется второй вид полимеров — композиты, которые являются основой для создания полимерных композиционных материалов. Сам композитный материал представляет собой пломбировочную массу для коррекции и восстановления разрушенной части зуба. В литературе можно найти сведения о применении в первом веке нашей эры свинца в качестве пломбировочного материала. Существует предположение, что термин «пломба» произошел от латинского названия свинца — «plumbum». На протяжении всей истории применения композитных полимерных материалов в стоматологии в качестве пломбировочного исполь-

зовали металлы, так как они обладают пластичностью, то есть способностью заполнять полость зуба, пластически деформируясь, и тем самым принимая нужную форму. Однако металлы и сплавы не способны были воссоздать вид натурального зуба, поэтому композитные материалы, в которых этот недостаток был устранен, на сегодняшний день поучают химическим способом путем полимеризации. Итак, композиционный материал в современной стоматологии — это многокомпонентный пломбировочный материал, состоящий из матрицы, неорганического наполнителя и других дополнительных компонентов и предназначенный для восстановления анатомической целостности зуба. Попробуем разобраться, что представляют собой основные составляющие композиционных материалов и как они взаимодействуют между собой.

Органическая матрица — это каркас, в котором располагаются остальные компоненты, представленный гидрофобными метакрилатами (органическими молекулами разных типов, размеров и веса). Неорганический наполнитель — это силанизированные частицы неорганического вещества разного типа и размера, равномерно распределенные в матрице. Наполнитель представляет собой двуокись кремния, а частицы — соли различных металлов. Очевидно, что для получения самого композитного материала эти компоненты необходимо смешать. Однако нужно учесть, что есть возможность начала их взаимодействия и полимеризации под действием естественного света. Тогда на помощь приходят стабилизаторы, которые препятствуют этим процессам. Стабилизаторы представлены метиловым эфиром гидрохинона или гидроксилоуэном и определяют срок годности самого материала.

Так как композиционный материал является химической «заменой» живой ткани и предназначен для долгого и прочного контакта с зубом, к нему предъявляется ряд требований. Вот основные из них:

- универсальность, удобство и легкость в применении
- устойчивость к нагрузке
- биосовместимость с организмом — отсутствие раздражения пульпы и слизистой оболочки полости рта
- приближенность к физическим и эстетическим свойствам ткани зуба
- нерастворимость в ротовой жидкости
- длительный срок хранения
- отсутствие вредного воздействия на пациента и врача
- доступная цена

Литература:

1. Иорданишвили, А. К. Клиническая ортопедическая стоматология, М.: «МЕДпресс информ» 2007—248 с.
2. Поуровская, И. Я. «Стоматологическое материаловедение», учебное пособие. — Гэотар Медицина, 2007
3. Ричард Ван Нурт «Основы стоматологического материаловедения»-304с.
4. http://otherreferats.allbest.ru/chemistry/00270564_0.html
5. <http://xreferat.com/55/5395-1-primenenie-sovremennyh-stomatologicheskikh-termoplasticheskikh-materialov-v-praktike-ortopedicheskoiy-stomatologii.html>
6. http://vmede.org/sait/?page=13&id=Stomatologiya_poyrovskaya_2007&menu=Stomatologiya_poyrovskaya_2007

Токсичность материала по отношению к пульпе зуба и ко всей полости рта зависит от качества изготовления материала, условий и сроков его хранения, а также от правильности полимеризации. Дело в том, что ни один материал не способен полимеризоваться на 100%, то есть всегда остается свободный мономер, а биологические свойства композиционных материалов в большей мере определяются именно количеством остаточного мономера, допустимый уровень которого по стандарту равен 12. Все современные композиционные материалы после полимеризации нетоксичны.

Еще одним важным фактором в применении материала является скорость работы с ним и удобство использования для самого врача. Композитный пломбировочный материал легко вносить в кариозную полость, распределять и моделировать. Скорость в работе с композиционными материалами зависит от максимальной толщины слоя и времени его полимеризации. То есть выгоднее использовать те материалы, у которых более толстый слой полимеризуется за меньшее время.

В нашей работе мы рассмотрели два вида полимерных материалов — акриловые пластмассы и композиты, которые на сегодняшний день являются ведущими в ортодонтии и терапевтической стоматологии. Важно отметить, что использование данных полимеров имеет неограниченный возрастной диапазон: стоматолог может использовать эти полимерные материалы для лечения и восстановления зубов людей абсолютно разных возрастов.

Безусловно, нельзя не сказать об огромной значимости использования полимеров в такой отрасли медицины как стоматология. Зубная полость требует тщательного и регулярного ухода и профилактики, но даже если постоянно поддерживать ее целостность соблюдением правил гигиены, риск разрушения зубов, особенно с возрастом, очень велик. Полимеры позволили стоматологии творить настоящие чудеса: даже безнадежно разрушенные или сильно поврежденные зубы подлежат восстановлению благодаря полимерным материалам. Конечно, чем ближе по своим физическим и эстетическим свойствам материал к живым тканям, тем он дороже; но медицина не стоит на месте и открывает все более новые, удобные и доступные способы замены живой тканей химической. Возможно, в ближайшем будущем, полимерные материалы найдут еще более широкое применение не только в стоматологии, но и в других отраслях медицины, и тогда, в силу своей распространенности, они станут доступны каждому.

7. <http://nsportal.ru/ap/library/drugoe/2011/10/04/polimery-v-nashey-zhizni>
8. <http://www.myshared.ru/slide/673114/>
9. <http://allrefs.net/c52/4bryt/p86/>
10. http://dentaltechnic.info/index.php/obshie-voprosy/ortopedicheskayastomatologiya/671-osnovnye_elementy_s_emnyh_protezo
11. http://dentaltechnic.info/index.php/obshie-voprosy/osnovystomatologicheskogomaterialovedeniya/1301-polimernye_materialy_dlya_bazisov_s_emnyh_zubnyh_protezo
12. <http://meduniver.com/Medical/stomatologia/443.html>
13. <http://files.school-collection.edu.ru/dlrstore/4ee22d2b-8dcc-9308-877a-53118dc6979e/1012459A.htm>
14. http://www.bsnu.by/downloads/kafedri/k_1_terstom/komposit.pdf

Токопроводящая резина

¹Таганова Виктория Александровна, кандидат технических наук, доцент;

²Артеменко Александр Александрович, доктор технических наук, профессор

²Пичхидзе Сергей Яковлевич, доктор технических наук, старший научный сотрудник, профессор

¹Балаковский инженерно-технологический институт-филиал НИЯУ МИФИ
²Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.

В статье приведен новый состав магнитного эластомера с токопроводящими свойствами.

Резина на основе токопроводящей сажи характеризуется высоким удельным сопротивлением и используется для обеспечения отвода статического электричества. Используется для снятия статики в медицине, при изготовлении взрывчатых веществ, при использовании специального технологического оборудования.

Целью разработки является создание магнитного эластомера с токопроводящими свойствами.

Указанный технический результат достигается путём создания резиновых смесей, в которых в качестве наполнителя используется порошок Nd-Fe-B, модифицированный 5% раствором 3-аминопропилтриэтоксисилоном и технический углерод N 330.

Для решения поставленной задачи нами предлагается нанесение на поверхность порошка Nd-Fe-B 5% спиртового раствора 3-аминопропилтриэтоксисилона. После чего его высушивают при температуре 20–25°C в течение 5 ч.

Изготавливалась резиновая смесь на основе бутадиен-нитрильного каучука состоящая из (масс. ч. на 100 частей массы каучука): каучук БНКС–18АМН — 80,00; каучук БНКС–28АМН — 20,0; ускоритель вулканизации; сшивающих агентов — Sulfenax CBS/MG, Ekaland DTDM PD, Dimacit TMTD; активаторов вулканизации;

мягчителей — масло-мягчительное «ПМ». В указанную резиновую смесь вводился порошок Nd-Fe-B в количестве 200–400 масс. ч. модифицированный 5% спиртовым раствором 3-аминопропилтриэтоксисилоном и технический углерод N 330 в количестве 65,87 масс. ч.

Наполнители вводились в резиновую смесь на вальцах ПД 320 при нулевом зазоре.

Образцы для испытания вулканизовали в гидравлическом прессе «Mopsa», Италия при температуре 175°C в течение 10 мин. и давлении 3,5 МПа.

Было получено 4 смеси с различным содержанием порошка Nd-Fe-B и технического углерода N 330. Составы исследованных резиновых смесей приведены в табл. 1., рис.1.

Испытывались образцы шириной (25±0,5) мм, толщиной (2,0±0,2) мм и длиной 115 мм. Испытания проводили на разрывной машине Zwick/Roell со скоростью перемещения подвижного захвата 100 мм/мин.

Физико-механические показатели заявляемой резиновой смеси представлены в таблице 2.

Резиновые смеси № 1 и 3 не удовлетворяют требованиям по показателям: условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве и другие.

Таблица 1. Составы исследованных резиновых смесей

№ п/п	Состав	Содержание ингредиентов в составах, масс. ч.			
		Исходная 1	2	3	4
1	Каучук БНКС–18АМН	80,00	80,00	80,00	80,00
2	Каучук БНКС–28АМН	20,00	20,00	20,00	20,00

3	Sulfenax CBS/MG	1,50	1,50	1,50	1,50
4	Ekaland DTDM PD	1,50	1,50	1,50	1,50
5	Dimacit TMTD	1,80	1,80	1,80	1,80
6	Углерод технический N 330 модифицированный	65,87	65,87	65,87	65,87
7	Масло-мягчитель «ПМ»	0,40	0,40	0,40	0,40
8	Duslin P	0,13	0,13	0,13	0,13
9	Белила цинковые БЦО М	5,00	5,00	5,00	5,00
10	Кислота стеариновая, Т-32	1,50	1,50	1,50	1,50
11	Dusantox IPPD	2,50	2,50	2,50	2,50
12	Пластификатор ДОФ	21,60	21,60	21,60	21,60
13	Церезин 80	5,00	5,00	5,00	5,00
14	Perkacit NDBC	1,50	1,50	1,50	1,50
15	Порошок Nd-Fe-B	200	200	400	400
16	3-аминопропилтриэтоксисилан	-	0,40	-	0,40
	M_{min} , N·m **	2,23	1,96	2,73	2,66
	T_{20} мин.	0,43	0,44	0,44	0,44
	T_{50} мин.	0,70	0,72	0,73	0,76
	T_{90} мин.	1,47	1,71	2,25	2,38
	M_{max} , N·m	14,00	23,37	31,25	44,01

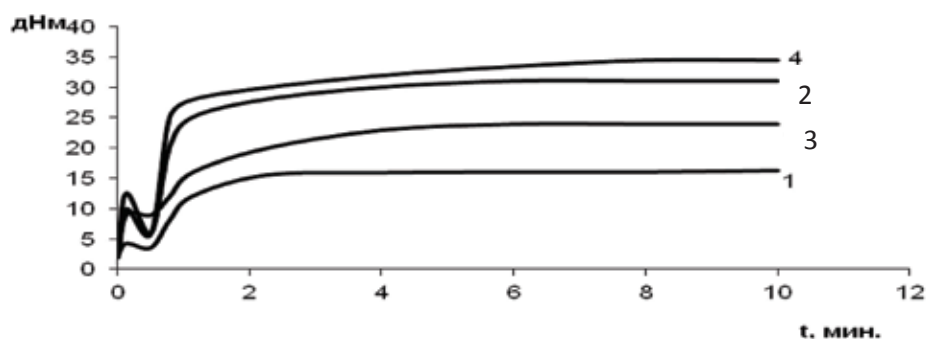


Рис. 1. Кинетика вулканизации: 1 — исходная резиновая смесь; 2 — р/с № 1; 3 — р/с № 2; 4 — р/с № 3

Введение модифицированных порошков несколько ускоряет процесс вулканизации, что ведет к уменьшению времени вулканизации резиновых изделий и экономии электроэнергии. Также при введении магнитного наполнителя в резиновую смесь крутящий момент существенно возрастает. В большей степени увеличение разности крутящих моментов M_{H-ML} характерно для резин, содержащих модифицированные органосиланами порошки. Предполагаем, что магнитный порошок выступает в роли

вторичного катализатора, способствующего дополнительному образованию связей между макромолекулами каучука, и оказывающего влияние на взаимодействие наполнитель-эластомер. В большей степени это проявляется для модифицированных порошков. Таким образом, рост крутящего момента при введении магнитного наполнителя связан не только с выработкой вязкости, но также с образованием дополнительных поперечных связей.

Таблица 2. Физико-механические показатели магнитных эластомеров

Показатель	Исходная 1	Составы магнитных эластомеров		
		2	3	4
Твердость по Шор А, в пределах	63	56	70	65
Условная прочность при растяжении, кгс/см ² , не менее	32	49	53	64
Относительное удлинение при разрыве,%, не менее	270	300	290	300
Сопrotивление раздиру, кг/см в пределах	17	29	19	30
Удельное объемное сопротивление при напряжении 100 В, Ом·см	2,1	2,1	1,3	1,3
Магнитная энергия В, Тл, не менее	0,20	0,20	0,29	0,29

Анализ результатов показал возможность применения порошка Nd-Fe-B, модифицированного 5% спиртовым раствором 3-аминопропилтриэтоксисиланом и технического углерода N 330, для производства магнитных, токопроводящих эластомеров. При этом физико-механические и технологические характеристики магнитных,

токопроводящих эластомеров на основе бутадиен-нитрильных каучуков соответствуют норме.

Использование разработанной токопроводящей резины с приведенными магнитными свойствами позволяет избежать применение токопроводящего клея, который необходим для крепления эластомера к металлическим поверхностям.

Литература:

1. Артеменко, А.А. Основы технологии высокоэффективных магнитопластов: учебное пособие /А.А. Артеменко, С.Г. Кононенко, Н.Л. Зайцева. — Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2001. — 37 с.
2. Постоянные магниты: Справочник / Под ред. Ю.М. Пятина. — М.: Энергия. — 1980. — 488 с.

Эпоксидные компаунды, наполненные дисперсным минеральным наполнителем

Улегин Сергей Валерьевич, аспирант; Кадыкова Юлия Александровна, кандидат технических наук, доцент;
Артемова Анастасия Владимировна, студент

Энгельсский технологический институт Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.

Развитие различных отраслей отечественной экономики требует создания высокоэффективных композиционных материалов, что предполагает поиск новых перспективных наполнителей.

В тоже время современные экономические условия требуют получения композитов не только с высоким комплексом характеристик, но и доступных, с достаточно низкой стоимостью. Поэтому большие потенциальные возможности улучшения характеристик композиционных материалов заложены в использовании недорогих и эффективных наполнителей, в число которых, безусловно, входят базальт и его производные.

Уникальные свойства базальта делают его одним из самых востребованных материалов. Базальт негорюч и способен выдерживать температуры до 900°C, прочен и устойчив к механическим воздействиям, обладает высокими звуко- и теплоизоляционными свойствами, биологической стойкостью, а также химической нейтральностью — устойчив к влиянию агрессивных кислотных и щелочных сред, не накапливает радиацию. Базальты экологически чистые материалы и безвредные для человека и животных.

В РФ известно более 200 месторождений базальтовых пород, из них более 50 месторождений эксплуатируются. Базальты распространены повсеместно — Камчатка, Сибирь, Урал, Карелия. Например, запасы только двух разведанных и изученных месторождений базальтов на территории Плесецкого и Онежского районов Архангельской области составляют более 600 млн. м³ (около 2 млрд. т.) [1,2].

В данной работе исследовалась возможность использования базальта в качестве наполнителя эпоксидного компаунда, состоящего из эпоксидной смолы марки ЭД-20, отвердителя полиэтиленполиамиона (ПЭПА) и моди-

фикатора полифункционального действия — трихлорэтилфосфата (ТХЭФ).

Подготовка базальта заключалась в его измельчении и фракционировании. Исследуемый наполнитель обладает значительным разбросом частиц по размерам, что подтверждается данными по оптической микроскопии.

Доказана возможность создания высоконаполненных составов, т.к. введение в композицию 50 масс.ч базальта обеспечивает высокие значения свойств. Следует отметить, что в эпоксидных композициях измельченный базальт ведет себя как активный наполнитель, повышающий свойства. Причем это проявляется как в повышении механических свойств — твердость по Бринеллю, устойчивость к статическому и динамическому изгибу (удару) возрастает более чем вдвое, так и физико-химических — теплостойкость также повышается со 114 до 206°C (табл. 1).

При изучении термостабильности образцов термогравиметрическим анализом отмечено: увеличение коксовых остатков, снижение скоростей пиролиза, существенное уменьшение (более чем в 2 раза) потерь массы вплоть до 600°C/г. Выявленное влияние дисперсного базальта на пиролиз эпоксидной смолы проявляется и в поведении материала при горении на воздухе. Образцы, содержащие 30 и 50 масс.ч. базальта не поддерживают горения на воздухе и потери массы составляют 1,4 и 0,7% соответственно (табл. 2). С увеличением степени наполнения эпоксидной композиции возрастают кислородный индекс и выход карбонизованного остатка.

Таким образом, доказана эффективность и целесообразность использования для наполнения эпоксидной смолы измельченного базальта, не перерабатывая его в волокна. Установлено повышение физико-химических

Таблица 1. Влияние базальта на физико-механические свойства эпоксидной композиции состава: 70 масс.ч. ЭД-20 + 15 масс.ч. ПЭПА + 30 масс.ч. ТХЭФ

Количество базальта, масс.ч.	Ударная вязкость, кДж/м ²	Твердость по Бриггеллю, МПа	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Водопоглощение, %	Теплостойкость по Вика, °С
-	34	130	45*	0,20	114
1	38	134	50*	0,17	124
30	56	185	77	0,10	180
50	82	253	122	0,07	206

Таблица 2. Показатели пиролиза и горючести эпоксидных композиций состава: 70 масс.ч. ЭД-20 + 15 масс.ч. ПЭПА + 30 масс.ч. ТХЭФ

Количество базальта, масс.ч.	Выход карбонизованного остатка по завершении основной стадии пиролиза, % (масс.)	Потери массы при поджигании на воздухе, % (масс.)	Кислородный индекс, %
-	26 (533°С)	20	26
1	29 (600°С)	19	28
30	57 (630°С)	1,4	30
50	62 (644°С)	0,7	37

и механических свойств композиций, наполненных базальтом, что позволяет расширить области применения базальта для создания ПКМ широкого спектра использования.

Литература:

1. Джигирис, Д. Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий / Д. Д. Джигирис, М. Ф. Махова. — М.: Теплоэнергетик. — 2002. — 416 с.
2. Арзамасцев, С. В. Закономерности технологии базальто- и фосфогипсополненных полимерных композиционных материалов: Дис..... докт. техн. наук: 05.17.06. — Саратов, 2011. — 327с.

Испытание опоры стойки передней подвески для ваз 2170

Филипова Виктория Владимировна, студент;
Синицына Ирина Николаевна, кандидат технических наук, доцент
Балаковский инженерно-технологический институт-филиал НИЯУ МИФИ

Подвеской автомобиля называется совокупность устройств, обеспечивающих упругую связь между несущей системой и мостами или колёсами автомобиля, уменьшение динамических нагрузок на несущую систему колеса, и затухание их колебаний, а также регулирование положения кузова автомобиля во время движения.

Подвеска, являясь промежуточным звеном между кузовом автомобиля и дорогой, должна быть лёгкой и наряду с высокой комфортабельностью обеспечивать максимальную безопасность движения. Для этого необходимы точная кинематика колёс, высокая информатив-

ность управления (не только рулевого), а также изоляция кузова от дорожных шумов и жесткого качения радиальных шин (особенно с низким профилем). Кроме того, надо учитывать, что подвеска передаёт на кузов силы, возникающие в контакте колеса с дорогой, поэтому она должна быть прочной и долговечной. Применяемые шарниры должны легко поворачиваться, быть мало податливыми и вместе с тем обеспечивать шумоизоляцию кузова. Рычаги должны передавать силы практически во всех направлениях, а также тяговые и тормозные моменты, и быть при этом не слишком тяжелыми. Упругие элементы при эффективном использовании материалов

должны быть простыми и компактными, и допускать достаточный ход подвески.

При производстве детали «Опоры стойки передней подвески ВАЗ-2170» на ООО «АТР-Холдинг» для уменьшения динамических нагрузок автомобиля используют резиновую смесь с твердостью 60 ± 3 ед и повышенной эластичностью 43%. Данная резина прекрасно служит

для поглощения энергии ударов или вибрации. Она обладает переменной жесткостью — поддается легким ударам, и становится жесткой при увеличении давления удара; обеспечивает самозатухание колебаний, не нуждается в смазывании, окраске или другом уходе.

В состав резиновой смеси входят следующие ингредиенты:

№ п/п	Наименование ингредиента	Обозначение НТД (номер ГОСТ или ТУ)
1.	Хлоропрен PS-40А	ГОСТ Р 55064–2012
2.	СКД	ГОСТ 14924–75
3.	Технический углерод П-324	ГОСТ 7885–86
4.	Магнезия жженая	ГОСТ 844–79
5.	Стеариновая кислота	ГОСТ 6484–96
6.	Цинковые белила	ГОСТ 202–84, ТУ 301–10–013–89
7.	Ацетонанил	ГОСТ 19433–9153
8.	Белая сажа БС-100	БС ГОСТ 18307–78
	Вулканизирующая группа	
9.	Сера	ГОСТ 124.4–93
10	Тиурам	ГОСТ 740–76
11	Дибензтиазолилдисульфид	ГОСТ 7087–75

Наиболее существенными являются следующие физико-механические показатели ингредиентов:

Хлоропрен S-40 — Вязкость по Муни ML (1+4) 100°C (48 ± 5). Тип модификации меркаптановая. Каучук хлоропреновый (2-хлор-1,3-бутадиен) обладает высокой масло-, огне-, озон- и термостойкостью при отличных физико-механических свойствах. DENKA M-40 характеризуется низкой скоростью кристаллизации и превосходной стойкостью к воздействию низких температур.

Каучук СКД — Вязкость по Муни (100°C) 40–50. Каучук бутадиеновый обладает высокой износо- и морозостойкостью, большим сопротивлением тепловому старению. Потери массы при сушке не более 0,50%. Массовая доля золы не более 0,30%

Технический углерод П-324 — Удельная адсорбционная поверхность, м²/г, не более 80–88. Йодное число, г/кг 78–90. Адсорбция дибутилфталата, см³/100 г 95–105 рН водной суспензии в пределах 7–9. Потери при нагревании при 1050С, %, не более 0,9. Зольность%, не более 0,45. Массовая доля остатка после просева на сите с сеткой, %, не более: 45 мкм — 0,08, 500 мкм — 0,001

Сера — массовая доля золы не менее 99%, массовая доля воды, не более 0,05%, остаток на сите с сеткой 014Н не более 0% остаток на сите с сеткой 0071Н не более 3,0%.

Стеариновая кислота — внешний вид — хлопья (порошок), механические примеси — должны отсутствовать, температура застывания — не ниже 53°C, массовая доля влаги не более 0,2%, кислотное число — 192–210 мг КОН/г, число омыления — 194–213 мг КОН/г.

Перед запуском в производство, резиновая смесь проходит испытания с применением комплекса современных, взаимодополняющих методов и приборов:

а) Твердомер Шор А позволяет быстро и точно проводить контроль твердости на резиновых элементах деталей или вулканизированных образцах резиновых смесей в диапазоне от 0 до 100 условных единиц;

б) Измерение плотности смеси позволяет эффективно качественно определить отклонения от рецептуры резиновой смеси, которые, наряду с другими причинами, могут быть вызваны изменениями в навесках ингредиентов и их смешения.

в) Испытание на разрушение опоры на разрывной машине Т 200. Определение упруго-прочностных свойств, при растяжении по показателям: прочности при растяжении, относительному удлинению при разрыве, напряжению при заданном удлинении;

г) Испытание на безроторном реометре 2000 (MDR2000) предназначено для измерения вулканизационных характеристик резиновых смесей. Проведенные испытания позволяют определить текучесть резиновой смеси, момент сшивки связей, как срабатывает вулканизирующая группа, начинающий и заканчивающий момент вулканизации.

д) Испытание резины на флексометре ФР-3 (флексометр Гудрича) на динамическую выносливость, внутреннее теплообразование и остаточную деформацию при многократном циклическом сжатии;

е) Испытание на определение текучести резиновой смеси. Гидравлический электрический вулканизационный пресс объединяет в себе капиллярный реометр и про-

стую машину для литья под давлением предназначен для определения литьевой способности резиновых смесей под определенным давлением, создаваемым шестерёнчатым насосом в гидроцилиндре пресса, при заданной температуре и времени.

ж) Термостатирование резиновой смеси в термостате при температуре $120^{\circ}\text{C} \times 3$ суток для определения сроков хранения резины.

Деталь, прошедшая процесс старения, отправляется на дальнейшее проведение испытаний по определению циклической долговечности.

На ООО «АТР-Холдинг» для проведения испытаний опор ВАЗ разработан специальный стенд для определения циклической долговечности. Работа стенда основана на принципе работы опоры стойки передней подвески автомобиля, установленной в машине и испытывающей осевую и радиальную нагрузку при движении автомобиля.

Конструкция стенда обеспечивает имитацию износа опоры передней подвески легкового автомобиля в ускоренном режиме. Он предназначен для определения циклической долговечности работы опоры в жестких условиях,

приближенных к условиям ее эксплуатации в непрерывно движущемся автомобиле в условиях бездорожья.

Испытания опоры передней подвески на стенде по определению циклической долговечности проводят при следующих условиях:

— постоянная нагрузка на опору — 500 кг;

— температура испытания — $3,0 \pm 5^{\circ}\text{C}$;

— частота вертикального хода штока гидроцилиндра — 30 Гц;

— количество пройденных циклов — 1601012;

— нагрузка на опору — 5000 Н.

Выпускаемые на ООО «АТР-Холдинг» опоры гарантируют:

— повышенную управляемость автомобиля;

— улучшение гашения вибраций;

— удобство установки;

— увеличение срока эксплуатации гидроамортизатора.

Получение резиноволокнистых композитов армированием фторкаучука

Щербина Наталья Александровна, кандидат технических наук, доцент
Балаковский инженерно-технологический институт-филиал НИЯУ МИФИ

К перспективным композиционным материалам относятся резиноволокнистые композиты (РВК), получаемые по традиционной технологии изготовления с повышенными эксплуатационными свойствами.

За счет высоких удельных механических свойств, стойкости к действию высоких температур, тепловому старению, а также электропроводящих свойств, перспективно использовать углеродные волокна (УВ) в составе материалов, к которым предъявляют требования высокой механической прочности, одновременно с небольшой массой материала.

Введение углеродных волокон в смеси на основе фторкаучука приводит к получению резин с малой остаточной деформацией сжатия. Большое влияние на взаимодействие волокна с полимерной матрицей оказывает природа поверхности углеродного волокна. Недостаточную прочность связи между волокнами и эластомерной матрицей и, как следствие, снижение усиливающей способности устраняют предварительной модификацией поверхности УВ.

Широкое распространение эластомеров, наполненных короткими волокнами, обусловлено специфичностью их свойств и возможностью переработки на обычном смешительном оборудовании. К наиболее важным факторам, определяющим свойства РВК, относятся размер армированного волокна, соотношение длины к диаметру, сохранение этих размеров в процессе смешения, степень адгезии и содержание волокна в резиновой матрице.

Целью настоящего исследования являлось усиление свойств фтористой резины с введением в смесь углеродного волокна. Исследовано влияние короткого углеродного волокна на свойства получаемых композитов на основе фторкаучука СКФ-26 (Р/С 420–37). Углеродные волокна использовались полученные на основе полиакрилонитрильного прекурсора (марки УК — ТУ 1916–214–51385208–2002) и углеродное гидратцеллюлозное волокно (УГЦВ — ТУ 1916–001–9637987–2009), технические характеристики которых приведены в табл.

Возможность применения стадии модификации УВ приводит к увеличению прочности связи волокно-эластомер, за счет адгезионного контакта на границе раздела фаз.

В качестве адгезирующих модификаторов предлагается использовать органосиланы: 3-аминопропилтриэтоксисилан (М-1); 3-глицидопропилтриметоксисилан (М-2); 2-метакрилоксипропилтриметоксисилан (М-3).

Исследованием методом термогравиметрического анализа установлено (табл. 2), что силаны разлагаются эндотермически в узком температурном интервале. Установлено, что карбонизованный остаток образуют только М-1,2.

Процесс модифицирования УВ волокна включал следующие стадии: пропитку волокна 4% спиртовыми растворами органосиланов при модуле ванны $M_v = 5$ и сушку при температуре $20-25^{\circ}\text{C}$. Образцы для испытания вул-

Таблица 1. Технические характеристики УВ

Наименование показателей	Норма по ТУ*	
	УК	УГЦВ
Линейная плотность, г/м	27±5	
Плотность (объёмная масса), г/см ³	1,75±0,05	
Удельное объёмное электрическое сопротивление, Ом*см		0,043±0,012
Разрушающее напряжение элементарной нити при разрыве, МПа		430
Разрушающее напряжение элементарной нити при растяжении, ГПа	2,0	

*Данные ООО «Аргон», ООО «Балаково Карбон Продакшн»

Таблица 2. Обобщенные данные ТГА и ДСК ПАН органосиланов

Название продукта	Температурный интервал пиролиза, °С	ΔH, Дж/г	Остаток, %, при температурах, °С							
			100	200	300	400	500	600	700	800
М-1	110–166 243–299	90,4 562,0	82,11	41,7	35	30,6	28	26	24,2	24
М-2	205–252 327–392	84,2 789,6	99,2	40,5	20	11,0	9,7	9,3	8,8	8,6
М-3	156–204	-273	98,6	3,2	2,0	1,2	0,9	0,7	0,5	0,5

канизовали в гидравлическом прессе «Monsa». Италия при температуре 175°С в течение 10...20 мин. и термостатировали при 200°С 24 часа.

Физико-механические показатели исследуемых резиноволокнистые композитов, содержащих измельченное волокно, подтверждаю эффективность предварительной модификации УК И УГЦВ.

Литература:

1. Перепелкин, К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. — СПб.: Научные основы и технологии, 2009. — 380 с.
2. Кудрявцев, Г.И., Варшавский В.Я., Щетинин А.М. и др. Армирующие химические волокна для композиционных материалов. — М.: Химия, 1992. — 236 с.
3. Соловьёв, Е.М. Получение волокнистых наполнителей резин и пути улучшения их свойств: Тем. обзор./ Е.М. Соловьёв, И.А. Кузнецова. — М.: ЦНИИТ Энефтехим, 1986. — 50 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

Разработка огнезащитного и пламягасящего материала одежды

Байбара Василиса Сергеевна, студент;

Пичихидзе Сергей Яковлевич, доктор технических наук, старший научный сотрудник, профессор
Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.

В настоящее время огнезащитная обработка тканей важна в строительстве, объектах с массовым пребыванием людей, в чрезвычайных ситуациях. Поэтому вопрос о необходимости противопожарной обработки тканей достаточно важен и актуален. Основными функциями противопожарной обработки тканей являются: 1) предотвращение возгорания тканевых материалов при воздействии низкокалорийных источников огня — спичек, сигарет; 2) максимальное ограничение скорости и объема распространения пламени в случае пожара; 3) максимальное уменьшение количества образующихся при пожаре дыма и токсичных веществ.

Одной из основных причин возникновения пожара и получения ожоговых поражений человеком при воздействии открытого пламени и теплового потока высокой интенсивности является использование горючих материалов в одежде, интерьере и отделке помещений. Сейчас на рынке представлено немало составов, которые используются для противопожарной обработки тканей: Антал ТМ, Аттик, Файрекс-200, —300, —400, биопирен МИГ-09 по ТУ 2499–039–24505934–2009, Нофлан Т-2 по ТУ 2433–302–05763458–03, Пирофакс N-метилол-3-(диметилфосфинил) пропионамид по ТУ 6–14–19–4–19–81, Пироватекс ПВТ N-метилол- (О, О-диметилфосфопропионамид, мочевины, терморезистивная смола Метазин — пента- и гекса-N-оксиметильные производные меламина, продукт АБ — трис (2,3-дибромпропил) фосфат, Стабитерм 217 по ТУ 2316–007–84300285–2008, Лакрон-лак по ТУ 2311–004–55076036–2007, СГК-2, Файэфлекстм Крилак, Старый Вяз.

В работах [1, 2] придание негорючести хлопчатобумажным или хлопколавсановым полотнам предлагается осуществлять за счет нанесения на их поверхность дискретного поливинилхлоридного покрытия с антипиренами. Однако, огнестойкость таких материалов при воздействии открытого пламени недостаточна и состав-

ляет не более 12 с, что может быть объяснено конвективным характером воздействия теплового потока и, как следствие, низкой эффективностью экранирования текстильной основы продуктами разложения дискретного полимерного покрытия. В работе [3] для придания негорючести хлопчатобумажным и хлопколавсановым тканям использован принцип объемной пропитки материала огнезащитным составом из хлорвинилового парафина, сополимера этилена и винилацетата, трехокси сурьмы, карбоната кальция, окиси цинка и каолина. Однако введение в огнезащитный состав трехокси сурьмы ограничивает его использование по гигиеническим показателям. Огнестойкость материалов, получаемых с использованием таких композиций, недостаточна. К тому же эти композиции предназначены для хлопчатобумажных и хлопколавсановых тканей и получаемые с их использованием материалы имеют недостаточно высокие физико-механические показатели.

В патенте [4] придание негорючести полиамидным тканям, обладающим высокой стойкостью к истиранию, предлагается осуществлять за счет нанесения на ее поверхность тонкого пленочного покрытия на основе каучука СКТН, придающего материалу не только огнезащитные, но водоупорные свойства. Кроме того, в композицию могут быть введены различные целевые добавки и пигменты. Недостатком этой композиции является ее невысокая стабильность, так как она вулканизуется при комнатной температуре. Стабильность латексного раствора, в зависимости от температуры в помещении, составляет 20...40 мин. Кроме того, покрытие материала, получаемое с использованием этой композиции, обладает низкой устойчивостью к истиранию. Близкое техническое решение описано в работе [5], где композиция для получения огнестойких текстильных материалов включает низкомолекулярный силоксановый каучук СКТН, отвердитель

этилсиликат-40 (ГОСТ 26371–74) или тетраэтоксисилан (ТУ 6–02–708–76) и эфир ортотитановой кислоты. Близкое по сущности решение приведено в работе [6], поверхность материала из тканевой основы (капроновых, полиэфирных и хлопковых волокон) обрабатывалась низкомолекулярным силоксановым каучуком, однако существенного снижения огнестойкости текстильного материала не наблюдалось.

Наиболее высокими огнестойкими свойствами обладают материалы на основе неорганических волокон. В патенте [7] предлагается гибкий листовой материал, применяемый в аэрокосмической технике, содержащий керамические волокна из алюмоборосиликата и силиконовую резину на основе полиметилвинилсилкона. Недостатком этого материала является относительно высокая поверхностная плотность и низкая отражающая способность.

В работе [8] приведен материал для тепло- и огнезащитной одежды, содержащий три слоя: волокнистый, герметизирующий и металлосодержащий, причем два последних слоя на основе фторкаучука. Металлосодержащий слой толщиной 10–150 мкм содержит алюминийсодержащий наполнитель. Способ является достаточно трудоемким, и для пропитки нетканого материала неприемлем.

На основе проведенного патентного поиска [1...8] установлено, что основными способами придания негорючести текстильным материалам являются:

- обработка тканей растворами антипиренов на стадии финишной отделки полотна,
- нанесение негорючих (огнестойких) покрытий на поверхность материала.

Основываясь на результатах патентных исследований, в качестве объекта исследования был выбран нетканый материал на основе полиакрилонитрила и поливинилиденфторида и негорючие материалы: аminosилан АГМ-9 по ТУ 6–02–724–77 и фторопластовая дисперсия Ф-4Д по ТУ 6–05–1246–81. Нанесение пропитки осуществляли окунанием полоски нетканого материала в раствор. Сушку образцов проводили при температуре 20°C. Величину привеса пропитки рассчитывали по разности масс исходного образца материала и массы образца после высушивания. Оценку негорючести материалов проводили с ограничением времени воздействия пламени горелки, равном 12 с [9, 10]. На рис.1 приведена фотография вертикального теста на огнестойкость. Основные результаты исследования сведены в табл. 1

Анализ экспериментальных результатов показывает, что пропитка нетканых материалов аminosиланом АГМ-9 и фторопластовой дисперсией Ф-4Д является эффек-

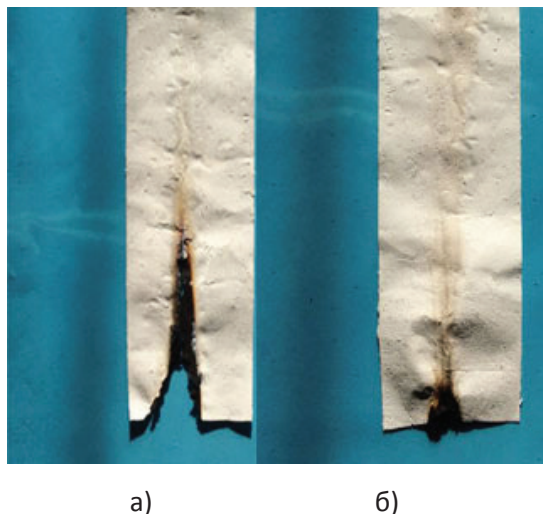


Рис.1. Внешний вид образцов после воздействия пламени с пропиткой АГМ-9 (а) и с пропиткой Ф-4Д (а)

Таблица 1. Данные по параметрам огнезащитных образцов

№	Пропитка	Концентрация раствора, моль/л	Изменение массы образца, г	Изменение массы образца, %	Поверхностная плотность, г/м ²	Высота выгорания, мм	Площадь выгорания, мм ²	Примечание
1	Без пропитки	-	0	0	20	120	930	Материал не хрупкий
2	АГМ-9	0,05	0.04	6,95	30	70	525	
3		0,03	0.02	3,13	27	90	675	
4	Ф-4Д	по ТУ	1,34	59	88	12	90	
5		по ТУ	0.70	31	42	20	170	

тивным способом повышения негорючести материалов. Высота выгорания образца при использовании аминосилана АГМ-9 снизилась в 1,3 ...1,7 раза, при применении дисперсии Ф-4Д в 6...10 раз. Более высокие показатели негорючести нетканого материала, пропитанного Ф-4Д, обусловлены большей долей привеса пропитки.

Выводы: 1) проведен анализ способов придания негорючести текстильным материалам, 2) установлена возможность повышения негорючести нетканых материалов пропиткой их аминосиланом и фторопластовой дисперсией, 3) установлено, что пропитка нетканого материала дисперсией Ф-4Д имеет более высокую эффективность.

Литература:

1. Патент РФ на изобретение № 2101407 /Журко А.В., Шаталов Э.В., Дорохов А.М., Холстов В.И., Некраха А.В., Кузьмин А.С.// Огнезащищенный текстильный материал. — 1998.
2. Патент РФ на изобретение № 2137607 / Журко А.В., Хелевин Р.Н. // Огнестойкий текстильный материал. — 1999.
3. Патент США N 4032517/Оскар А. Пикетт, младший, Джон У. Стоддарт // Фосфоросодержащие сополиамиды и их волокна. — 1977.
4. Патент РФ № 2203993 на изобретение / Журко А.В., Хелевин Р.Н., Никитин Ю.А. // Огнестойкий текстильный материал. — 2003.
5. Патент РФ на изобретение № 2265683/ Журко А.В., Хелевин Р.Н., Уткин Г.В. // Композиция для получения огнестойких текстильных материалов. — 22.12.2003.
6. Патент РФ на изобретение № 2294414/ Журко А.В., Хелевин Р.Н., Уткин Г.В., Шаталов Э.В., Никитаев С.П., Шеляпин И.П. // Огнестойкий текстильный материал. — 2007.
7. Патент ЕПВ № 0240248 / Дэвид Алан Гримвуд // Огнезащитные материалы — 1987.
8. Патент РФ на изобретение № 2127537 / Брагин В.И., Протопопов М.С., Гусева И.Б. // Материал для тепло- и огнезащитной одежды и способ получения алюминийсодержащего наполнителя для него. — 05.03.1998.
9. ГОСТ 11209—85. Ткани хлопчатобумажные и смешанные защитные для спецодежды. Технические условия,
10. ГОСТ 15898—70. Ткани льняные и полульняные. Метод определения огнестойкости.

Применение фторопластового фетра в герниопластике

¹Гладков Дмитрий Николаевич, студент;

²Мартюшов Геннадий Григорьевич, зам. директора;

¹Пичхидзе Сергей Яковлевич, доктор технических наук, старший научный сотрудник, профессор

¹Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.

²ООО «СКБМТ Инжиниринг» (г. Кирово-Чепецк)

В настоящее время известны различные оперативные способы и модификации лечения грыж передней брюшной стенки. С целью устранения грыжевого дефекта разработаны многочисленные методики — от простых аутопластических способов за счет собственных тканей больного до сложных реконструктивных операций с использованием искусственных материалов, в частности, небологических тканей [1...5].

Целью настоящей работы является оценка возможности применения в хирургии и герниопластике фетра медицинского из фторопласта.

В настоящее время в хирургической практике используется фетр производства ООО «СКБМТ», основными свойствами которого являются: 1) применение в восстановительной хирургии в качестве материала каркасных имплантатов и лечения дефектов межжелудочковой перегородки сердца, а также в качестве подкладочного материала под хирургические нити, 2) обеспечение про-

растания имплантата в организм, т.к. волокнистая структура и высокая прочность на разрыв позволяют надёжно закрепить имплантат нитью при операциях, 3) изготовлен из 100% волокна фторопласта-4 ПТФЭ, отличающегося высокой биологической инертностью, 4) выпускается в виде пластин размером 90×90 мм, толщиной 1,0; 1,5; 2,0 мм, 5) разрешён к применению в медицинской практике приказом МЗ СССР № 177 от 23.02.1976, 6) стерильность.

В клинической практике фетр применяется в отделении реконструктивной хирургии клапанов сердца и корня аорты НЦ ССХ им. А. Н. Бакулева при операциях на восходящей аорте в виде полосок шириной примерно 10мм для накладывания дистальных и проксимальных по ходу аорты анастомозов между сосудистым протезом и самой стенкой аорты, как снаружи, так и внутри, а также в качестве прокладки в гемостатических швах для предотвращения прорезывания швов и увеличения пло-

щади контакта с тканями. Кроме того, фетр применяется для закрытия межпредсердной и межжелудочковой перегородок, а также при пластике и замещении дефектов различных органов.

Один из основных зарубежных производителей выпускает фетр в основном двух номиналов толщины 2.87

и 1.65 мм, а именно: 1) фетр PTFE Felt (Nominal Thickness 2.87mm), размеров 1 см x 15.2 см, 2.5 см x 2.5 см, 10 см x 10 см, 15 см x 15 см, 2) фетр PTFE Felt (Nominal Thickness 1.65 mm), размеров 10 см x 10 см, 15 см x 15 см, 2.5 см x 10.2 см, 2.5 см x 2.5 см, 6 мм x 5.1 см, 1.2 см x 10 см, 2.5 см x 15 см, 5 см x 5 см.

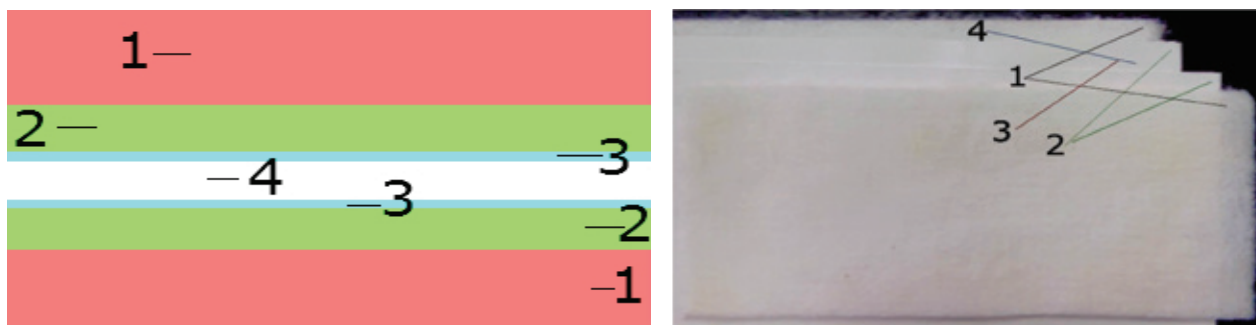


Рис.1

а. Фетр в разрезе; б. Фетр в разобранном виде перед иглопробиванием
 1) 1мм ПТФЭ, 2) нетканый материал ПВДФ+ПАН, 3) клей на основе СКФ-26,
 4) антимикробный материал — пирофосфат магния

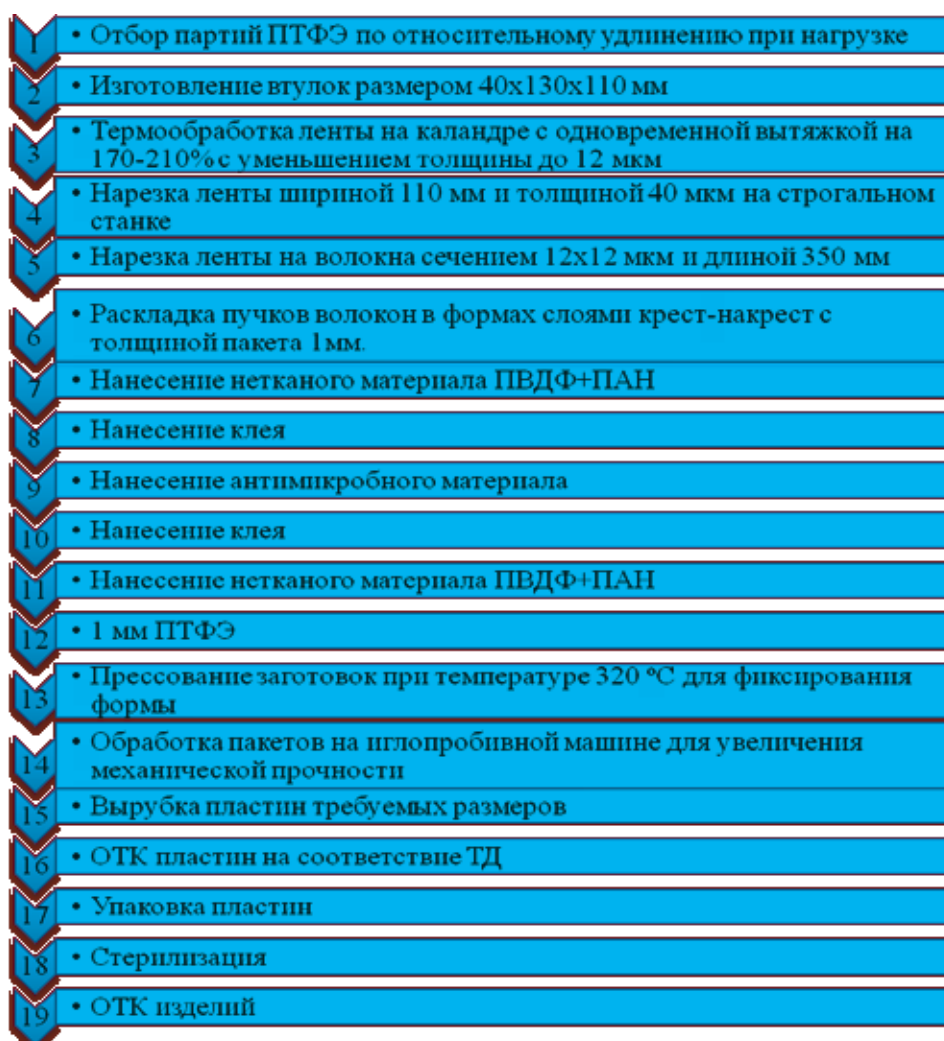


Рис 2. Технологическая схема производства медицинского фетра

Отдельной характеристикой фетра является водопроницаемость. Она косвенно характеризует плотность. Водопроницаемость для фетра производства ООО «СКБМТ» составляет: не менее 3 мл/с/см² для толщины 1 мм, не менее 1.5 мл/с/см² для толщины 1,5 мм, не менее 0.5 мл/с/см² для толщины 2 мм. Водопроницаемость зарубежного фетра значительно выше, т.к. он намного более рыхлый.

В ТУ на фетр производства ООО «СКБМТ» указана прочность при растяжении — не менее 0.78 МПа (8 кгс/см²). Материал сильно анизотропный. Удельная прочность при растяжении в 4 раза меньше, чем исходного фторопласта-4, удлинение 130–170%. Для фетра зарубежного производства эта характеристика не указана, но судя по косвенным признакам (водопроницаемость, удельная плотность, характер переплетения) прочность при растяжении более чем в 3 раза ниже по сравнению с фетром производства ООО «СКБМТ». Это весьма важная характеристика для использования фетра в качестве имплантата. Химические свойства применяемых для изготовления материалов практически одинаковы. Это политетрафторэтилен ПТФЭ — фторированный аналог

полиэтилена, инертный, нетоксичный, апирогенный, гипоаллергенный материал.

По запросам потребителей освоена технология резки пластин фетра лазерным лучом с двухкоординатным приводом на заготовки произвольной формы (например, для лечения паховых грыж вокруг уретры). Проводятся эксперименты по применению прокладок из фетра под шовный материал для применения в кардиохирургии. Разработаны волокнистые вкладыши из фетра для хирургического лечения невралгии тройничного нерва. По опыту клинического применения фетр производства ООО «СКБМТ» намного быстрее прорастает тканями организма и обеспечивает более прочное соединение с тканями пациента в сравнении с более рыхлым импортным фетром.

Для увеличения механической прочности пакеты подвергались иглопробивному термоэлектроскреплению, т.к. внешние пластины изготовлены из одного полимера ПТФЭ.

Выводы: 1) рассмотрено применение фторопластового фетра в герниопластике;

2) предложена технологическая схема производства медицинского фетра.

Литература:

1. Патент РФ № 2203685. Имплантат для восстановительной хирургии / Дьяков В.Е., Душенков А.С., Кортунов Ю.А., Ховрина Р.В., Федотова Л.М., Мельников М.В. // Заявл. 2001–06–26, опублик. 10.05.2003.
2. ГОСТ 10007–80. Технические условия «Фторопласт — 4». — 19с.
3. Технические условия 95 328–2010 «Фетр медицинский из фторопласта-4 для применения в качестве имплантатов в сердечнососудистой хирургии».
4. Технологическая инструкция по изготовлению фетра медицинского из фторопласта-4 по ТУ 95 328–2010 «ТИ СКБМТ-6».
5. Минаева, О.Н., Мартюшов Г.Г., Пичхидзе С.Я. Оценка свойств фторопластового фетра. Курск: ЮЗГУ, 2015. — 3с.

Математическая модель непрерывного смесителя в производстве битумных вибродемпфирующих материалов

Калюжный Алексей Александрович, кандидат технических наук, гл. специалист группы АСТУ службы ИТСиСиККС;

¹Бирюков Владимир Петрович, доктор технических наук, профессор
Сочинский ПМЭС;

¹Балаковский инженерно-технологический институт-филиал НИЯУ МИФИ, г. Балаково

В производстве битумных вибродемпфирующих материалов битумная смесь готовится в дискретных смесителях, из которых по входам 1,2 (рис 1.) подается в непрерывный смеситель, представляющий собой горизонтальный аппарат эллиптического сечения с многовинтовой мешалкой, для перемешивания смесей различных партий и усреднения их характеристик. Из непрерывного смесителя смесь с помощью обогреваемого шнека подается на каландр (выход 3), на котором формируется в виде полотна заданной толщины.

Для решения задачи управления композитным коэффициентом потерь битумной смеси, определяющим эффективность вибродемпфирования получаемого материала, необходимо построить гидродинамическую модель непрерывного смесителя, показывающего эффективность смешения в нем смесей различных партий.

Для описания гидродинамического режима смешения битумного материала используется ячеечная модель гидродинамики, представляющая собой последовательно включенные n аппаратов идеального смешения [1,2]. Функция распределения по времени пребывания в выходном потоке для ячеечной модели описывается выражением [1–5]

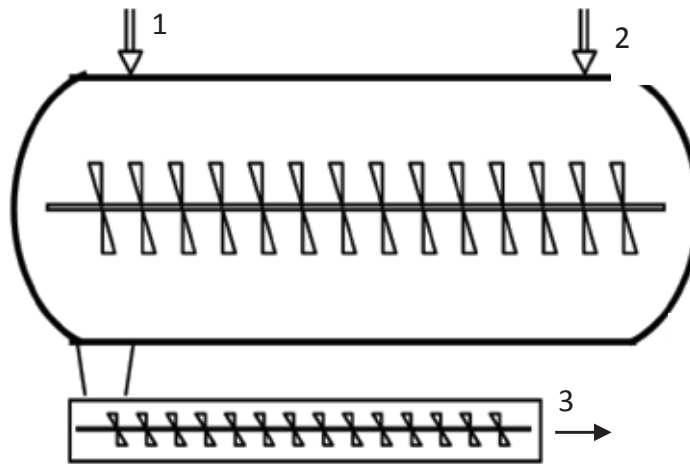


Рис. 1. Непрерывный смеситель битумного вибродемпфирующего материала

$$\tilde{N}(\tau) = \frac{n^n}{(n-1)!} \tau^{n-1} e^{-n\tau}, \tag{1}$$

где n — количество ячеек в модели;

$\tau = \frac{t}{\bar{t}}$ — нормированное время моделирования;

t, \bar{t} — текущее и среднее время соответственно, с.

Графики $\tilde{N}(\tau)$ для моделей с различным количеством ячеек ($n = 1, 2, 3, \dots$) представлен на рис. 2. При $n = 1$ функция распределения имеет вид $\tilde{N}_1(\tau) = e^{-\tau}$ и описывает дифференциальную функцию распределения времени пребывания в аппарате идеального смешения (весовую функцию апериодического звена первого порядка при $k = 1, T = 1$). При $n = 2$ функция времени распределения времени пребывания имеет вид

$$\tilde{N}_2(\tau) = 4\tau e^{-2\tau}. \tag{2}$$

По мере увеличения n кривые распределения $\tilde{N}(\tau)$ становятся всё более крутыми и всё ближе приближаются к графику δ — функции. При $n \rightarrow \infty$ ячейечная модель вырождается в модель звена идеального вытеснения.

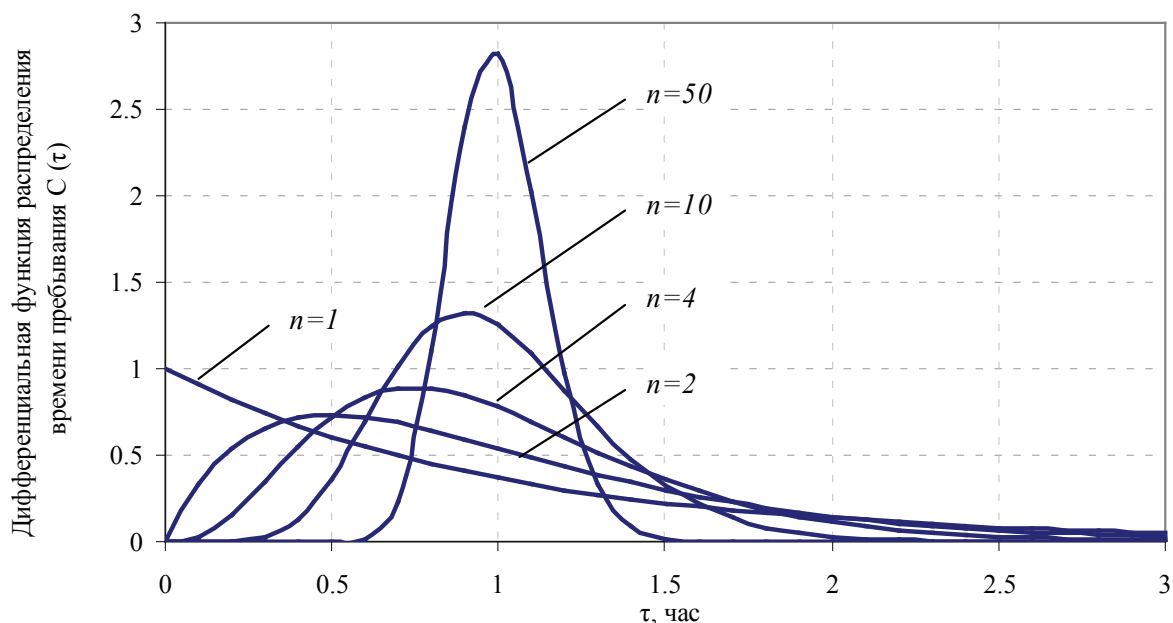
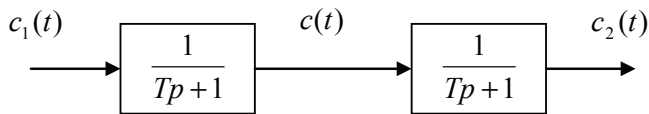


Рис. 2. Функция распределения $\tilde{N}(\tau)$ для ячейечной модели

Непрерывный смеситель имеет интенсивную мешалку. Однако, ввиду большой вязкости смеси и невозможности её мгновенного перемешивания, вместо модели звена идеального смешения используется гидродинамическая ячеечная модель второго порядка, представляющая собой два последовательно включенных звена идеального смешения (рис. 3).



$c_1(t), c_2(t)$ - ККП битумной смеси на входе и выходе непрерывного смесителя соответственно; $c(t)$ - ККП битумной смеси в условной средней точке смесителя.

Рис. 3. Ячеечная модель непрерывного смесителя

Постоянная времени ячеек модели T определена из условия равенства среднего времени пребывания используемой модели среднему времени пребывания битумной смеси в смесителе. Среднее время пребывания для гидродинамического объекта равно [1,2,4]

$$\bar{t}_1 = \frac{\int_0^{\infty} t c_{\text{ВЫХ}}(t) dt}{\int_0^{\infty} c_{\text{ВЫХ}}(t) dt}, \tag{3}$$

где $c_{\text{ВЫХ}}(t)$ — функция распределения выходного потока в момент времени t по времени пребывания. Для аperiodического звена первого порядка реакция звена на импульсную функцию $\delta(t)$ определяется выражением $c_{\text{ВЫХ}}(t) = \frac{1}{T} e^{-\frac{1}{T}t}$. Тогда среднее время пребывания реагента в аппарате идеального смешения

$$\begin{aligned} \bar{t}_1 &= \frac{\int_0^{\infty} t \frac{1}{T} e^{-\frac{1}{T}t} dt}{\int_0^{\infty} \frac{1}{T} e^{-\frac{1}{T}t} dt} = \frac{\frac{1}{T} (-T)^2 \int_0^{\infty} \left(-\frac{1}{T}t\right) \frac{1}{T} e^{-\frac{1}{T}t} d\left(-\frac{1}{T}t\right)}{(-T) \frac{1}{T} \int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{T}t} d\left(-\frac{1}{T}t\right)} = \left. \begin{array}{l} U = -\frac{1}{T}t \\ dU = d\left(-\frac{1}{T}t\right) \\ dV = e^{\frac{1}{T}t} d\left(-\frac{1}{T}t\right) \\ V = e^{\frac{1}{T}t} \end{array} \right| = \\ &= \frac{T^2 \left(UV \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} V dU \right)}{(-T) e^{\frac{1}{T}t} \Big|_0^{\infty}} = \frac{T^2 \left(\lim_{t \rightarrow \infty} \left(-\frac{1}{T}t e^{-\frac{1}{T}t} - e^{-\frac{1}{T}t} \right) + \lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{1}{T}t e^{-\frac{1}{T}t} + e^{-\frac{1}{T}t} \right) \right)}{(-T) \left(\lim_{t \rightarrow \infty} e^{\frac{1}{T}t} - \lim_{t \rightarrow 0} e^{\frac{1}{T}t} \right)} \tag{4} \\ &= \frac{T^2(0+1)}{(-T)(0-1)} = \frac{T^2}{T} = T. \end{aligned}$$

Для двух последовательно соединенных аperiodических звеньев — ячеечная модель

$$\bar{t} = 2t_1 = 2T. \tag{5}$$

Свяжем характеристики функции распределения со средним временем пребывания частиц в аппарате [2]. Интегральная функция времени пребывания — $F(t)$ определяет вероятность того, что время пребывания некоторой частицы окажется меньше τ . Рассмотрим систему в произвольный фиксированный момент времени t_0 относительно которого следует начать счёт времени $t_0 = 0$, Частицы, содержащиеся в системе, вошли в неё до

момента t_0 , за период времени от $t_0 - \Delta t$ до t_0 в систему вошло количество потока, равное $G\Delta t$, где G — объёмная скорость потока (расход). Доля $F(t)$ этого количества имеет время пребывания меньше, чем t , и, таким образом, уже покинула систему к рассматриваемому моменту времени. Отсюда общий вклад в систему к моменту времени $t_0 = 0$, за счёт предыдущего периода от $t - \Delta t$ до t составит объём $(1 - F(t)) G \Delta t$. Полный объём системы V_a в этот момент времени равен сумме всех элементарных вкладов за счёт всей предыстории системы [2]

$$V_a = \int_0^{\infty} (1 - F(t)) G dt = G \int_0^{\infty} (1 - F(t)) dt \quad (6)$$

Интегрирование выражения (6) по частям даёт

$$\frac{V_a}{G} = t(1 - F(t))_0^{\infty} - \int_0^{\infty} t d(1 - F(t));$$

$$\frac{V_a}{G} = \int_0^{\infty} t dF = \int_0^{\infty} t C(t) dt = \bar{t};$$

$$\bar{t} = \frac{V_a}{G}, \quad (7)$$

где V_a — объём аппарата смешения m^3 , G — расход смеси на выходе аппарата, $m^3/ч$.

Таким образом, независимо от вида функции распределения среднее время пребывания потока в аппарате равно отношению объёма материала в смесителе к расходу материала на выходе [2].

Приравнивая выражение (5) и (7) при объёме аппарата $V_a = 4 m^3$ и расходе на выходе $G = 2 m^3/ч$ получим постоянную времени одной ячейки гидродинамической модели $\frac{V_a}{G} = 2T$; $2 = 2T$, откуда $T = 1$ час.

На основании проведённого анализа гидродинамическая модель буферной ёмкости примет вид

$$W_{буф}(p) = \frac{c_2(p)}{c_1(p)} = \frac{1}{(p+1)(p+1)}. \quad (8)$$

Дискретная форма передаточной функции буферной ёмкости (смесителя) при принятом периоде дискретизации имеет вид

$$W_{буф}(z) = \frac{0,094z + 0,066}{z^2 - 1,197z + 0,358}. \quad (9)$$

Построенная гидродинамическая модель смесителя использована при построении многомерной робастной системы управления композитным коэффициентом потерь битумного материала.

Литература:

1. Кафаров, В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1985. — 448с.
2. Кафаров, В. В. Дорохов И. Н. Системный анализ процессов химической технологии. М.: Химия, 1976. — 500с.
3. Фрэнкс, Р. Математическое моделирование в химической технологии. М.: Химия, 1971. — 272с.
4. Левеншпиль, О. Инженерное оформление химических процессов. М.: Химия, 1969. — 624 с.
5. Луценко, В. А., Финякин Л. Н. Аналоговые вычислительные машины в химии и химической технологии. М.: Химия, 1979. — 248 с.

Математическая модель структуры битумного вибродемпфирующего материала

Калужный Алексей Александрович, кандидат технических наук, гл. специалист группы АСТУ службы ИТСиССиКС;

¹Бирюков Владимир Петрович, доктор технических наук, профессор
Сочинский ПМЭС;

¹Балаковский инженерно-технологический институт-филиал НИЯУ МИФИ

Исследование зависимости модуля упругости и коэффициента потерь битумных материалов при механическом воздействии в диапазоне частот от 10 до 10000 Гц и в температурном диапазоне $-5 \div 60^\circ\text{C}$ (рис. 1) показало, что вибродемпфирующие материалы на основе битума Пластбит П с применением в качестве наполнителей

мела, асбеста, слюды также, как и полимеры, проявляют вязкоупругие свойства и, в зависимости от температуры, могут находиться в упруго-хрупком, высокоэластичном и вязкотекучем состоянии. При этом в окрестностях температуры стеклования коэффициент механических потерь проходит через максимум [1,2].

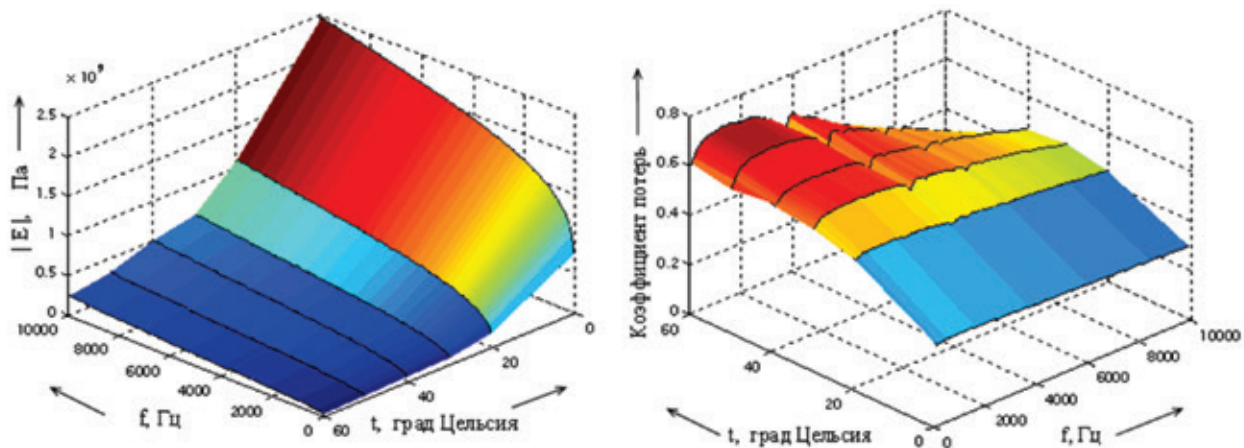


Рис. 1. Температурно-частотная зависимость модуля продольного деформирования и коэффициента потерь Битал — 150

Следовательно, для описания механических, в том числе и диссипативных свойств этих материалов, может применяться линейная теория вязкоупругости, а для исследования битумных вибродемпфирующих смесей могут применяться методы и модели, предназначенные для полимерных материалов.

В рабочем диапазоне температур битумного материала его деформация является суммой упругой и высокоэластической деформаций $\varepsilon = \varepsilon_{упр} + \varepsilon_{es}$. Для описания механических характеристик таких полимеров часто используется модель Александрова и Лазуркина (рис. 2) [2–9].

Т.к. модуль упругости для полимеров на 3–4 порядка выше модуля высокоэластичности, то упругая составляющая может не учитываться и для описания малых деформаций битумной смеси в высокоэластическом состоянии можно использовался один элемент Фойхта, содержащий параллельно включенные пропорциональное и интегрирующее звенья (рис.2б), описываемый математической моделью $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$, $\sigma_1 = E\varepsilon$, $\sigma_2 = \eta^I \frac{d\varepsilon}{dt}$,

$$\eta^I \frac{d\varepsilon}{dt} + E\varepsilon = \sigma,$$

где $\sigma, \sigma_1, \sigma_2, \varepsilon, E, \eta^I$ — соответственно, напряжения, деформация, модуль упругости, вязкость модели Фойхта [2–9].

Отношение комплексной амплитуды напряжения к комплексной амплитуде деформации является импедансом динамической системы [3–10]

$$Z(j\omega) = \frac{\sigma(j\omega)}{\varepsilon(j\omega)} = (E + jE\tau\omega) = E^I + jE^II,$$

где E^I, E^II — соответственно, вещественная составляющая модуля, являющаяся мерой энергии запасаемой и освобождаемой за период деформации, и мнимая составляющая модуля, являющаяся мерой диссипации энергии.

Когда сдвиг угла между напряжением и деформацией становится наибольшим E^II проходит через максимум. При исследовании полимера измеряют эти две независимые величины. Результат измерения выражается в виде отношения амплитуды напряжения к амплитуде деформации, тогда

$$E^* = \sqrt{(E^I)^2 + (E^II)^2} \text{ — модуль продольного деформирования;}$$

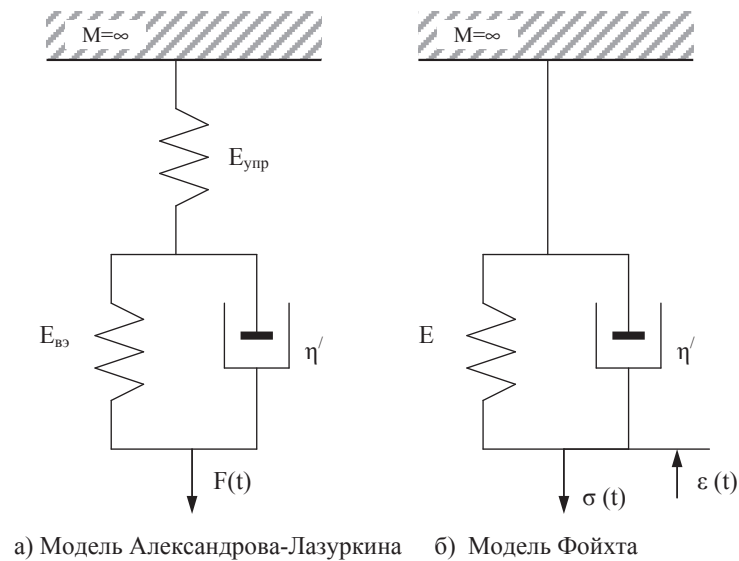
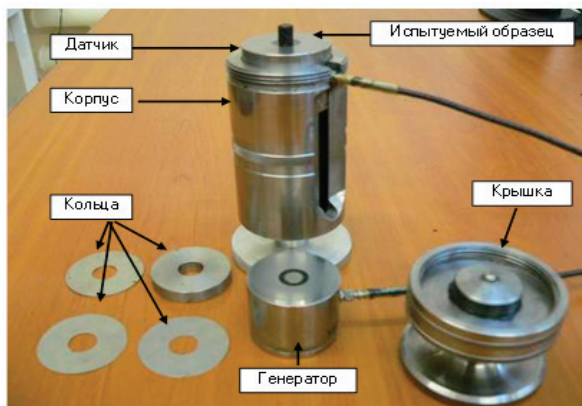


Рис. 2. Механические модели

$$\eta^* = \operatorname{tg}(\delta) = \frac{E'}{E''} \quad \text{— коэффициент механических потерь.}$$

Данные показатели являются характеристиками материала.

Для измерения модуля продольного деформирования и коэффициента механических потерь битумных ВДМ импедансным методом использован прибор УИМ (ФГУП ЦНИИ им. Ак. А. Н. Крылова, г. Санкт-Петербург), показанный на рисунке 49 [11–13].



а) разобранное состояние



б) собранное состояние

Рис. 3. Внешний вид прибора УИМ для измерения упругодиссипативных характеристик материала: а — в разобранном состоянии, б — в собранном состоянии.

Для обеспечения автоматизированного проведения анализа и обработки результатов разработана компьютерная система исследования и обработки характери-

стик битумных вибродемпфирующих материалов — «АСИМ» [14–16].

Литература:

1. Самсонов, А. В. Композиционные вибропоглощающие материалы на основе битумного связующего. Диссертация на соискание уч степени к.т.н. — Саратов, 1998 г. — 181 с.
2. Кобеко, П. П. Аморфные вещества. М.: АНССР, 1952. — 432с.
3. Аскадский, А. А. Лекции по физико-химии полимеров. М.: МГУ, 2001, — 224с.
4. Тобольский, А. А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964. — 324с.

5. Бартнев, Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. — 288с.
6. Бартнев, Г. М., Зеленева Ю. В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976. — 288с.
7. Релаксационные явления в полимерах/ Под. ред. Бартнев Г. М. и Зеленева Ю. В. Л. Химия. 1972. — 374с.
8. Бартнев, Г. М., Бартнева А. Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Хими., 1992. — 384с.
9. Аскадский, А. А., Кондращенко В. И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. — 544с.
10. Скучик, Е. Основы акустики. М.: Изинлит, 1958, — 380с.
11. Устройство для измерения комплексного модуля упругости и коэффициента потерь полимерных вибропоглощающих материалов (УИМ). Формляр. ФГУП «ЦНИИ» им. Акад. А. Н. Крылова. СПб, 2008. — 10с.
12. Устройство для измерения комплексного модуля упругости и коэффициента потерь полимерных вибропоглощающих материалов (УИМ). Методика использования прибора УИМ. ФГУП «ЦНИИ» им. Акад. А. Н. Крылова. СПб, 2008. — 42с.
13. Измерение комплексных модулей упругости и коэффициентов потерь полимерных вибропоглощающих материалов в широком диапазоне частот/ В. И. Попков., В. В. Безъязычный / Техническая акустика. — 1999. т. V. выпуск 1–2. — с 42–47.
14. Калюжный, А. А. Определение характеристик вибродемпфирующих материалов / А. А. Калюжный, В. П. Бирюков // Проблемы прочности и надёжности строительных и машиностроительных конструкций / СГТУ. — Саратов, 2005. — с. 213–221.
15. Калюжный, А. А. Автоматизированная система исследования упругодиссипативных характеристик методом динамического механического анализа // Автоматизация и управление в машино- и приборостроении: сб. науч. тр./ СГТУ. — Саратов, 2007. — с. 89–94.
16. Калюжный, А. А. Автоматизированная система исследования модуля полимерных материалов методов динамического механического анализа / А. А. Калюжный, С. В. Мурин, В. П. Бирюков // Четвёртый Саратовский салон изобретений, инноваций и инвестиций: В 3 ч. — 2009 — Ч. 1 — С. 23.

Термическое нанесение алюминия на фторлон-4

Маслов Андрей Андреевич, студент;

Пичхидзе Сергей Яковлевич, доктор технических наук, старший научный сотрудник, профессор
Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.

Термическое нанесение является одной из современных технологий нанесения покрытий. Основные преимущества нанесения термическим способом — нанесение покрытия из медно-никелевых пленок толщиной от сотых долей мкм до десятков мкм, с высокой адгезией к подложке, без газовой среды [1].

Высокий вакуум в рабочем объеме создавался пароструйным диффузионным насосом. Механический вакуумный насос роторного типа обеспечивал предварительный вакуум на выходе диффузионного насоса, и создавал предварительный вакуум в рабочей камере. Процесс достижения высокого вакуума $3 \div 5 \times 10^{-4}$ Па автоматизирован. Согласно алгоритму, срабатывали исполнительные механизмы установки, создание вакуума в рабочем объеме контролировалось посредством датчиков [2, 3].

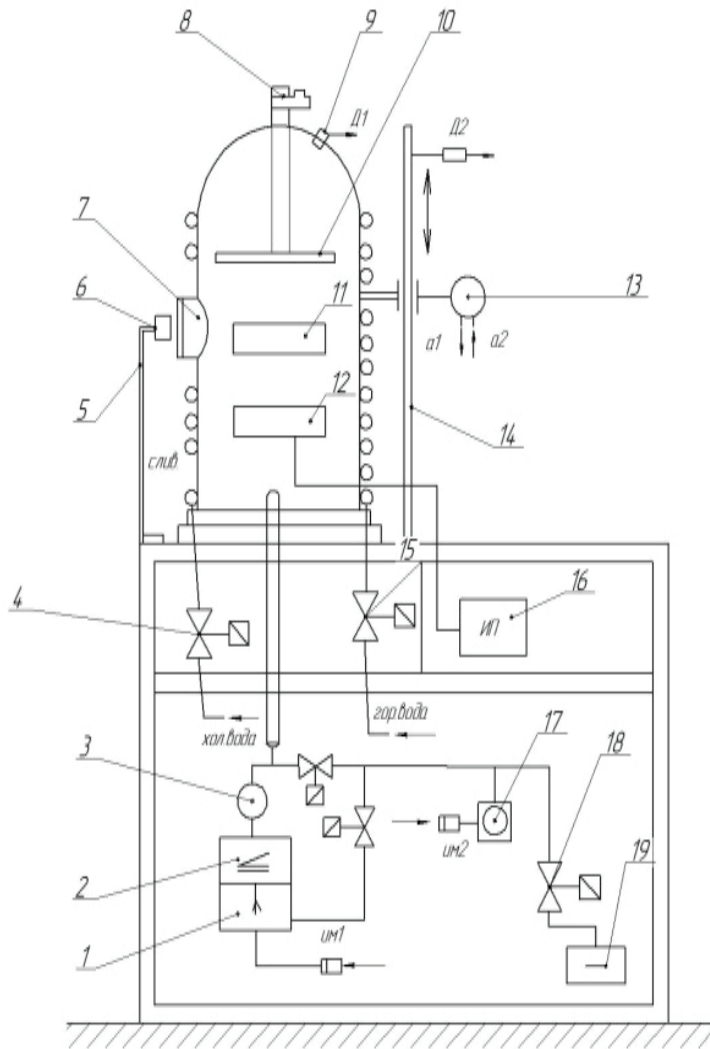
Механизм термического нанесения пленкообразующего металла обладает рядом особенностей. Молибденовый тигель с распыляемым материалом 11, является анодом и нагревается ускоренными электронами, эмитируемыми катодом 12. Разность потенциалов 2,5 кВ создавалась источником питания 16. Скорость напыления 10–30 нм/с.

Такая схема нагрева обладает преимуществами перед обычным резистивным нагревом. Существует возможность увеличения массы распыляемого материала. Плавность нагрева исключает разбрызгивание расплавленного металла с поверхности тигля. Положительной особенностью в сравнении с магнетронными распылительными системами является высокий процент использования напыляемого металла, отсутствие дорогостоящего высокочистого плазмообразующего газа, простота конструкции.

В механической части камеры для термического напыления предлагается доработка конструкции оснастки для крепления материалов с низкой температурой плавления. На рис. 2 приведен сборочный чертеж разработанной конструкции оснастки. Данная конструкция оснастки позволяет наносить медно-никелевые пленки методом термического нанесения без повреждения материала основы, рис. 3. Оснастка имеет канал охлаждения для циркуляции воды, понижения температуры материала основы в процессе напыления и уменьшения температурного воздействия процесса. На рис. 3 приведены фотографии материала с нанесенными медью и алюминием.

Следует отметить, что термическое нанесение пленок в виде паров металлов, конденсирующихся на подложке, косвенно повышает химическую активность металла и способствует взаимодействию практически с любым материалом основы, даже с инертными фторполимерами.

Это позволяет наносить алюминий на фторполимеры с целью активации поверхности для последующей сополимеризации с другими полимерами в интересах повышения адгезии.



Позиция	Наименование
1	насос паромасляный
2	затвор
3	азотная ловушка
4	холодная вода
5	кранштейн
6	пирометр
7	окно
8	привод карусели
9	датчик вакуумный
10	карусель
11	анод
12	катод
13	исполнительный механизм
14	штанга
15	горячая вода
16	источник питания
17	механический насос
18	нагреватель
19	фильтр силикагелевый
им1	управление насосом
им2	управление насосом

Рис. 1. Общая схема установки термического нанесения металлов

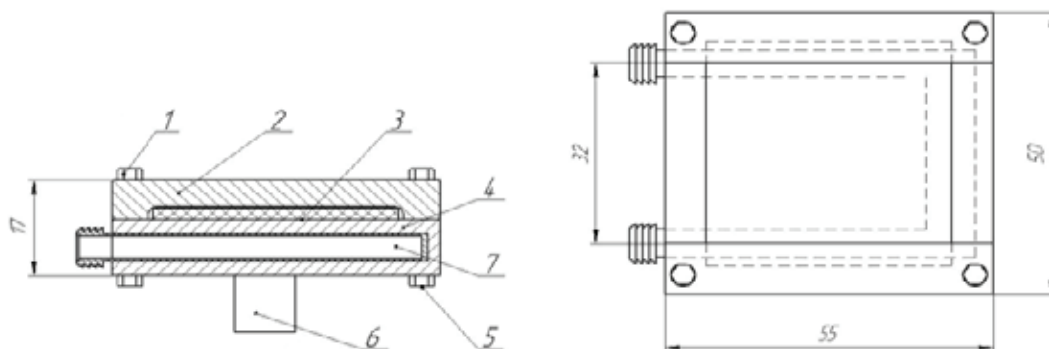


Рис. 2. Конструкция оснастки: 1 — прижимной болт, 2 — прижимное основание, 3 — кассета, 4 — нижнее основание, 5 — гайка, 6 — вал для крепления, 7 — водяной канал



Фторлон-4 + Cu (без охлаждения)

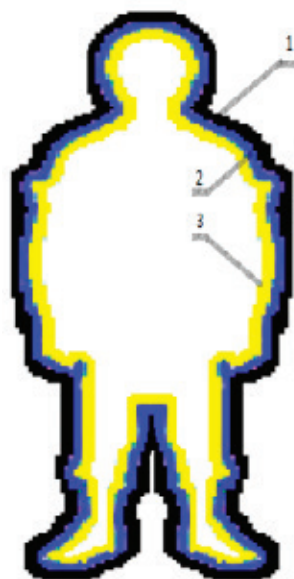


Фторлон-4 + Al (с охлаждением)

Рис. 3. Поверхность материала основы после термического нанесения

Близкую технологию можно использовать для получения токопроводящих покрытых медью или алюминием нитей, из которых ткать полотно для защитных настенных экранов, штор и жалюзи в интересах исключения проникновения радиочастотного сигнала из защищаемого помещения, защиты внутренней проводки ЛВС и шин питания, защитной одежды (так называемой одежды ESD), снижения помех от радарных установок, изготовления боксов по измерению частотных характеристик РЭА. Защитные свойства ткани дают удовлетворительные результаты на частотах от 100 кГц до 10 ГГц. Для большего подавления помех применялось нанесение позолоты, приводящее к увеличению коэффициента подавления еще на 15–20 дБ в рабочем диапазоне частот. Токопроводящая ткань на основе Ф-42 соответствует требованиям по пожаробезопасности международного стандарта. Материал

не только не поддерживает горение, но и препятствует его распространению. Металлизированная ткань — создает клетку Фарадея, ослабляющую интенсивность ЭМИ. На основе такой ткани можно разработать ряд высокоэффективных моделей индивидуальных экранирующих комплектов, представляющих новое поколение средств индивидуальной защиты от электромагнитных полей. Каждый из элементов комплекта — обувь, перчатки и одежда изготовлены с применением электропроводящих материалов и гальванически соединены между собой. Таким образом, вокруг человека создается замкнутое экранированное пространство, так называемая «клетка Фарадея», эффективно ослабляющая интенсивность электромагнитного поля. Благодаря особой трехслойной конструкции, комплекты надежны и обладают высокими защитными свойствами: 1) внешний слой одежды выполнен из ткани



где: 1 — внешний слой, 2 — средний металлизированный экранирующий слой,
3 — внутренний слой

Рис.4. Экранирующая одежда от ЭМИ

общего назначения, помимо обычных защитных функций, например, масло- или водоотталкивающей он также защищает экранирующую ткань от внешних агрессивных факторов, например, при сухой чистке (вода, кислоты, щелочи). Внешний слой может быть выполнен из материала стойкого к воздействию электрической дуги с постоянными защитными свойствами, например, Nomex®.

2) средний слой состоит из экранирующей ткани фторлон-4 на основе Ф-42 + металл (медь, алюминий и др.). Отличительная особенность этой технологии — нанесение электропроводящих слоев на каждую нить. Поэтому ткань отличается не только превосходными экранирующими свойствами, но и хорошими гигиеническими качествами.

3) внутренний слой изготовлен из хлопчатобумажного материала, так же как и внешний слой, помимо

своих обычных функций, он защищает экранирующую ткань от воздействия потоотделения человека. Комплекты зимнего исполнения дополнены съемным слоем утеплителя (войлок) и могут применяться в осенне-весенний период.

Экранирующие ботинки выполнены трехслойными. Подошва изготовлена по особой технологии с применением комбинированной маслобензостойкой резины, обладающей высокой электрической проводимостью.

Выводы: 1) приведена усовершенствованная конструкция блока термического нанесения медных и алюминиевых пленок на поверхность ткани фторлон-4, 2) разработана экранирующая одежда от ЭМИ, включающая средний промежуточный металлизированный слой на основе фторлона-4 и меди или алюминия.

Литература:

1. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. Книга 6. Учеб. изд. Минайчев В. Е. Нанесение пленок в вакууме. М.: Высшая школа, 1989. — с. 108.
2. Колибабчук Д. В. С., Скрипаченко К. К., Шумилин А. И., Таганова В. А., Пичхидзе С. Я. Блок термического нанесения металлов на фторполимеры. 4-я междунардн. научн. конф. для молодых ученых, студентов и школьников. Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы. Саратов: СГТУ. 2015. — 3с.
3. Еленкова, Т. В., Шумилин А. И., Таганова В. А., Пичхидзе С. Я. Усовершенствование установки термического нанесения металлов. Тольятти: ТГУ, 2015. — 3с.

Расчет в EXCEL раскроя препрегов в производстве композитных трубчатых изделий

Мостовой Владимир Дмитриевич, инженер-конструктор
ООО «БАЛАКОВО КАРБОН ПРОДАКШН»

Машиностроение предъявляет все более жесткие требования к конструкционным материалам, особенно это касается оборонной и высокотехнологичных отраслей промышленности. В связи с данной тенденцией всё большее применение получают композиционные пластики, номенклатура и методы производства которых расширяются с каждым годом.

Ставший традиционным метод намотки препрегов на дорны с последующей полимеризацией в высокотемпературных печах при производстве трубчатых изделий (рис. 1.) включает операцию раскроя волокна, которая непосредственно влияет на толщину стенок, а, соответственно, на геометрические размеры и механические характеристики.

Толщина препрегов как правило варьируется в пределах от 0,063 до 0,4 мм, а толщина стенки готового изделия от 0,9 мм до 5мм и более. При этом в зависимости от условий эксплуатации подбираются различные сочетания наматываемых препрегов, которые могут быть ориентированы продольно, радиально или под некоторым углом. Изменение толщины монослоя препрега ведет к необходимости пересчета раскроя. В условиях производства про-

дукции широкой номенклатуры необходимо расчет автоматизировать с решением задачи подбора оптимального соотношения слоев препрега.

С целью минимизации времени расчёта в таблицах EXCEL была разработана программа автоматизированного подбора оптимального соотношения слоёв, количества оборотов и длин препрегов. Задача решается методом нелинейного программирования с помощью функции «Поиск решений»

Исходными данными являются внутренний и наружный диаметры трубок, толщины монослоев материалов, применяемых при намотке. В качестве выходных переменных выступает количество слоёв каждого материала, заданное в бинарном виде на каждый оборот, то есть 1 — оборот выполняется, 0 — оборота нет. Программа производит расчёт длины ленты на каждый оборот с корректировкой на количество уже намотанных слоёв препрега по формуле $L_i = \pi * d_{(i-1)}$, где $d_{(i-1)}$ — диаметр, полученный после намотки предыдущего оборота. Итоговая длина рассчитывается как сумма длин по каждому обороту.

Целевой функцией является квадрат разности значения необходимой толщины стенки и рассчитанной, ис-

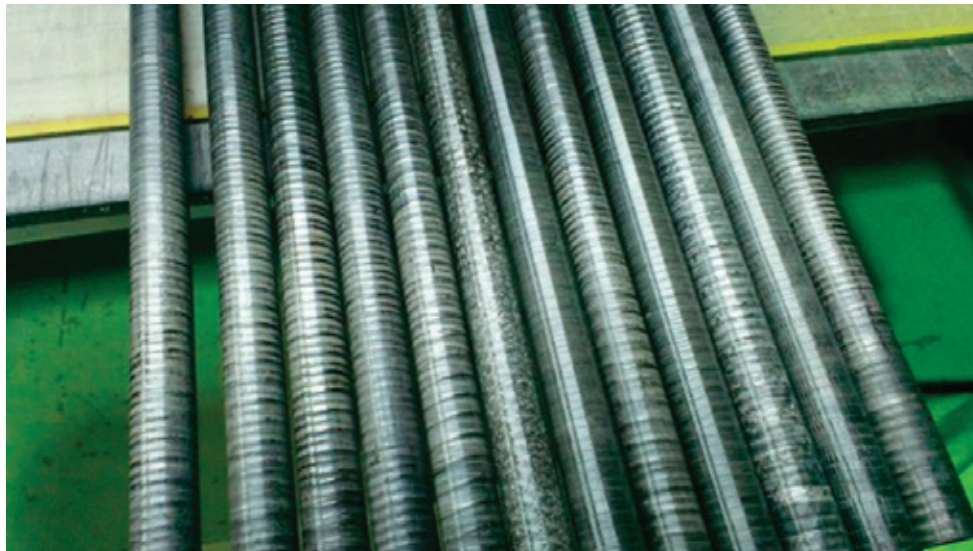


Рис. 1. Углепластиковые трубы

Методика расчета раскроев - Microsoft Excel

№	Материал	Толщина материала	Плоск резания по количеству слоёв выделен от куска
1	ПУ-110.1.А ГОСТ 28006-88	0,17	
2	ПУ-110.2.А ГОСТ 28006-88	0,19	Сложная функция
3	ПУ-110.110.А ГОСТ 28006-88	0,067	

Большой диаметр конусной трубки				Маленький диаметр конусной трубки				
№ Слоя	Наличие оборота материала № I	Наличие оборота материала № II	Наличие оборота материала № III	Внутренний диаметр изделия	Шаг прореза на данный оборот	Суммарная длина прореза	Толщина стенки	
1	0	0	0	30	0,0	0,0	0,0	
2	0	0	0	30	0,0	0,0	0,00	
3	0	0	0	30	0,0	0,0	0,00	
4	0	0	0	30	0,0	0,0	0,00	
5	0	0	0	30	0,0	0,0	0,00	
6	0	1	0	30,38	94,2	94,2	25,38	
7	0	1	0	30,76	95,4	189,6	25,76	
8	0	1	0	31,14	96,6	284,2	26,14	
9	0	1	0	31,52	97,8	378,8	26,52	
10	0	1	0	31,9	99,0	473,4	26,9	
11	0	0	1	32,024	100,7	783,1	27,024	
12	0	0	1	32,148	100,6	883,7	27,148	
13	0	0	1	32,272	100,9	984,6	27,272	
14	0	0	0	32,272	0,0	784,6	0,0	
Итого:				Итоговая толщина стенки				1,138000

Итоговая толщина стенки	Длина материала
1,138000	0,0
1,138000	401,4
1,138000	714,6

Рис. 2. Листинг программы

ходя из расчетного количества слоёв. Важным моментом является задание правильных ограничений в меню параметров функции «Поиск решений». Алгоритм расчёта является достаточно простым, однако при большом количестве расчетов позволяет уменьшить трудозатраты и разброс готовых изделий по геометрическим размерам и механическим характеристикам.

Программа полностью не исключает работу инженера-конструктора. После подбора оптимальной схемы намотки необходимо определить ориентацию и рассчитать упрочняющие косынка и клинья в местах конструкторских баз, которые в дальнейшем подвергаются шлифовке для обеспечения сборки изделий.

Поэтому актуальна задача расширения возможностей программы путем создания алгоритмов для отдельных изделий с дальнейшим созданием общего алгоритма в профессиональной среде программирования. Данная работа будет осуществляться по мере накопления опыта производства трубчатых изделий из композиционных пластиков.

В работе предложена методика и программа в электронных таблицах Excel для расчета раскроев преформ как для цилиндрических, так и для конических трубок из композиционных пластмасс. Работа используется непосредственно в производстве и может служить для решения подобных задач в других отраслях промышленности.

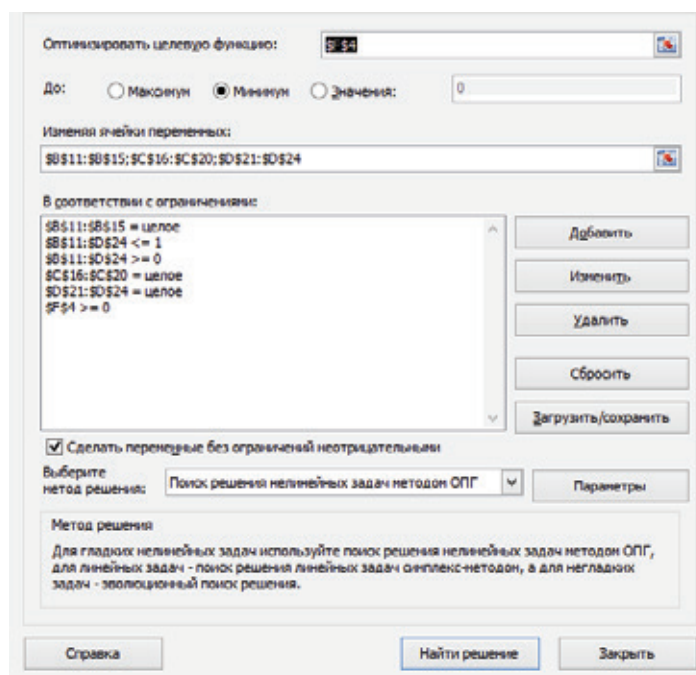


Рис. 3. Меню параметров функции «Поиск решений»

Литература:

1. Варшавский, В. Я. Углеродные волокна, изд. 2-е. — М. 2007. — 500 с.
2. Кудрявцев, Г. И. Армирующие химические волокна для композиционных материалов./ Г. И. Кудрявцев, В. Я. Варшавский, А. М. Щетинини, М. Е. Казаков./ Под. ред. Акад. Г. И. Кудрявцева. М.: Химия, 1992. — 236 с.
3. Гончаров, А. Ю. Excel 7.0 в примерах. М.: Питер. 1996. — 256 с.

Анализ проблемы стабилизации содержания альфа целлюлозы в вискозе при производстве вискозных волокон

Мурин Сергей Валерьевич, кандидат технических наук, доцент;
 Бирюков Владимир Петрович, доктор технических наук, профессор
 Балаковский инженерно-технологический институт-филиал НИЯУ МИФИ

Производство химических волокон состоит из двух основных стадий — химический цех, в котором производят прядильный раствор (вискозу) и цех формования, где путем высаживания из прядильного раствора альфа целлюлозы, придания ей требуемой формы, отделки и сушки получают готовую продукцию.

Содержание альфа целлюлозы в вискозе является одним из важнейших параметров процесса получения вискозных материалов, в большой степени определяющий качественные показатели и эффективность производства продукции. Колебания содержания альфа в вискозе приводят к нарушениям процесса формования, изменению текса и титра выпускаемых нитей и пленок, соотношения концентрации альфа к концентрации щелочи, что снижает экономическую эффективность производства [1]. Кроме того, колебания содержания альфа в вискозе приводят

к изменению вязкости вискозы и, соответственно, к изменению процесса формования, структуры нити, ее механических характеристик.

Основными факторами, влияющими на состав получаемой вискозы, являются нестабильность содержания альфа целлюлозы в исходной целлюлозе и нестабильность процессов на технологических переходах. Нарушения подачи листов целлюлозы в мерсеризатор, особенно в конце срабатывания очередной кипы целлюлозы, задержки в дозировании листов или падения части кипы в мерсеризатор при переходе на новую кипу, нестабильность процесса отжима щелочной целлюлозы на выходе процесса мерсеризации, изменение температурного режима деструкции, отклонения объемов дозровок растворительной щелочи и умягченной воды в процессе растворения от заданных значений приводят к колебаниям состава вискозы.

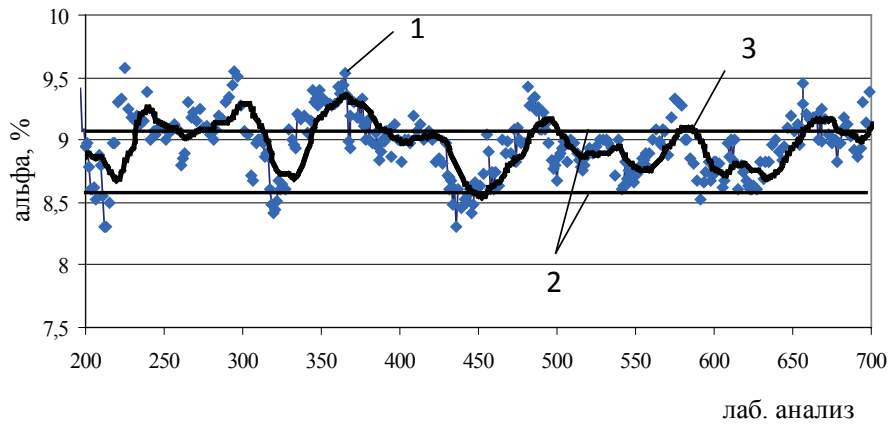


Рис. 1. Временной ряд содержания альфа целлюлозы в вискозе

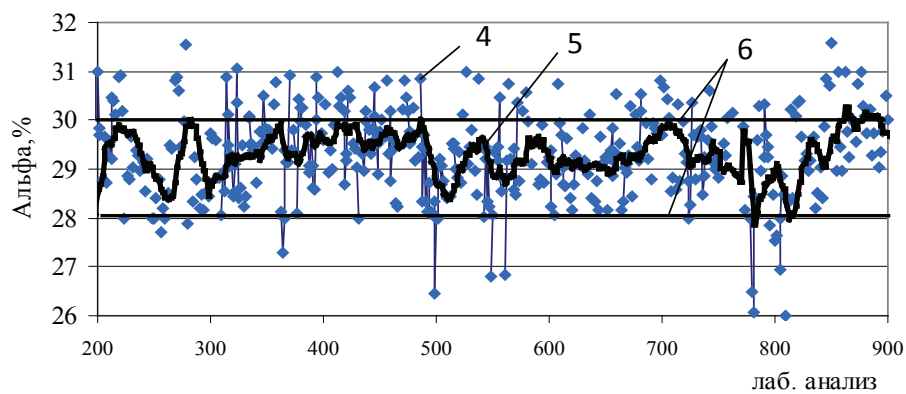


Рис. 2. Временной ряд содержания альфа целлюлозы в щелочной целлюлозе

Все это, несмотря на существующие системы управления технологическим процессом вискозного производства, приводит к большим колебаниям содержания альфа целлюлозы на выходе процесса растворения и на стадии формования выпускаемой продукции, что подтверждается приведенным на рис. 1 экспериментальным временным рядом содержания альфа целлюлозы из смесителей. На графике видно наличие большого разброса содержания альфа в вискозе (линия 1), большого количества выбросов содержания альфа за пределы регламентных значений (показанных линиями 2), а также наличие низкочастотной составляющей (показанной линией 3).

Самым распространенным способом управления составом вискозы является стабилизация содержания альфа целлюлозы в щелочной целлюлозе и выдерживания постоянных дозровок сероуглерода, щелочи и умягченной воды в процессе ксантогенирования. Для этого применяют целый комплекс систем автоматизации процесса мерсеризации [2]. Недостатком такого способа является низкая точность стабилизации состава вискозы. Практический опыт работы показывает невозможность добиться стабильности содержания альфа в щелочной целлюлозе выше чем $\pm 1\%$. Часто ошибки управления содержанием альфа в щелочной целлюлозе значительно выше, что подтверждается экспериментальными данными (линия 4), представленными на рис. 2, где разброс достигает $\pm 2\%$. На рис. 2 линией

5 показано наличие низкочастотной составляющей во временном ряду содержания альфа целлюлозы в щелочной целлюлозе, а линиями 6 показаны регламентные значения содержания альфа целлюлозы в щелочной целлюлозе. При таком разбросе содержания альфа целлюлозы в щелочной целлюлозе расчетные значения колебаний альфа в вискозе достигают, соответственно, ± 0.3 и $\pm 0.6\%$, что значительно превышает допустимые технологическими регламентами производств допуски $\pm 0.2\%$.

Существует способ стабилизации содержания альфа в вискозе путем расчета объемов сероуглерода, растворительной щелочи и умягченной воды, дозируемых в процессе ксантогенирования, при известном содержании альфа целлюлозы в щелочной целлюлозе [3]. Недостатком способа является низкая точность выдерживания альфа целлюлозы в вискозе, вследствие нестабильности состава щелочной целлюлозы и невозможности точного определения содержания альфа целлюлозы в партии щелочной целлюлозы. Ввиду отсутствия автоматизированных средств контроля, определение альфа целлюлозы производится лабораторным путем и, вследствие большой продолжительности лабораторного анализа, результаты анализа можно использовать только для корректировки второй или даже третьей и последующих партий, в которых состав щелочной целлюлозы уже изменился. Кроме того, также вследствие большой нестабильности состава

щелочной целлюлозы (рис. 2.), для оценки среднего значения содержания альфа целлюлозы в партии необходимо сделать большое количество анализов или сделать большое количество отборов, тщательно перемешать и отобрать 2 грамма на лабораторный анализ, в котором бы присутствовали элементы от всех областей щелочной целлюлозы данной партии с различными составами, что практически невозможно. Поэтому лабораторный анализ не отображает действительного среднего значения содержания альфа целлюлозы в данной партии.

Также существует способ управления составом вискозы путем расчета объемов дозировок сероуглерода, растворительной щелочи и умягченной воды по формулам, полученным путем решения уравнений материального баланса, на основании отфильтрованных результатов лабораторных анализов содержания альфа целлюлозы в каждой десятой партии щелочной целлюлозы и заданных значений содержания альфа целлюлозы и щелочи в вискозе с корректировкой полученных объемов дозировок по отклонениям отфильтрованных значений содержания альфа целлюлозы и щелочи в вискозе от заданных значений [4].

Недостатком способа является низкая точность управления содержанием альфа в вискозе, вследствие существенной погрешности выборочного метода контроля содержания альфа целлюлозы и щелочи в щелочной целлюлозе, несоответствия частоты контроля состава непрерывного входного потока щелочной целлюлозы (контроль состава щелочной целлюлозы осуществляется лишь

для каждой десятой партии вискозы) частоте приготовления партии на периодических стадиях ксантогенирования и растворения. Канал управления по обратной связи путем корректировки объемов дозировок по отклонениям отфильтрованных значений содержания альфа целлюлозы и щелочи в вискозе от заданных значений также не обеспечивает требуемой точности управления, вследствие наличия большого транспортного запаздывания в технологической цепочке по управляющему воздействию и относительно высокочастотного спектра колебания содержания альфа целлюлозы в вискозе. На рис. 3 представлены результаты моделирования данной системы управления с обратной связью по содержанию альфа в вискозе. Сравнительный анализ графиков содержания альфа целлюлозы в вискозе при разомкнутой (линия 7) и замкнутой (линия 8) системе показывает незначительное уменьшение дисперсии низкочастотной составляющей содержания альфа целлюлозы в вискозе и увеличение дисперсий средне- и высокочастотных составляющих, что подтверждает неэффективность канала обратной связи. Это является результатом наличия высокочастотного спектра колебания содержания альфа целлюлозы в вискозе относительно динамических характеристик канала управления по обратной связи. При этом возмущающее воздействие (колебания содержания альфа целлюлозы в вискозе по всем возможным неконтролируемым факторам) по своему спектральному составу попадает в зону неэффективной работы канала управления по обратной связи [5].

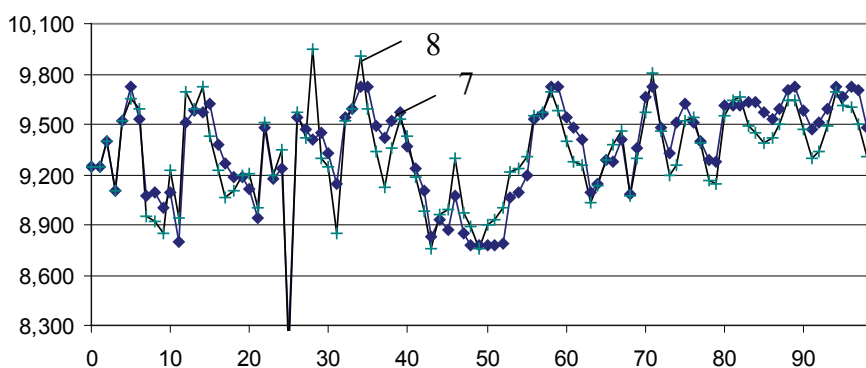


Рис. 3. Анализ эффективности управления по обратной связи

Проведенный анализ показывает, что:

1. экспериментальные временные ряды содержания альфа целлюлозы в вискозе и в щелочной целлюлозе превышают регламентные значения;

2. существующие способы управления содержанием альфа целлюлозы в вискозе недостаточно эффективны;

3. необходим поиск новых способов управления содержанием альфа целлюлозы в вискозе.

Литература:

1. Роговин, З. А. Основы химии и технологии химических волокон. Т. I. — М.: Химия, 1974. — 520 с.
2. Грищенко, А. З. Автоматическое управление в производстве химических волокон. М., Химия, 1975. — 296с.
3. А. Н. Рязов, В. А. Груздев, Ю. А. Костров. Технология производства химических волокон. М., Химия 1974. — 512с.
4. Стабилизация вискозы в производстве искусственных волокон. // Т. Г. Сурис, А. М. Зябликов, Т. Д. Олейник. — ХВ 1986. — № 5, с. 14–43.
5. Вестник Саратовского государственного технического университета. // Бирюков В. П. — 2005. — № 3, С.116–126.

Способ управления содержанием альфа целлюлозы в вискозе

Мурин Сергей Валерьевич, кандидат технических наук, доцент;
Бирюков Владимир Петрович, доктор технических наук, профессор
Балаковский инженерно-технологический институт-филиал НИЯУ МИФИ

Большинство известных способов управления составом вискозы реализуют прямые каналы компенсации возмущающих воздействий и основаны на статических уравнениях материального баланса процессов ксантогенирования и растворения [1–4]. При этом по результатам лабораторного анализа состава щелочной целлюлозы, поступающей на ксантогенирование, производится расчет дозровок сероуглерода, растворительной щелочи и воды из условия получения заданного содержания альфа-целлюлозы и щелочи в вискозе.

Но использование данных методов часто в производственных условиях не дает ожидаемого результата [5,6]. Подтверждением данного положения являются результаты построения и анализа линейного регрессионного уравнения зависимости содержания альфа-целлюлозы в вискозе от содержания альфа-целлюлозы в щелочной целлюлозе при постоянных дозировках на ксантогенировании:

$$\alpha_e = 5,5 + 0,1 \cdot \alpha_{щц}$$

Малое значение коэффициента множественной корреляции $R^2 = 0.24$ и большое значение остаточной стандартной ошибки $s_{ост} = 0.12\%$ говорит о том, что прямое использование уравнений материального баланса на ксантогенировании на основании имеющихся на производстве данных по содержанию альфа-целлюлозы в щелочной целлюлозе и вискозе невозможно.

Это связано, прежде всего, с большой ошибкой оценки содержания альфа-целлюлозы в щелочной целлюлозе ввиду ее неоднородности. Имеются методики отбора образцов из всего объема партии щелочной целлюлозы с дальнейшим их перемешиванием. Но и это не решает проблемы, ввиду малого объема щелочной целлюлозы, используемого для анализа.

Решением может быть разработка метода оценки усредненного содержания альфа-целлюлозы во всей партии щелочной целлюлозы. Он основан на изменении плотности щелочной целлюлозы при изменении в ней содержания альфа-целлюлозы.

В щелочной целлюлозе, поступающей в бункер весы содержится 30% альфа-целлюлозы, 17,5% щелочи, остальное — умягченная вода (номинальные значения концентрации). Щелочь и вода образуют раствор щелочи (отжимную щелочь), которым пропитана альфа-целлюлоза. Плотность единицы объема щелочной целлюлозы зависит от количества оставшейся в ней после отжима отжимной щелочи. Следовательно, при увеличении содержания альфа-целлюлозы в щелочной целлюлозе объем щелочной целлюлозы при постоянной ее массе 2600 кг в бункер весах увеличивается.

Увеличивается и продолжительность набора и срабатывания партии щелочной целлюлозы на бункер весах. Продолжительность набора партии кроме содержания в ней альфа-целлюлозы зависит еще от производительности мерсе-

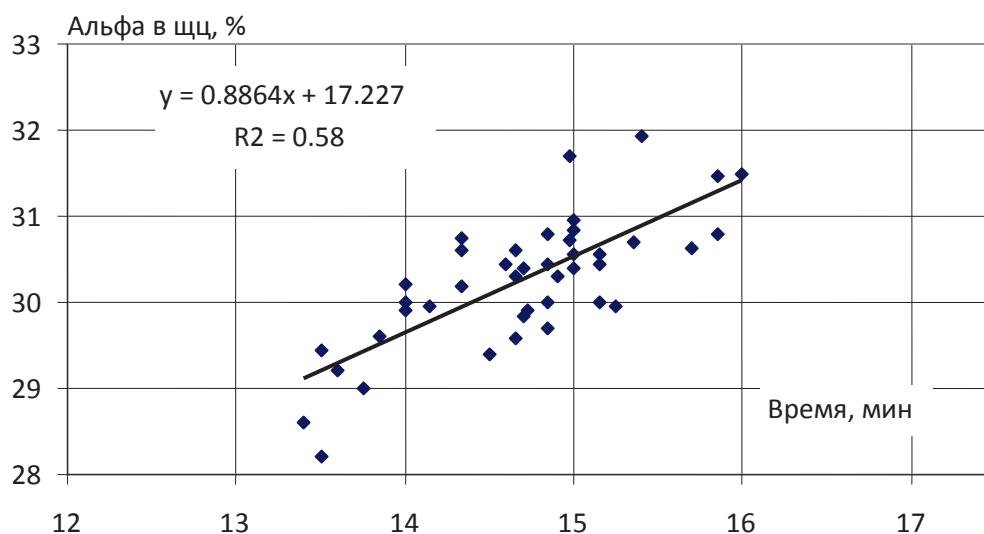


Рис. 1. Зависимость времени выгрузки партии щелочной целлюлозы из бункер-весов от содержания альфа в щелочной целлюлозе

ризации, а продолжительность срабатывания щелочной целлюлозы из бункер весов при постоянной высоте слоя щелочной целлюлозы зависит в основном от содержания в ней альфа-целлюлозы.

Регрессионный анализ зависимости содержания альфа-целлюлозы в щелочной целлюлозе от времени выгрузки (рис. 1) показал возможность косвенной оценки содержания альфа-целлюлозы в щелочной целлюлозе по продолжительности выгрузки партии щелочной целлюлозы из бункер весов. Ошибка прогноза состава щелочной целлюлозы по времени выгрузки составляет $2s_{ocm} = 0,52\%$, что существенно меньше погрешности оценки содержания альфа-целлюлозы лабораторным путем и в пересчете на содержание вязкости составляет $\pm 0,17\%$.

На функциональной схеме системы (рис. 2), реализующей способ управления содержанием альфа целлюлозы в вязкости, представлены бункер весы 1 для накопления заданной массы одной партии щелочной целлюлозы, пластинчатый транспортер 2 для выгрузки партии щелочной целлюлозы, ксантогенатор 3, в котором путем обработки щелочной целлюлозы сероуглеродом получают ксантогенат целлюлозы и проводят первую стадию растворения, растворитель 4, в котором путем добавления растворительной щелочи, умягченной воды и перемешивания полученной массы получают вязкозу, датчик 5 продолжительности времени выгрузки щелочной целлюлозы из бункер весов в ксантогенатор, вычислительное устройство 6 для определения оценки содержания альфа целлюлозы в щелочной целлюлозе $\hat{\alpha}_{щц}$ загружаемой партии, алгоритм работы которого корректируется по отклонению содержания альфа целлюлозы в вязкозе α_v от заданного значения $\alpha_{зад}$, вычислительное устройство 7, обеспечивающее расчет объемов дозировок сероуглерода, растворительной щелочи и умягченной воды по оценке содержания альфа целлюлозы в щелочной целлюлозе.

На рисунке 3 представлена структурная схема системы управления, реализующей предлагаемый способ управления содержанием альфа целлюлозы в вязкозе. На схеме представлены: объект управления 8 содержанием альфа

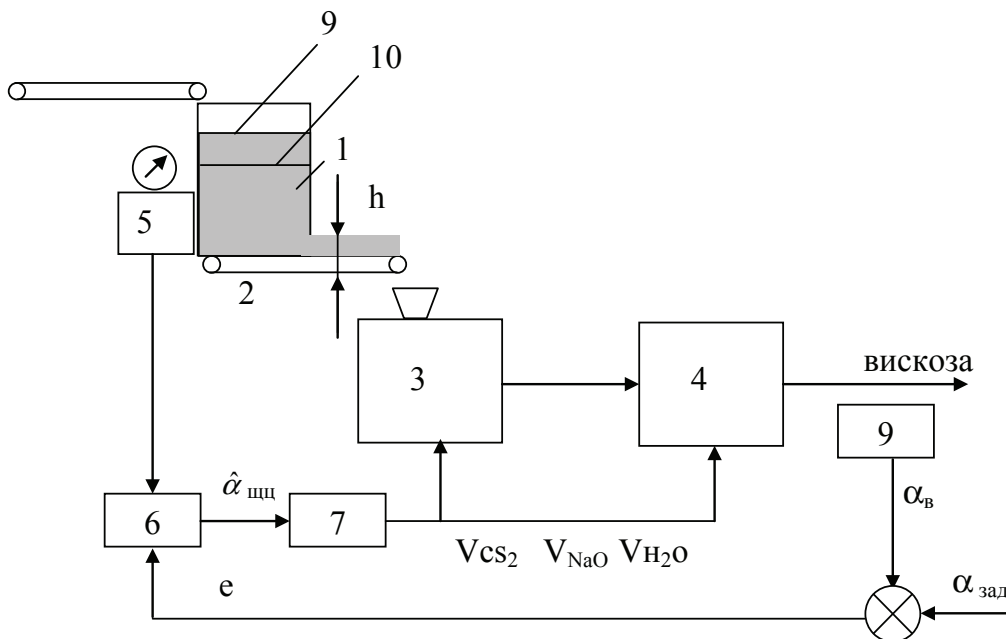


Рис. 2. Функциональная схема системы, реализующей предлагаемый способ управления

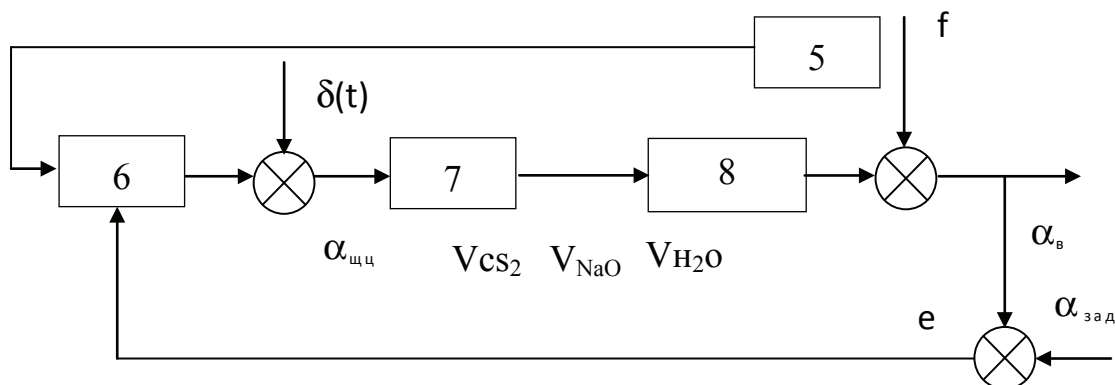


Рис. 3. Структурная схема системы, реализующей предлагаемый способ управления

целлюлозы в вискозе, на который действует комплекс неконтролируемых возмущающих воздействий f , доминирующим из которых является изменение содержания альфа целлюлозы в загружаемой щелочной целлюлозе $\alpha_{щц}$, датчик 5 продолжительности выгрузки партии щелочной целлюлозы из бункер весов в ксантогенатор, вычислительное устройство 6 определения оценки содержания альфа целлюлозы в щелочной целлюлозе $\hat{\alpha}_{щц}$, алгоритм работы которого корректируется по отклонению содержания альфа целлюлозы в вискозе α_g от заданного значения $\alpha_{зад}$, вычислительное устройство 7, обеспечивающее расчет объемов дозировок сероуглерода, растворительной щелочи и умягченной воды по оценке содержания альфа целлюлозы в щелочной целлюлозе.

Система работает следующим образом. Датчик 5 определяет продолжительность выгрузки партии щелочной целлюлозы из бункер весов в ксантогенатор, вычислительное устройство 6 по уравнению $\hat{\alpha}_{щц} = b_0 + b_1 \cdot \tau_{выгр}$, определяет оценку содержания альфа целлюлозы в щелочной целлюлозе $\hat{\alpha}_{щц}$ загружаемой партии, управляющее устройство прямого канала управления 7 по оценке содержания альфа целлюлозы в щелочной целлюлозе $\hat{\alpha}_{щц}$ рассчитывает объемы дозировок сероуглерода, растворительной щелочи и умягченной воды V_{CS_2} , V_{NaOH} , V_{H_2O} для партии щелочной целлюлозы, загруженной в ксантогенатор.

Например, при содержании альфа целлюлозы в щелочной целлюлозе 29,5% и необходимости получить содержание альфа целлюлозы в вискозе 8,6% (по техническому регламенту) расчет дозировок будет следующим:

$$V_{CS_2} = \frac{m_{\alpha_{щц}} \cdot C_{CS_2 \text{ в виск}}}{100} \rho_{CS_2} = \frac{767 \cdot 35}{100} * 1,29 = 348 \text{ л}$$

$$V_{NaOH} = \frac{\left(\frac{m_g \cdot C_{NaOH \text{ в виск}}}{100} - m_{NaOH \text{ в щц}} \right) * 1000}{C_{рщ}} \rho_{NaOH} = \frac{8900 * 6,3}{60} - 455 * 1,22 = 2149 \text{ л}$$

$$V_{H_2O} = (m_g - m_{щц} - m_{CS_2} - m_{NaOH}) \cdot \rho_{H_2O} = (8900 - 2600 - 268,45 - 516) * 1 = 5515 \text{ л}$$

где: $m_{\alpha_{щц}}$ — масса альфа целлюлозы в щелочной целлюлозе (767 кг при концентрации альфа целлюлозы 29,5%);

ρ_{CS_2} — плотность сероуглерода (1,29 г/см³);

$C_{CS_2 \text{ в виск}}$ — требуемое количество сероуглерода (32-35% от количества альфа целлюлозы в щелочной целлюлозе);

m_g — масса вискозы (8900 кг);

$C_{NaOH \text{ в виск}}$ — требуемое содержание щелочи в вискозе (6,3 %);

ρ_{NaOH} — плотность щелочи (1,22 г/см³); m_{NaOH} — масса натра в вискозе (516кг)

$m_{щц}$ — масса щелочной целлюлозы (2600 кг);

m_{CS_2} — масса добавки сероуглерода (268,45 кг);

$m_{NaOH \text{ в щц}}$ — масса натра в щелочной целлюлозе (455 кг);

$C_{рщ}$ — концентрация растворительной щелочи (60 г/ см³);

Алгоритм оценки содержания альфа целлюлозы в щелочной целлюлозе вычислительного устройства 7 корректируется по уравнению $b_{0,k} = b_{0,k-1} + \beta(\alpha_{зад} - \alpha_g)$, по отклонению содержания альфа целлюлозы в вискозе α_g от заданного значения $\alpha_{зад}$.

Применение косвенной оценки содержания альфа целлюлозы в щелочной целлюлозе позволит для каждой партии рассчитать объемы дозировок непосредственно по результатам анализа загруженной щелочной целлюлозы, исключить запаздывание лабораторного анализа по содержанию альфа в щелочной целлюлозе.

На рисунке 4 приведены временные ряды содержания альфа целлюлозы в вискозе, полученные при математическом моделировании работы предлагаемой системы. Сравнительный анализ графиков содержания альфа целлюлозы в вискозе, полученных при постоянных дозировках (так как это принято на производстве в данное время, линия 1), и при работе системы управления, реализующей предлагаемый способ управления (линия 2), показывает, что дисперсия содержания альфа целлюлозы в вискозе уменьшается почти в 4 раза.

Проведенный анализ показал возможность автоматизированной оценки содержания альфа-целлюлозы в щелочной целлюлозе и построения эффективной автоматизированной системы управления альфа-целлюлозы в вискозе на основе данной оценки.

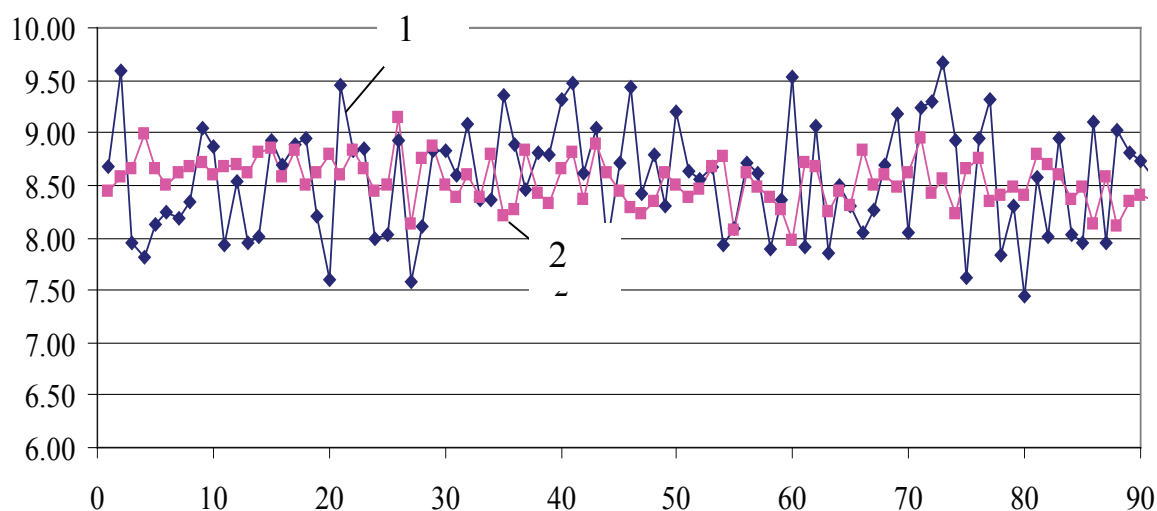


Рис. 4. Анализ эффективности предложенной системы управления

Литература:

1. Роговин, З. А. Основы химии и технологии химических волокон. Т. I. — М.: Химия, 1974. — 520 с.
2. Грищенко, А. З. Автоматическое управление в производстве химических волокон. М., Химия, 1975. — 296 с.
3. А. Н. Рязов, В. А. Груздев, Ю. А. Костров. Технология производства химических волокон. М., Химия 1974. — 512 с.
4. Стабилизация вискозы в производстве искусственных волокон. // Т. Г. Сурис, А. М. Зябликов, Т. Д. Олейник. — ХВ 1986. — № 5, с. 14–43.
5. Мурин, С. В. Анализ вариантов управления составом вискозы / С. В. Мурин, В. П. Бирюков // Автоматизация и управление в машино- и приборостроении: сб. науч. тр. / СГТУ. — Саратов, 2007. — с. 122–128.
6. Мурин, С. В. Анализ математической модели баланса процесса ксантогенерирования / С. В. Мурин, В. П. Бирюков // Доклады Международной конференции «Композит-2007» «Перспективные полимерные композитные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология.» / СГТУ. — Саратов, 2007. — с. 426–431.

Влияние концентрации неорганических примесей на механизм окисления по сечению полиакрилонитрильного волокна

Мурина Анастасия Сергеевна, зав. лабораторией;
 Зернышкина Анастасия Александровна, кандидат технических наук, доцент;
 Бирюков Владимир Петрович, доктор технических наук, профессор
 Балаковский инженерно-технологический институт-филиал НИЯУ МИФИ

На рис. 1 приведены экспериментальные графики изменения плотности полиакрилонитрильного (ПАН) волокна по зонам печи термостабилизации в производстве углеродных волокон для пяти партий волокна. Графики показывают, что изменение плотности в процессе термостабилизации может идти как по экспоненциальной кинетической кривой (1–3), так и по сигмоидальной (4,5). Сигмоидальные кинетические кривые обычно имеют место, когда процесс идет в диффузионной зоне по гетерогенному механизму [1].

Большое влияние на прохождение химических процессов в ПАН волокне оказывают примеси. В [2] показано, что одни неорганические примеси приводят к снижению температуры максимума экзоэффекта до 7–10 градусов, а другие приводят к возрастанию температуры максимума экзоэффекта и интенсивности экзотермического пика. При этом в зависимости от содержания примесей изменяется уровень температуры, при которой начинаются интенсивные химические процессы окисления ПАН волокна.

В данной работе методом математического моделирования произведено исследование влияния наличия при-

месей на механизм процесса термостабилизации по плотности.

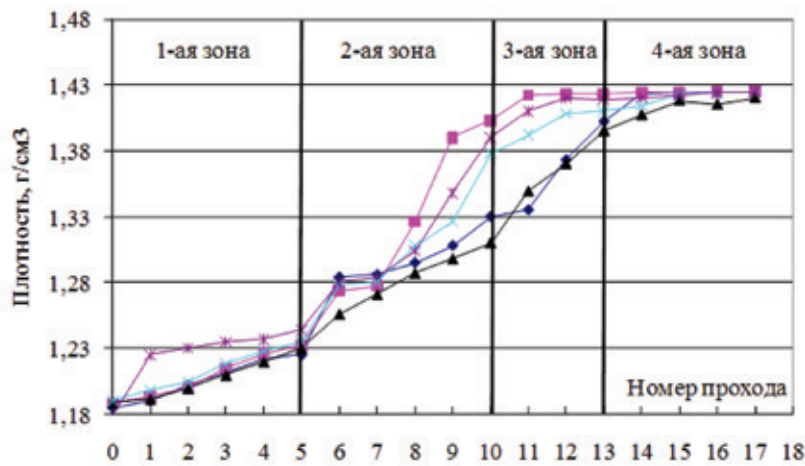


Рис.1. Изменение плотности ПАН в процессе окисления

Для этого сечение волокна разбито на n элементарных частей (рис.2). Скорость химических процессов в каждой элементарной части волокна зависят от температуры и уровня примесей.

Содержание примесей в элементарных частях волокна описано нормальным законом распределения [3,4]

$$c = N(\bar{c}, s^2), \tag{1}$$

где \bar{c} — среднее значение концентрации неоднородностей,

s^2 — дисперсия концентрации неоднородностей.

Кроме концентрации примесей на механизм химических процессов влияют другие неоднородности по содержанию и структуре исходного ПАН волокна (например, количество и состояние пор), поэтому влияние неоднородностей выражено непосредственно зависимостью температуры начала химического процесса от их концентрации. Относительную массу полимера, в которой проходит химический процесс при температуре T , описано нормальной функцией распределения:

$$m(T) = N(T, \bar{T}, s_T^2), \tag{2}$$

где \bar{T} — средняя температура начала процесса по сечению волокна;

s_T^2 — дисперсия температуры начала процесса.

При разбивке сечения на n частей введенная функция позволяет проследить начало и развитие химического процесса в каждой i -й элементарной части полимера при любом законе изменения температуры. Если температура ниже уровня прохождения химического процесса при данном уровне примесей, то химический процесс в данной части не происходит. При достижении соответствующей температуры начинается химический процесс, который при дальнейшем повышении температуры проходит согласно кинетическим закономерностям. Таким образом, введенная функция распределения описывает процесс образования и роста зародышей. Для описания химического процесса использовано уравнение кинетики 1-го порядка, которое записывается для каждой элементарной части полимера [5,6]:

$$\frac{d\rho_i}{dt} = k(T) \cdot (R_{ycm}(T) - \rho_i) \cdot m_i, \quad i = 1, 2, \dots, n, \tag{3}$$

где $k(T)$ — константа кинетики; $k(T) = e^{-\frac{E}{RT}}$, (4)

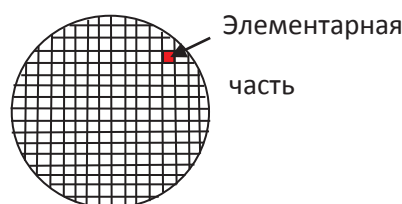


Рис.2. Сечение элементарного волокна

$R_{уст}(T)$ — установившееся значение плотности для данной температуры. Может быть определено по математической модели, полученной в [7]:

$$R_{уст}(T) = b_0 + b_1 \cdot T. \quad (5)$$

Средняя плотность ПАН волокна определяется как средневзвешенная плотность всех долей полимера:

$$\rho = \frac{\sum_1^n \rho_i \cdot m_i}{\sum_1^n m_i}. \quad (6)$$

Функция распределения определяет часть полимера, в которой происходит химический процесс при данной температуре, а уравнение кинетики описывает скорость и глубину прохождения химического процесса в данной доле полимера. Уравнения (2) — (10) представляют собой математическую модель кинетики гетерогенного процесса, учитывающую уровень и распределение неоднородностей в полимере.

На основании данной модели разработана программа в Excel, позволяющая промоделировать различные варианты термической обработки и анализировать механизмы динамику изменения средней плотности и ее распределения по сечению. На рис. 3 показаны графики рассчитанных по данной модели изменений плотности в различных долях по сечению волокна при линейном повышении температуры полимера при параметрах рас-

пределения неоднородностей $\bar{T} = 2050\text{C}$ и $S_T^2 = 50\text{C}$. Данные показывают неоднородность волокна по плотности. Утолщенной линией на графике показана средневзвешенная плотность по сечению образца. Изменение средней плотности во времени имеет сигмоидальный вид.

Это показывает, что сигмоидальность может иметь место при наличии кинетики первого порядка вследствие неоднородности прохождения химического процесса по сечению полимера по причине неоднородности состава полимера.

На рис. 4 приведены расчетные кривые изменения средней плотности ПАН сополимера при линейном увеличении температуры термообработки при различных начальных значениях температуры 180, 190, ..., 220 $^{\circ}\text{C}$, которые показывают, что при повышении начальной температуры обработки полимера имеет место постепенный переход от сигмоидального процесса к экспоненциальному. Это означает, во-первых, что равномерность процесса повышается при повышении начальной температуры обработки, т.к. при более высоких температурах процесс начинается в большей части сечения полимера, во-вторых, построенная модель может описывать и экспоненциальные и сигмоидальные процессы.

На рис. 5 приведены результаты моделирования процесса при увеличении начального содержания примесей, которые показывают, что при одной температуре режима обработки при увеличении в полимере содержания неоднородностей кинетическая кривая вначале от экспоненциальной переходит в сигмоидальную, затем сигмоидальность все более увеличивается.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что одной из причин гетерогенности химических процессов, проходящих при термостабилизации ПАН волокна в производстве углеродного волокна, может быть наличие примесей в исходном ПАН волокне. Изменение концентрации примесей в исходном ПАН волокне может быть причиной экспериментально выявленного изменения механизма химических процессов по плотности от экспоненциального (квазигомогенного) до сигмоидального (гетерогенного).

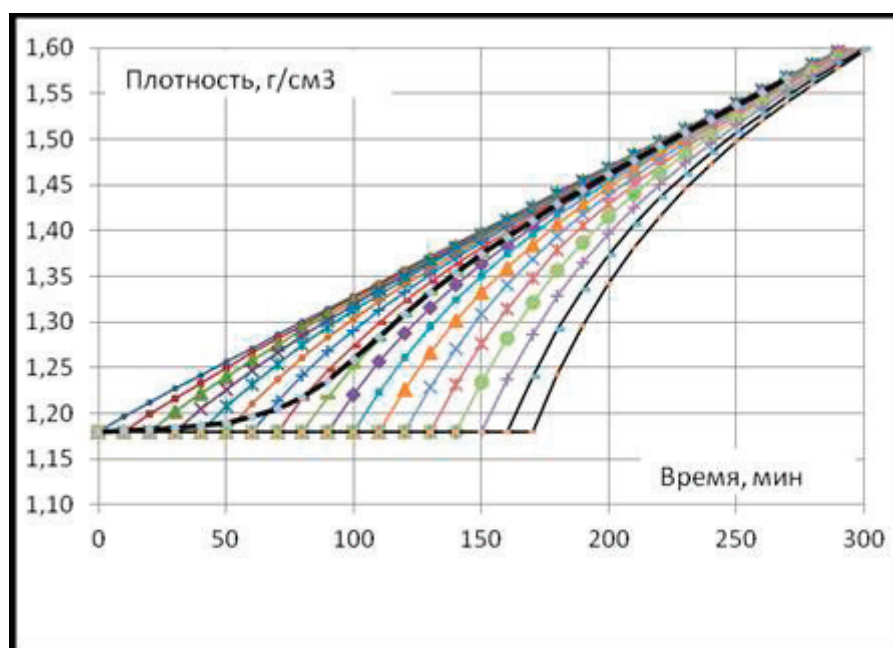


Рис. 3

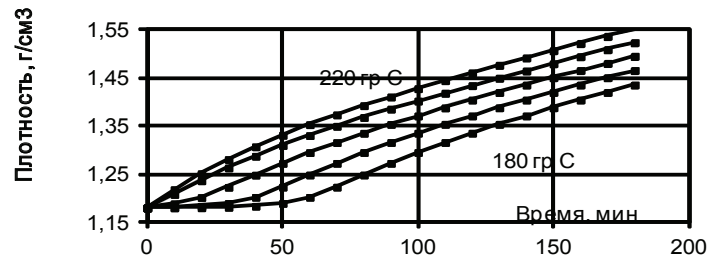


Рис.4. Влияние начальной температуры на вид кинетической кривой

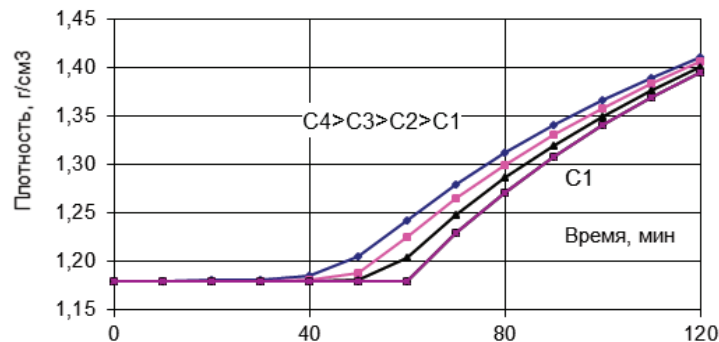


Рис.5. Изменение кинетических кривых при повышении концентрации примесей

Литература:

1. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций. — М.: Мир, 1972. — 556 с.
2. Рыскина, И.И., Бирюков В.П. и др. Неоднородность структуры и свойств технического полиакрилонитрильного жгута // Углеродные и другие жаростойкие, электропроводные волокна, композиционные материалы и их применение в народном хозяйстве: Материалы II Межотрасл. науч. — техн. конф. — Мытищи, 1991. — с. 259–264.
3. Дерффель, К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. — 268с.
4. Прикладной статистический анализ/ Алексахин С. В., Балдин А. В. и др. М.: Приор, 2001. — 224с.
5. Варшавский, В. Я. Кинетика и механизмы термических превращений ПАН волокон, М.: НИИТЭХИМ, 1989, 60 с.
6. Бирюков, В.П. Кинетика процесса окисления ПАН волокна // Химия и физика полимеров в начале XXI века: Тезисы докл. Второго Всероссийского Кургинского симпозиума. — Черноголовка, 2000. — с. 54.
7. Бирюков, В.П. Оптимизация процесса термостабилизации при получении углеродного волокна на основе ПАН. Автореферат дисс. докт. техн. наук. ФГУП «НИИГрафит». М. 2002. 44с.

Определение релаксационных характеристик пан волокна методами последовательного логарифмирования и нелинейного программирования

Мурина Анастасия Сергеевна, зав. лабораторией;
Зернышкина Анастасия Александровна, кандидат технических наук, доцент;
Бирюков Владимир Петрович, доктор технических наук, профессор
Балаковский инженерно-технологический институт-филиал НИЯУ МИФИ

Механические характеристики полимеров в большой степени определяются их химической и надмолекулярной структурами. Причем предельные механические характеристики волокон в основном лимитиру-

ются характеристиками аморфной фазы [1]. Но аморфная фаза определяет и специфические полезные свойства волокон — гибкость, прочность в узле, стойкость к многократным изгибам. Поэтому является актуальной про-

блема получения полимеров с требуемой структурой. При этом встает проблема исследования и количественного описания структуры полимеров, включающая задачи выбора параметров, характеризующих структуру полимера, методов определения данных параметров, заданных значений данных параметров, обеспечивающих заданные характеристики полимера, связи режимных параметров техпроцесса с параметрами структуры и т.д.

Для исследования структуры полимеров и химических волокон широко применяются методы рентгеновского анализа, термомеханического анализа, электронной микроскопии, двойного лучепреломления, инфракрасный дихроизм, экспресс методы на основе исследования ползучести и другие методы. Но данные методы часто не позволяют получить количественные характеристики структуры полимеров.

Большими возможностями в исследовании структуры аморфной фазы, играющей решающую роль в формировании механических характеристик полимеров, обладает метод релаксационной спектрометрии [1–3]. Метод основан на двух положениях физики твердого тела [1,2]:

— каждая система состоит из подсистем, слабо взаимодействующих друг с другом, и в целом функция распределения времен релаксации полимера состоит из дискретного спектра дельта-функций,

— времена релаксации структурных элементов зависят от температуры, давления и активационного характера молекулярной подвижности структурных единиц.

Метод заключается в снятии экспериментальных кривых релаксации внутреннего напряжения полимера после нанесения ступенчатого воздействия по удлинению (рис. 1) и разложении кривой изменения напряжения во времени на сумму экспоненциальных составляющих

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 \sum E_i e^{-\frac{t}{\tau_i}},$$

параметры которых E_i, τ_i (соответственно, модуль упругости, время релаксации) и являются характеристиками компонент сетки полимера.

Начальная амплитуда $C_i = \varepsilon_0 E_i$ определяет вес данной компоненты в графике напряжения (в структуре полимера) волокна, а постоянная времени τ_i характеризует время жизни данной компоненты.

В данной работе идентификация релаксационной модели ПАН волокна производится в 2 этапа. На первом этапе методом последовательного логарифмирования [1,4] определяются количество составляющих экспонент (количество релаксационных составляющих структуры) и начальные оценки коэффициентов (начальные амплитуды и постоянные времени).

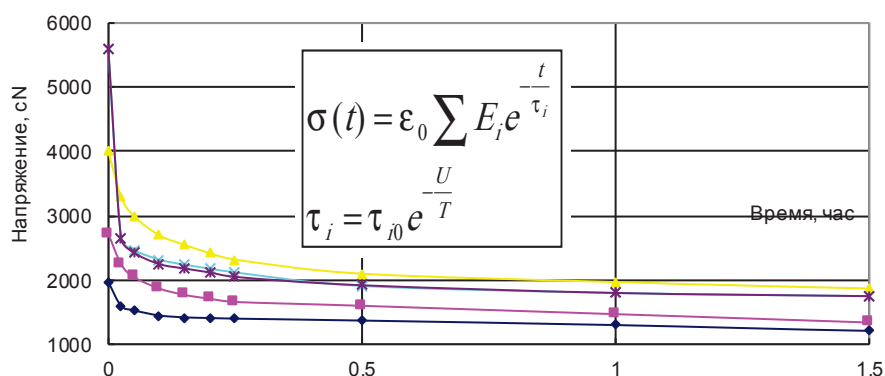


Рис.1. Релаксационные кривые белого ПАН-265К

Суть метода последовательного логарифмирования (метода Симою) заключается в возможности выделения из экспериментальной релаксационной кривой отдельных релаксационных компонент.

Общая экспериментальная кривая равна сумме экспонент. Но время затухания компонент различное. Следовательно, на последнем участке экспериментальная кривая содержит только одну экспоненту с максимальным временем жизни (например, компоненту с параметрами C_1, τ_1). При логарифмировании экспериментальной кривой последний участок является логарифмом от данной экспоненты и превращается в прямую линию:

$$\ln \sigma_1 = \ln C_1 - \frac{1}{\tau_1} t = b_0 + b_1 t.$$

По последнему участку прологарифмированной кривой находим параметры первой релаксационной компоненты

и вычитаем эту компоненту $\sigma_1 = C_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}}$ из экспериментальной кривой релаксации. По аналогичному алгоритму находим 2-ю, 3-ю и последующие компоненты и оценки их параметров.

На втором этапе нелинейного программирования [5] производится уточнение оценок параметров модели. При этом методом численной оптимизации (метод сопряженных градиентов, метод Ньютона) производится минимизация суммы квадратов отклонений расчетных значений напряжений от экспериментальных на множестве релаксационных параметров:

$$I_{C,\tau} = \sum_N (\sigma(t) - \sum_n C_n e^{-t/\tau_n})^2 \rightarrow \min$$

Предлагаемый метод реализован в электронной таблице Excel. На рисунке 2 (а, б) представлены графики 1-й и 2-й аппроксимаций (1-й и 2-й компонент) методом Симою. Затем оценки параметров релаксационных компонент были уточнены методом нелинейного програм-

мирования. На рисунке 3 приведены графики экспериментальных, расчетных значений кривых релаксации и ошибок аппроксимации для методов последовательного логарифмирования (а) и с последующим уточнением параметров методом нелинейного программирования (б). Полученные оценки параметров и показатели адекватности сведены в таблице 1. Критерий во втором случае имеет меньшее значение.

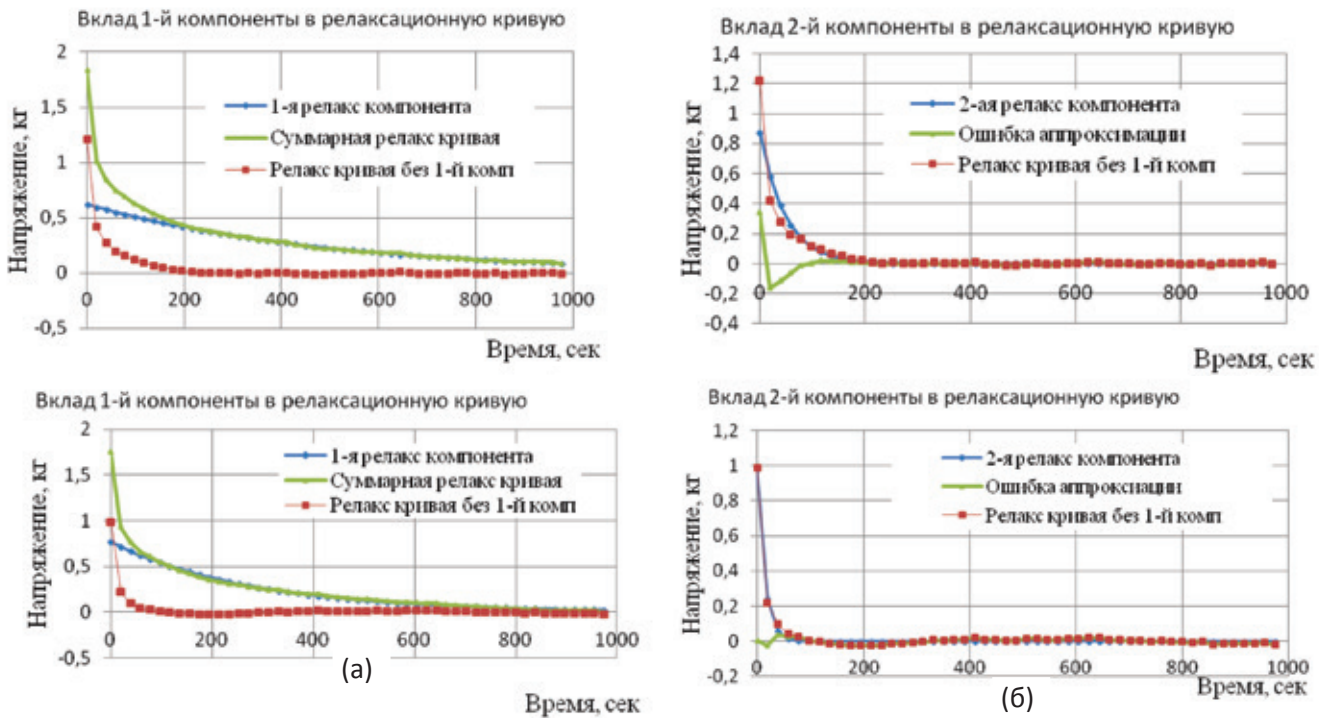


Рис.2. Графики 1-й и 2-й аппроксимаций (1-й и 2-й компонент) методом Симою (а) и 1-й и 2-й аппроксимаций методом Симою плюс нелинейным программированием (б)

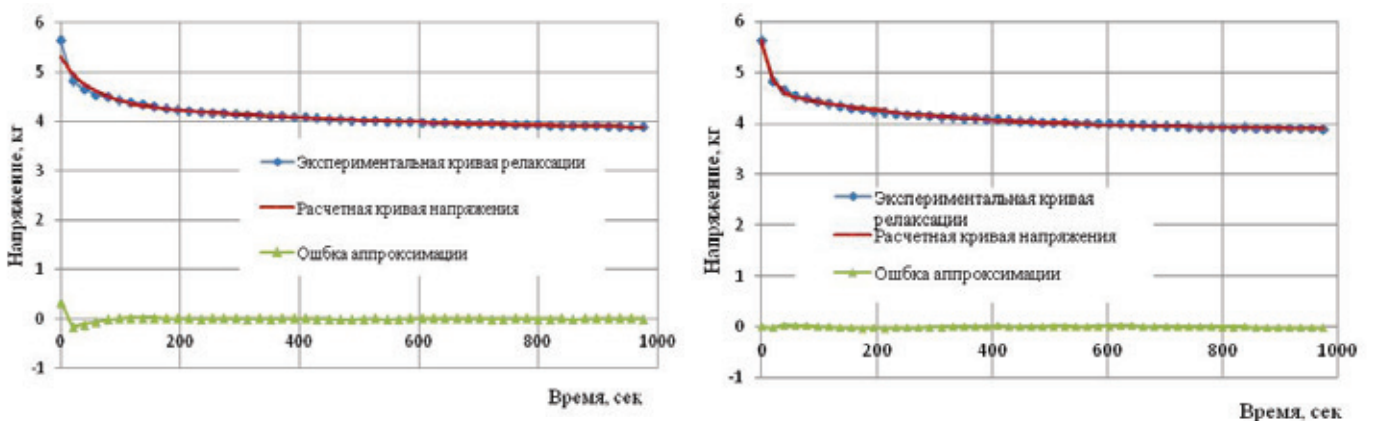


Рис.3. Экспериментальная и расчетная кривые напряжения, ошибка аппроксимации

Таблица 1

№ № п/п	Параметр	1-я компонента		2-я компонента		Критерий МНК
		C1	a1=1/t1	C2	a2=1/t2	
1	Оценки по методу Симою	0,621	500	0,873	48,07	0,1627
2	Оценки по методу Симою и НП	0,767	280,82	0,982	13,9	0,0112

В результате получено две экспоненциальных составляющих с параметрами $C_1 = 0,767$ сн/т, $C_2 = 0,982$ сн/т (начальные значения экспонент) и постоянными времени $1/a_1 = 280,82$ сек, $1/a_2 = 13,9$ сек. Здесь же приведено значение критерия МНК $SS = 0,0112$ (сн/т) 2.

Результатами работы является:

1. В Excel разработана таблица, позволяющая в диалоговом режиме производить построение модели релак-

сации химического волокна методом последовательного логарифмирования с последующим уточнением оценок методом нелинейного программирования.

2. Разработанная система может быть использована для идентификации структурных моделей полимеров на основе релаксационных характеристик.

Литература:

1. Бартнев, Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М. Химия, 1979, 288с.
2. Бартнев, Г. М., Бартнева А. Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992, 384с.
3. Тобольский, А. Структура и свойства полимеров. М. Химия. 1964. — 324с.
4. Дудников, Е. Д., Балакирев В. С. и др. Построение математических моделей химико-технологических объектов. Л. Химия, 1970, 312 с.
5. Химмельблау, Д. Прикладное нелинейное программирование. М. Мир, 1975, 536с.

Разработка фильтрующего сорбирующего материала по детоксикации угарного газа

¹Осипова Елена Олеговна, студент;

²Мельников Игорь Николаевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, преподаватель;

¹Пичхидзе Сергей Яковлевич, доктор технических наук, старший научный сотрудник, профессор

¹Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.

²ППК ФГБОУ ВПО СГТУ имени Гагарина Ю. А., г. Саратов

Известно [1], что наиболее эффективным способом защиты от монооксида углерода является использование средств защиты на основе катализаторов окисления СО кислородом воздуха. СО представляет собой бесцветный газ без вкуса и запаха, горючий. Относится к несолеобразующим оксидам, не реагирует с водой, при нагревании с расплавленными щелочами образует соли муравьиной кислоты [2]. СО слабо поглощается активированным углём фильтрующих противогазов, поэтому для защиты от него применяется специальный фильтрующий элемент гопкалитовый патрон. Гопкалит представляет собой катализатор, способствующий окислению СО в СО₂. Недостатком использования гопкалита является то, что при его применении приходится вдыхать нагретый в результате реакции воздух [3]. Эффективность этого катализатора сильно уменьшается при увлажнении. Поэтому гопкалит помещается между двумя слоями осушителя (силикагеля) для предотвращения насыщения осушителя парами воды [4]. Гопкалитовый патрон состоит из осушителя и собственно гопкалита. Осушитель представляет собой силикагель, пропитанный хлористым кальцием, и предназначен для поглощения водяных паров воздуха в целях защиты гопкалита от влаги. Время защитного действия патрона при относительной влажности воздуха 80% около двух часов. При температуре, близкой к нулю, его защитное действие снижается, а при минус –15°C и ниже почти прекращается [5].

В настоящее время известны многочисленные каталитические системы окисления СО в СО₂ на основе благородных металлов, оксидов переходных и непереходных металлов. В качестве носителей для катализаторов в промышленности используются зернистые, гранулированные и волокнистые материалы, металлические сотовые носители с высокой механической прочностью и теплопроводностью. Перспективными носителями считаются глины, цеолиты, пористая керамика, преимущество которых является возможность блочного изготовления, что существенно расширяет спектр технологического применения катализаторов на их основе. Используемые в промышленности нанесенные катализаторы имеют ряд недостатков: как правило, они дороги, сложны в приготовлении и требуют существенного расхода активных, дорогих компонентов. Поэтому поиск оптимальных каталитических систем остается актуальным. В настоящее время важным направлением является разработка металл-органических катализаторов (MOF, МОК), не содержащих благородных металлов, нанесенных на пенокерамические носители [6]. Удовлетворительными защитными действиями против угарного газа будет обладать фильтрующий противогаз, состоящий из лицевой части и фильтрующе-поглощающей коробки, которая снаряжается противоаэрозольным фильтром и катализатором [7].

Разработка фильтрующего материала по детоксикации СО представлена в [8]. Катализатор позволяет достигнуть степени очистки воздуха от монооксида углерода до 99% при времени контакта от 0,13 до 0,4 с. Недостатком является то, что катализатор достаточно активен лишь в узком диапазоне концентраций СО в воздухе. Катализатор по патенту [9] содержит соединение ванадия или ванадий-фосфорсодержащее соединение. Однако, он не позволяет довести содержание СО в очищаемом воздухе до концентрации ниже уровня ПДК для рабочей зоны. Можно пред-

положить, что в качестве катализатора по детоксикации СО можно использовать соли тяжелых металлов, например, нитрат серебра $AgNO_3$, или же оксиды металлов, допустим, CuO . Вступая в реакцию с СО, получается углекислый газ, который менее опасен: $CuO + CO = Cu + CO_2$.

К апробации нами предлагается маска, состоящая из многослойного нетканого материала: первый и последний слои пропитаны клеящим веществом Ф4-Д неонол по ТУ 6-05-1246-81, затем идет слой сорбента хлористого палладия с окисью меди.

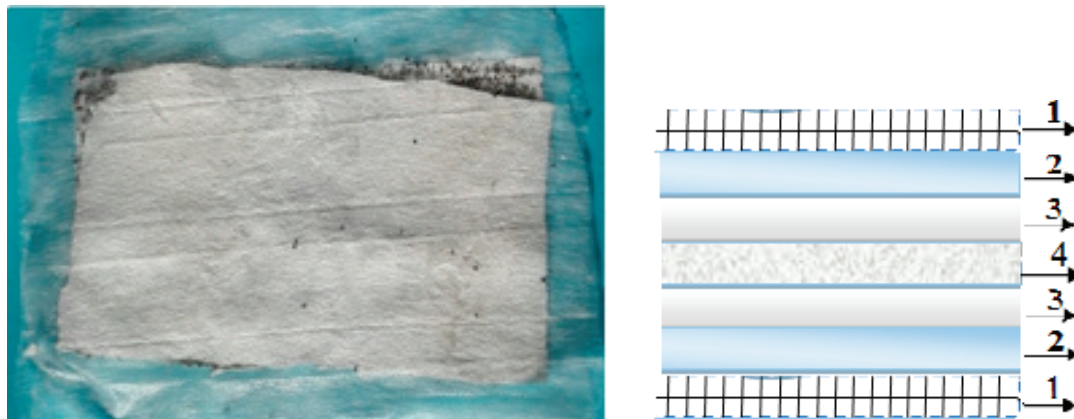


Рис. 1. Маска в разрезе

а. Рабочий элемент маски; б. Маска в разрезе:

1. Внешний каркасный слой, 2. Нетканый материал, 3. Клеящее вещество, 4. Сорбент

Технологическая схема изготовления маски, состоящей из многослойного нетканого материала, складывается из следующих стадий: последовательное нанесение внешних каркасных слоев маски на нетканый материал,

пропитывание нижнего и верхнего внутренних слоев клеящим веществом, добавление сорбента, склеивание получившихся слоев друг с другом. После данной процедуры проводится сушка, рис.2.



Рис. 2. Технологическая схема изготовления маски

Выводы: 1) рассмотрены способы получения фильтрующего сорбирующего материала по детоксикации угарного газа, 2) предложена конструкция защитной маски по

детоксикации CO, а именно: многослойный материал, содержащий нетканый материал и сорбент-катализатор на основе хлористого палладия и оксида меди.

Литература:

1. Ошанина, И. В., Титов Д. Н. Методические указания по выполнению лабораторной работы «Окисление монооксида углерода на гетерогенных катализаторах», М. МИТХТ, 2009. — 36с.
2. file:///F:/катализаторы/физические/химические свойства Школьные знания com.htm
3. http://moreprom.ru/article.php?id=49
4. Илюшин, Ю. С., Олизаров В. В. Системы обеспечения жизнедеятельности и спасения экипажей летательных аппаратов, 1972. — 492 с.
5. http://refwin.ru/3713657654.html
6. Диденкулова, И. И. Синтетические керамические катализаторы окисления CO в CO₂: кинетика и механизм. — Н. Новгород, 2008. — 126 с.
7. Борисенко, Л. Н., Горишний В. А., Чернецов В. Б. Средства индивидуальной защиты для населения, персонала объектов экономики: метод. разработка для студентов всех специальностей дневной формы обучения, Н. Новгород, 2007. — 45с.
8. Патент US № 4521530. Catalyst of palladium, copper and nickel on a substrate/ Victor F. Zackay, Donald R. Rowe, 4.06.1985.
9. Патент EP № 0238700. Carbon monoxide oxidizing catalyst/ Sugimori, Kenichiro, 23.01.91.

Исследование нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов с использованием газоанализаторов

¹Подлепаева Анна Викторовна, магистр;

²Мельников Игорь Николаевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, преподаватель;

¹Пичихидзе Сергей Яковлевич, доктор технических наук, старший научный сотрудник, профессор кафедры «Биотехнические и медицинские аппараты и системы»

¹Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.

²ППК ФГБОУ ВПО СГТУ имени Гагарина Ю. А.

В настоящее время при расследовании возгораний главной задачей является идентификация нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов (НП и ГСМ) с целью установления конкретного источника их происхождения [1, 11]. Деятельность специалиста, направленная на изучение обстановки места происшествия может быть результативной при условии реализации современных достижений науки и техники [2, 7]. Предварительное исследование следов топлива и масла является сложным процессом, требующим освоения специалистом современными эффективными методами исследования, получение на научной основе достоверной криминалистически значимой информации, предопределяющей необходимость, содержание, последовательность выполнения и направленность оперативно-розыскных мероприятий и дальнейших следственных действий, ориентированных на познание события через материальные следы [3].

Целью данной работы является разработка методических рекомендаций использования газоанализатора «КОЛИОН-1В» для поиска, определения участков ло-

кализации оставшихся следов углеводородов и их исследования.

Осмотр места происшествия, как первоочередное неотложное следственное действие проводится быстро, что позволяет обнаружить и сохранить следы, вещественные доказательства, и получить необходимые сведения о преступлении [4, с. 22]. Задача осмотра места происшествия — обнаружение и изъятие вещественных доказательств. В ходе общего осмотра обстановка места происшествия сохраняется в неприкосновенности [10]. Обязательно производится фото-, видеосъемка [12]. Обстановку разрешается нарушить только в исключительных случаях для предотвращения утраты следов, а также с целью обеспечения личной безопасности следственно-оперативной группы. Детальный осмотр обязателен в месте локализации следов нефтепродуктов и ГСМ, местах обнаружения объемов НП и ГСМ. На заключительной стадии осмотра составляется протокол осмотра места происшествия. Поиск следов нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов на месте поджога и ДТП проводят с учетом их природы, и исходя из обсто-

ательств дела. При дорожно-транспортных происшествиях следы автомобильного топлива и масла можно обнаружить на различных частях автотранспорта, дорожном покрытии, почве, на обочине дороги, одежде потерпевшего [5]. Следы НП и ГСМ на месте поджога обнаруживают на поверхности предметов одежды, кистей рук «поджигателя», в емкостях, найденных на месте происшествия или поблизости от него. Для обнаружения видоизмененных НП и ГСМ лучше использовать газоанализатор «Колион-1В» [6, с. 180], который позволяет быстро и эффективно выявлять места их локализации оставшихся органических веществ [7]. Перед использованием газоанализатор «Колион-1В» градуируют по бензину АИ-80. «Колион-1В» можно применять и для предварительного исследования обнаруженных следов инициатора возгорания с целью установления вида нефтепродукта и ГСМ. Самую высокую концентрацию углеводородов по цифровому табло газоанализатора продемонстрировал керосин КО-25 (900 у.е. прибора при исследовании следов керосина, обнаруженных на фрагменте ткани в условиях не отапливаемого гаража на второй день после его поджога) и дизельное топливо Л-0,2–45 (370 у.е. прибора — на деревянном бруске, изъятом при тех же обстоятельствах). Следы керосина [8] в зависимости от предмета-носителя (деревянный брусок или фрагмент ткани) легко выявляются

(на изделиях волокнистой природы /ткань/), что можно объяснить возможным взаимодействием керосина с волокнами изделия. Малая разница между значениями относительной концентрации нами получена при изучении следов бензинов «Нормаль-80» и «Регуляр-92», что затрудняет [9] специалисту дифференциацию марки бензина при помощи газоанализатора. На двадцатый день после пролива бензинов, вне зависимости от предмета-носителя, прибор «улавливает» лишь фоновые значения воздуха над поверхностью предмета-носителя следов бензина.

Предмет-носитель следов нефтепродуктов — деревянный брусок, при исследовании «Колионом», продемонстрировал узкую вариационность между показаниями концентрации для каждого из изучаемых нефтепродуктов, что можно объяснить природой материала. Следы углеводородов на металлических пластинах не сохраняются из-за их испаряемости, все это указывает на необходимость дифференциации следов нефтепродуктов по видам на металлических конструкциях лишь в первые двое суток, прошедших после возгорания. На открытой местности использование газоанализатора малопродуктивно. Обычно, применение переносного газоанализатора дает наилучший эффект при осмотре мест возгораний неотапливаемых помещений.

Литература:

1. Актуальные вопросы экспертизы веществ, материалов, изделий и перспективы её развития /И. Н. Мельников [и др.] //Комплексные проблемы техносферной безопасности: материалы Междунар. науч. — практ. конф. Ч. III. Воронеж, 2014. — с. 51–55.
2. Барбитураты, бензодиазепины, анаболические стероиды: история создания, действие, анализ / М.Ю. Захарченко, И. Н. Мельников, Кайргалиев Д. В. //Под ред. С. Я. Пичхидзе. — Саратов, 2015. — 190 с.
3. Индикация моющих присадок в автомобильном топливе /И. Н. Мельников [и др.] //Комплексные проблемы техносферной безопасности: материалы Междунар. науч. — практ. конф. Ч. IV. Воронеж, 2014. — С. 150–154.
4. Использование специальных знаний при исследовании пластичных смазок на месте дорожно-транспортных происшествий /Д. В. Кайргалиев [и др.] //Проблемы и перспективы современного права: сб. ст. Междунар. науч. — практ. конф., 04 марта 2014 г. Уфа, 2014. — с. 19–22.
5. К вопросу анализа ксенобиотиков / М.Ю. Захарченко [и др.] // Экспертно-криминалистическое обеспечение раскрытия и расследования преступлений: сб. ст. Междунар. науч. — практ. конф. Краснослободск, 2015.
6. Методика предварительного исследования бензинов на месте происшествия /Д. В. Кайргалиев [и др.] //АКМЕ: сб. трудов молодых ученых. Саратов, 2008. с. 151–154.
7. Методы исследования в криминалистическом материаловедении / М.Ю. Захарченко, И. Н. Мельников, Кайргалиев Д. В. //Под ред. С. Я. Пичхидзе. — Саратов, 2015. — 195 с.
8. Наркотические средства, психотропные и сильнодействующие вещества: правовые, методические и криминалистические аспекты / М.Ю. Захарченко [и др.]. Саратов, 2015.
9. Обнаружение и предварительное исследование следов нефтепродуктов, горюче-смазочных материалов /И. Н. Мельников [и др.] //Комплексные проблемы техносферной безопасности материалы Междунар. науч. — практ. конф. Ч. IV. Воронеж, 2014. — с. 177–181.
10. Применение метода тонкослойной хроматографии для исследования объектов криминалистической экспертизы: учеб. — метод. пособие /И. Н. Мельников [и др.]. Саратов, 2006.
11. Состав для получения слепков в трасологии: патент на изобретение 2406706. Опубл. 20.12.2010 / И. Н. Мельников [и др.].

12. Техничко-криминалистическое обеспечение раскрытия хищений нефти и нефтепродуктов /Д. В. Кайргалиев [и др.] //Техничко-криминалистическое обеспечение раскрытия и расследования преступлений: сб. науч. трудов. Волгоград, 2013. с. 91–96.
13. Тонкослойная хроматография производных барбитуровой кислоты / Д.В. Кайргалиев [и др.] // Правовое и методическое обеспечение расследования преступлений: сб. ст. Междунар. науч.— практ. конф. Краснослободск, 2015.

Разработка технологии получения защитной маски, обладающей сорбционно-каталитическими свойствами по нейтрализации диоксида углерода

¹Скрипкина Юлия Александровна, студент;

²Мельников Игорь Николаевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, преподаватель;

¹Пичхидзе Сергей Яковлевич, доктор технических наук, старший научный сотрудник, профессор

¹Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.

²ППК ФГБОУ ВПО СГТУ имени Гагарина Ю. А.

Диоксид углерода (углекислый газ, двуокись углерода, CO_2) в нормальных условиях находится в газообразном состоянии. Углекислый газ бесцветный, не имеет запаха, но имеет слегка кисловатый вкус [1...3].

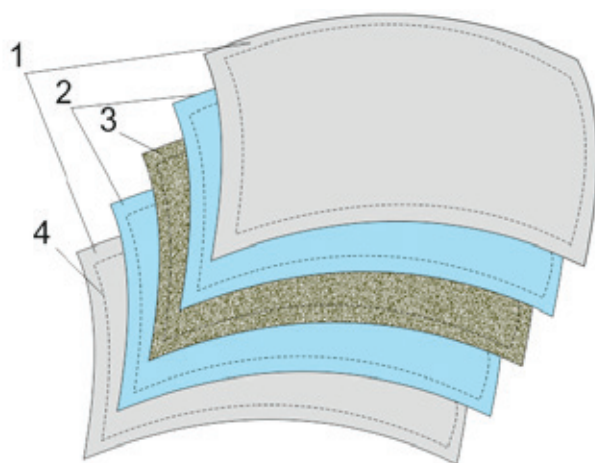
Образуется углекислый газ при гниении и горении органических веществ. Содержится в воздухе и минеральных источниках. Так же выделяется при жизнедеятельности животных и человека. А именно, углекислый газ — это один из конечных продуктов метаболизма, который выделяется через легкие при дыхании.

Углекислый газ не имеет токсического действия, но при повышенных концентрациях диоксида углерода в воздухе (2–4%) вызывает головные боли, головокружения,

сонливость, общую усталость, а при критических концентрациях (7–10%) — удушье.

За последние годы концентрация диоксида углерода в атмосферном воздухе значительно увеличилась. Происходит это из-за антропогенных факторов, таких как: увеличение числа автомобилей, заводов, городских свалок и т.д.

Ученые всего мира разрабатывают фильтры для очистки воздуха от углекислого газа. На данный момент времени к методам очистки газов от CO_2 относятся такие методы как: методы физической и химической адсорбции; криогенного разделения; разделения посредством мембран.



1 — каркасный слой, 2 — мембрана,
3 — сорбент, 4 — иглопробивное соединение

Рис.1а. Послойная конструкция маски



Рис.1б. Рабочий элемент маски

Рис.1. Конструкция фильтрующего элемента маски

Для адсорбции двуокиси углерода подходят такие химические соединения как: Li_2O , Na_2O и Al_2O_3 , MgO , Li_2ZrO_3 . Все эти сорбционные вещества требуют достаточно высоких температур, для правильного протекания химических реакций. Это находит применение в промышленной очистке газов от диоксида углерода.

В качестве новых химических сорбентов CO_2 в промышленности, применяется моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), а также метилдиэтаноламин (МДЭА).

Так же, широкое применение нашли губчатые фильтры, состоящие из пористых кристаллов. Это металлорганические структуры (МОФ), которые представляют собой кристаллические губки с наноразмерными порами. В настоящее время изготовлены более 500 вариантов МОФ с разнообразными свойствами и структурами. В таких МОФ-структурах можно хранить весьма большое количество углекислого газа, при нормальных условиях [1...5].

Все эти методы нашли широкое применение в промышленной очистке воздуха от CO_2 . Но как быть с индивидуальной защитой человека от диоксида углерода, например, на производстве, где в результате работы, происходит активное загрязнение воздуха углекислым газом. В целях защиты организма человека от вредного воздей-

ствия CO_2 , предлагается рассмотреть предложенный вариант защитной маски, имеющей сорбционно-каталитические свойства по нейтрализации двуокиси углерода.

Конструкция фильтрующей части защитной маски представляет собой: внешний каркасный слой из хлорированного полиэтилена, соединенный с двумя мембранами из нетканого волокнистого материала, на внутреннюю поверхность которых, нанесен сорбционно-фильтровальный материал. Дисперсия, состоящая из порошкового сорбционного вещества Li_2ZrO_3 , активированного угля, на органической клеящей основе, наносилась на внутреннюю поверхность нетканой волокнистой мембраны методом аэродинамического распыления. Все слои соединялись иглопробивным методом.

Технология изготовления фильтрующего элемента защитной маски, состоящей из многослойного нетканого материала, приведена на рис.2.

Выводы: 1) рассмотрены основные методы очистки воздуха от CO_2 , 2) предложена максимально простая технология получения защитной маски, имеющей сорбционно-каталитические свойства по детоксикации диоксида углерода в интересах безопасности людей, осуществляющих активную деятельность в местах с повышенной концентрацией CO_2 в воздухе.

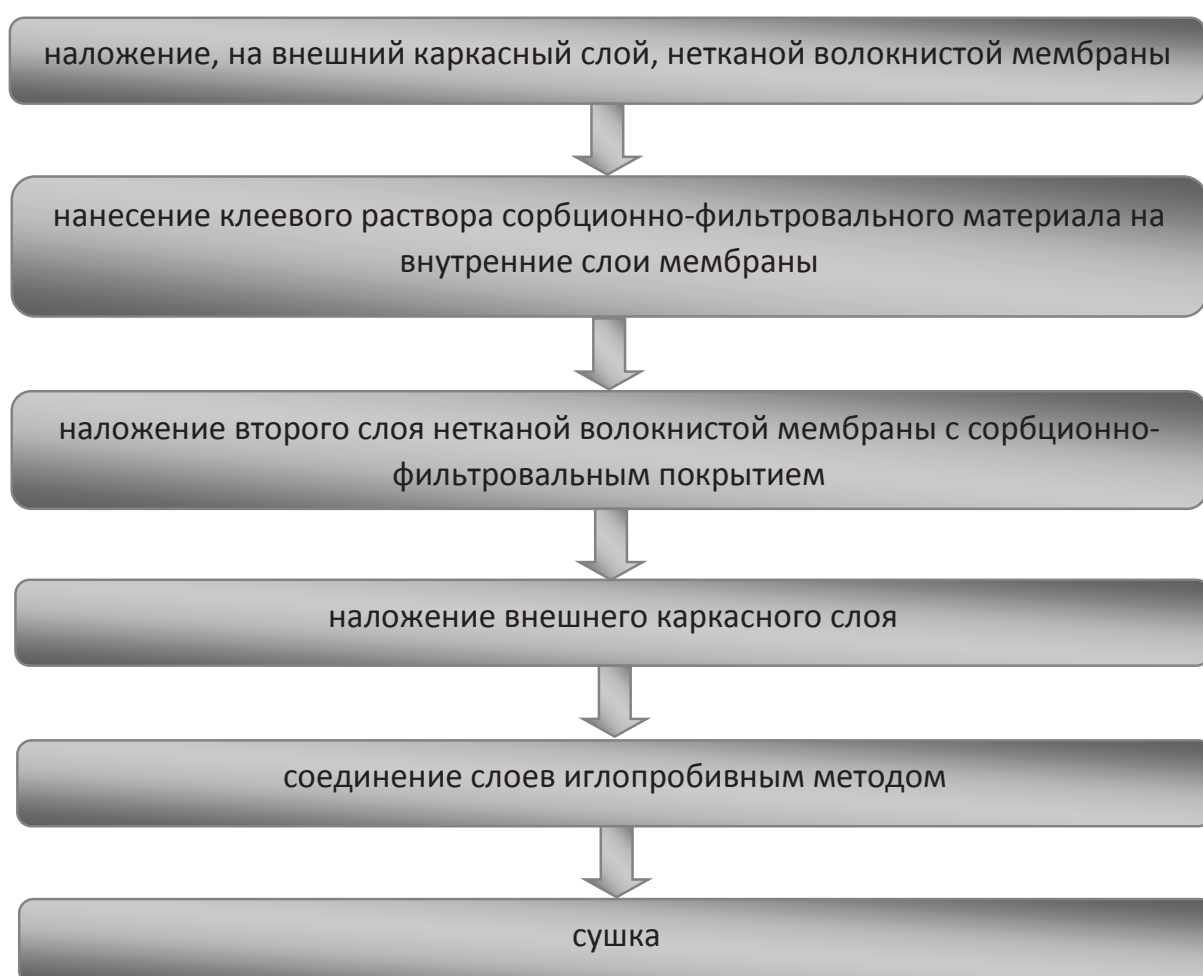


Рис.2. Технологическая схема изготовления фильтрующего элемента защитной маски

Литература:

1. https://ru.wikipedia.org/wiki/Диоксид_углерода
2. <http://sintez-oka.com/upload/pdfs/publication06.pdf>
3. <http://www.tstu.ru/book/elib/pdf/st/2006/fomichevat.pdf>
4. Патент JP, 2009275585, Фильтр для удаления загрязняющих газов и газового потока, Suzuki Kenji, 26.11.2009.
5. Патент US, 6755892, Carbon dioxide scrubber for fuel and gas emissions, Timothy A. Nalette, William Papale, Tom Filburn, 29.06.2004.

Исследование горюче-смазочных материалов методом ТСХ

¹Солозובה Надежда Сергеевна, магистр;

²Мельников Игорь Николаевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, преподаватель;

¹Пичхидзе Сергей Яковлевич, доктор технических наук, старший научный сотрудник, профессор

¹Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.

²ППК ФГБОУ ВПО СГТУ имени Гагарина Ю. А.

Известно [1, 2], что тонкослойная хроматография (ТСХ) является простым и экспрессным методом разделения и определения, использующим портативное и доступное оборудование, а поэтому особенно удобным для небольших криминалистических лабораторий. Необходимо отметить, что ТСХ достаточно часто и эффективно применяется на предварительной стадии исследования вещественных доказательств

В методе ТСХ неподвижная твердая фаза тонким слоем наносится на стеклянную, металлическую или полимерную пластинку. Примерно в 2 см от края пластины на стартовую линию наносят несколько капель пробы анализируемой жидкости, край пластины погружают (ниже стартовой линии) в растворитель.

Под действием капиллярных сил растворитель движется вдоль слоя сорбента и с разной скоростью переносит компоненты смеси. Компоненты с малой энергией сорбции двигаются вдоль неподвижной фазы быстрее компонентов с высокой энергией сорбции. Это приводит к их пространственному разделению.

Камерой для ТСХ может служить стеклянный сосуд с крышкой, в который пластинки вводятся в вертикальном

положении. Обычно камеры предназначены для ТСХ на пластинках с размером стороны 200 мм. Пластинки для ТСХ изготавливаются из стекла, алюминия или полиэфирной пленки и покрываются тонким однородным слоем высокодисперсного (мелкозернистого) сорбента. В качестве сорбентов применяют силикагель, цеолиты, целлюлозу, окись алюминия, полиамиды.

Растворы разделяемых веществ помещали на пластины для ТСХ стеклянным капилляром. Для обнаружения разделенных компонентов ГСМ использовали лампы УФ-излучения. Они позволяют обнаруживать вещества, флуоресцирующие при действии УФ-лучей. Для обнаружения бесцветных веществ на тонкослойной хроматограмме использовали универсальный проявляющий реагент — йод. Для чего, хроматограммы выдерживали 5–15 мин в эксикаторе с парами йода. В качестве объектов исследования выбраны — ГСМ (масла). Хроматографирование проводили на пластинах Силуфол UV. В качестве элюентов использовали известные системы растворителей на основе — гексан: толуол: четыреххлористый углерод: уксусная кислота с соотношением компонентов 7:1:1:1 (система 1, табл. 1), а также 3:1:1:1 (система 2, табл. 2).

Таблица 1. Система 1

Наименование масел		R _{f1}	R _{f2}	R _{f3}	R _{f4}
1	2	3	4	5	6
1.	Масло моторное М6–12Г	0,29	0,76	-	-
2.	Масло моторное М6 ₃ –12Г ₁	0,26	0,50	0,76	-
3.	Масло моторное Esso Ultra 10W-40	0,20	0,43	-	-
4.	Масло моторное Лукойл Арктик SAE 5W-40	0,22	0,53	0,67	-
5.	Масло моторное Лукойл Арктик SAE 5W-40 (после эксплуатации)	0,23	0,77	-	-
6.	Масло моторное Лукойл Стандарт SAE 10W-30	0,15	0,34	0,64	-
7.	Масло моторное Esso Unito SAE 10W-40	0,15	0,26	-	-

8.	Масло трансмиссионное ТАД-17И	0,27	0,43	0,86	-
9.	Масло трансмиссионное Лукойл ТМ-5 SAE 85W90	0,23	0,38	-	-
10.	Масло трансмиссионное Castrol EP 80, SAE 80	0,15	0,38	0,47	-
11.	Промывочное масло	0,29	0,64	0,69	0,76
12.	Масло вазелиновое медицинское	0,42	-	-	-
13.	Пластичная смазка Siliconfett NP-12	0,20	0,73	-	-
14.	Пластичная смазка ЦИАТИМ-201	0,24	0,58	0,91	-
15.	Пластичная смазка Литол-24 (пр-во Ярославского НПО)	0,27	0,64	0,91	-
16.	Пластичная смазка Литол-24 (фирма РИКОС, г. Ростов)	0,25	0,51	0,73	0,86
17.	Пластичная смазка ШРУС-4	0,27	0,91	-	-

Таблица 2. Система 2

Наименование масел		R_{f1}	R_{f2}	R_{f3}	R_{f4}	R_{f5}	R_{f6}
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Масло моторное М6–12Г	0,05	0,15	0,65	0,85	-	-
2	Масло моторное М6 ₃ –12Г ₁	0,09	0,17	0,34	0,60	0,83	-
3	Масло моторное Esso Ultra 10W-40	0,02	0,17	0,43	-	-	-
4	Масло моторное Лукойл Арктик SAE 5W-40	0,06	0,17	0,74	-	-	-
5	Масло моторное Лукойл Арктик SAE 5W-40 (после эксплуатации)	0,14	0,74	-	-	-	-
6.	Масло моторное Лукойл Стандарт SAE 10W-30	0,16	0,60	0,73	-	-	-
7.	Масло моторное Esso Unito SAE 10W-40	0,05	0,45	-	-	-	-
8.	Масло трансмиссионное ТАД-17И	0,03	0,14	0,31	0,69	0,77	0,88
9.	Масло трансмиссионное Лукойл ТМ-5 SAE 85W90	0,03	0,13	0,57	0,73	-	-
10.	Масло трансмиссионное Castrol EP 80, SAE 80	0,08	0,58	0,66	0,69	0,81	-
11.	Промывочное масло	0,08	0,17	0,74	-	-	-
12.	Масло вазелиновое медицинское	0,62	-	-	-	-	-
13.	Пластичная смазка Siliconfett NP-12	0,12	0,69	0,77	-	-	-
14.	Пластичная смазка ЦИАТИМ-201	0,12	0,28	0,65	0,77	-	-
15.	Пластичная смазка Литол-24 (Ярославский НПО)	0,12	-	-	-	-	-
16.	Пластичная смазка Литол-24 (пр-во фирмы РИКОС, г. Ростов)	0,08	0,57	0,89	-	-	-
17.	Пластичная смазка ШРУС-4	0,05	0,92	-	-	-	-

Анализ результатов, представленных в табл. 1, 2 свидетельствует, что практически все ГСМ являются многокомпонентными. Использование ТСХ с указанными

элюентами позволяет проводить исследование ГСМ и проводить их качественную оценку.

Литература:

1. Криминалистическое исследование моющих присадок светлых нефтепродуктов и ГСМ: учеб. пособие. / Ю. В. Гудзенко [и др.]. Саратов: СЮИ МВД России, 2009. — 128 с.
2. Кайргалиев, Д. В., Мельников И. Н., Васильев Д. В. Естественнонаучные методы и средства судебно-экспертных исследований: учебн. пособие; под ред. Г. К. Лобачевой. — Краснослободск: ИП Головченко Е. А., 2014. — 152 с.
3. Тонкослойная хроматография производных барбитуровой кислоты / Д. В. Кайргалиев [и др.] // Правовое и методическое обеспечение расследования преступлений: сб. ст. науч. — практ. конф. Краснослободск, 2015. с. 34–37с.
4. Методы исследования в криминалистическом материаловедении / М. Ю. Захарченко, И. Н. Мельников, Кайргалиев Д. В. // Под ред. С. Я. Пичхидзе. — Саратов, 2015. — 195 с.

Технология получения антимикробного лейкопластыря

Храмова Анастасия Алексеевна, студент;

Пичихидзе Сергей Яковлевич, доктор технических наук, старший научный сотрудник, профессор
Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.

Антимикробные материалы на нетканых носителях в основном применяют для изготовления изделий разного назначения: перевязочных средств, повязок, салфеток, санитарно-гигиенических изделий, средств личной гигиены, лейкопластырей, масок и т.п. Предложенные способы получения нетканых материалов с антимикробными свойствами, в основном, включают пропитку коллоидным раствором серебра (*Колларгол*, *Протаргол*, *Повиаргол*), магнетронное нанесение *Ag*, *Zn* [1], или электроформование из полимерных растворов в присутствии четвертичных аммониевых солей:

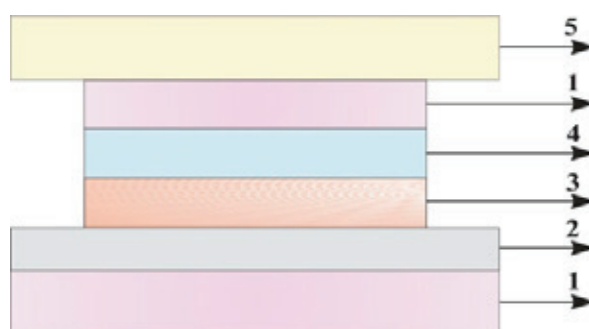
1) известен способ изготовления медицинской маски, включающий пропитку ткани в коллоидном растворе наночастиц *Ag*. Пропитку и повышение сцепления производят параллельно с разрушением серебряной мишени импульсами сфокусированного излучения лазера на парах меди путем помещения заготовок масок и серебряной мишени в кювету с водой. Преимущества предлагаемого способа — процессы получения и использования раствора проходят одновременно, не требуется дополнительного УЗ-генератора [1],

2) известен волокнистый фильтрующий материал из сополимера стирола с метилметакрилатом и акрилонитрилом,

содержащий волокна диаметром 6...10 мкм в количестве 70...80% и волокна диаметром 1...2 мкм в количестве 20...30%, а также способ его получения [2]. Недостатком данного материала являются его недостаточная механическая прочность из-за хрупкости исходного полимера, а также значительный расход этого полимера на получение толстых волокон, улучшающих механические показатели,

3) известен способ получения волокнистого полимерного материала путем электростатического формования из раствора полимера в органическом растворителе в присутствии раствора соли или смеси солей [3]. Недостатком данного способа и его аналога [3а] является невысокая эффективность фильтрации из-за малого электростатического заряда волокнистого материала. Эффективность фильтрации волокнистой структуры можно добиться использованием Al_2O_3 и порошкообразного активированного угля [3б],

4) известен способ получения нетканого материала из сополимера стирола с акрилонитрилом с диаметром волокон 1–10 мкм из прядильного раствора, содержащего дихлорэтан, электролитические добавки и растворители из ряда: ацетон или этилацетат. Фильтрующий материал



1 — полиэфирная ткань, 2 — акрилатный клей, 3 — нетканый материал, 4 — Ф-4Д + ПФМ, 5 — защитный пропарафиненный антиадгезионный слой

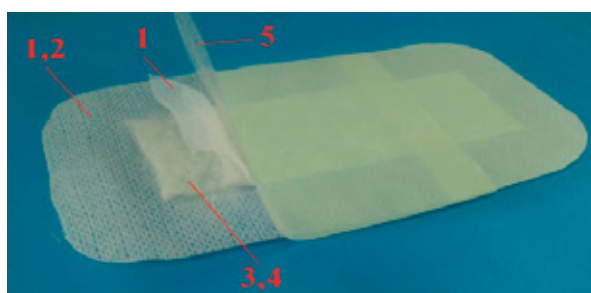


Рис. 1. Схематическое изображение материалов пакета

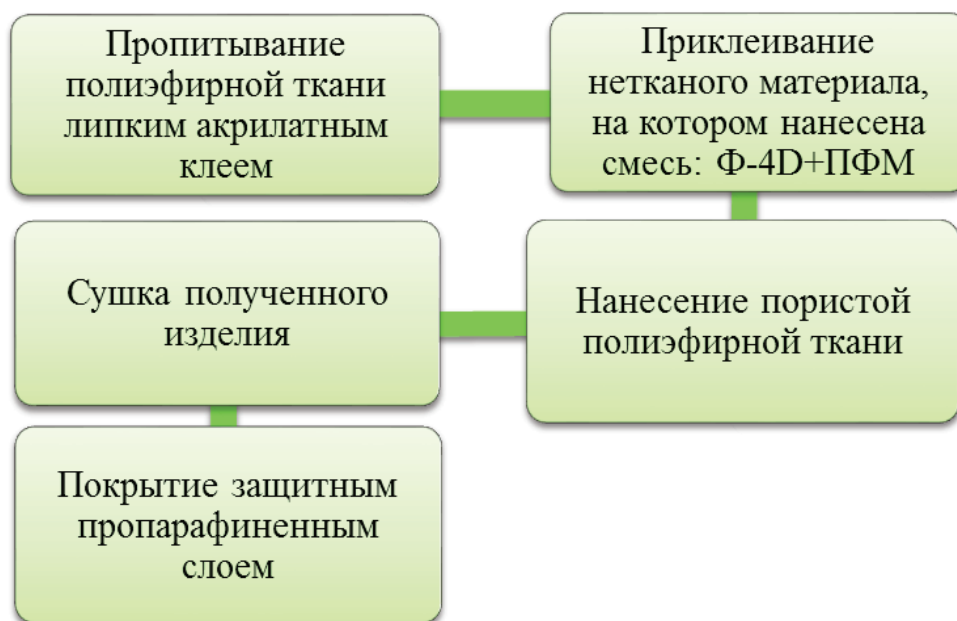


Рис. 2. Блок-схема изготовления изделия

имеет поверхностную плотность 20...80 г/м² и аэродинамическое сопротивление 3...60 Па при скорости потока воздуха 1 см/с. Недостатком этого материала и его аналога являются низкие физико-механические характеристики [4].

Для придания перевязочным средствам лечебных и антимикробных свойств обычно используются левомеколь, химотрипсин, лидокаин, хлоргексидин, мирамистин, метилурацил, диоксидин, алкилдиметилбензиламмонийхлорид — катамин АБ, К/Л, п-сульфамидобензолам инометилсульфат натрия, йодинол, и др. В работе [5] экспериментально показано, что пиррофосфат магния ПФМ, полученный из нитрата магния, обладает антимикробной активностью в отношении референс-штаммов бактерий на примере *Staphylococcus aureus* 209Р и синегнойной палочки *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853. Поэтому нами был использован ПФМ для получения опытных образцов нетканого антимикробного материала.

К апробации нами предлагается самоклеящаяся послеоперационная повязка (лейкопластырь), состоящая из пористой полиэфирной ткани и нетканого материала, который пропитан клеящим веществом Ф4-Д неонол, содержащим ПФМ. Полученный материал приклеивался к полиэфирной ткани, пропитанной акрилатным клеем.

Для сохранения липкости изделия его покрывали пропарафиненным защитным слоем. Материал апробирован нами для лечения послеоперационных грыжевых ран.

Технологическая схема изготовления нетканого материала с антимикробными свойствами складывается из следующих стадий: нанесение на нетканый материал, представляющий собой известную бинарную смесь полимеров ПАН-ПВДФ, клея в виде фторопластовой дисперсии Ф-4Д, добавление пиррофосфата магния, обладающего антимикробными свойствами. Далее проводится склеивание двух слоев, между которыми находится антимикробное вещество, и сушка. Затем происходит приклеивание полученного материала к полиэфирной ткани, пропитанной липким акрилатным клеем для лучшего фиксирования на коже, и покрытие защитным пропарафиненным слоем для сохранения липкости изделия, рис.2.

Выводы:

1) рассмотрены способы получения фильтрующих материалов с антимикробными свойствами,

2) предложен многослойный материал — лейкопластырь, содержащий нетканый материал и пиррофосфат магния, придающий антимикробные свойства, и разработана технология получения этого материала.

Литература:

1. Патент РФ на изобретение № 2426484 С1 / Жариков В. М., Шарапов Д. Г. // Способы изготовления медицинской маски. — 2011; Патент РФ № 2426559 от 31.05.2010. Способ изготовления антимикробного текстильного материала / Горберг Б. Л., Иванов А. А., Мамонтов О. В., Стегнин В. А.
2. Патент РФ на изобретение № 2049525 / Баташова Л. И., Дюдяков В. М., Пестун А. Ф., Сидоров Г. М., Солдатенко Л. А., Чебыкин В. В., Швайченко Ю. П., Щербакова О. А. // Фильтрующий материал для респираторов и способ получения рабочего слоя фильтрующего материала для респираторов. — 1996.
3. Патент РФ на изобретение № 2108131 / Баташова Л. И., Васильев Н. П., Пестун А. Ф., Романчук Э. В., Чебыкин В. В., Щербакова О. А. // Способ получения фильтрующего материала на основе ультратонких поли-

мерных волокон. — 1997. За. Патент РФ на изобретение № 2477644 от 07.11.2011. Фильтрующий материал, способ его получения и применение» / Кириллова И. В., Перминов Д. В., Филатов И. Ю., Филатов Ю. Н., Щуров П. М. За. Патент США № 20080026041 от 12.09.2005. Non-woven media incorporating ultrafine or nano-size powders / Frederick Tepper, Leonid Kaledin.

4. Патент РФ на изобретение № 2376053 / Филатов Ю. Н., Филатов И. Ю., Заболоцкая Р. Д. // Фильтрующий материал, способ его получения для респираторов. — 2009; Патент РФ на ПМ № 61294 от 21.09.2006. Текстильный материал для одежды и защитная медицинская одежда краткосрочного пользования из этого материала / Замета Б. В., Мишаков В. Ю., Жихарев А. П., Шавкин В. И., Баранов В. Д.
5. Еленкова, Т. В., Осипова Е. О., Вакараева М. М. Сравнение антимикробной активности пирофосфата магния, полученного из хлорида и нитрата магния. Саратов: НИИ сельской гигиены. 2015. — 3с.

Молодой ученый

Научный журнал
Выходит два раза в месяц

№ 24.1 (104.1) / 2015

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Главный редактор:

Ахметов И. Г.

Члены редакционной коллегии:

Ахметова М. Н.
Иванова Ю. В.
Каленский А. В.
Куташов В. А.
Лактионов К. С.
Сараева Н. М.
Авдеюк О. А.
Айдаров О. Т.
Алиева Т. И.
Ахметова В. В.
Брезгин В. С.
Данилов О. Е.
Дёмин А. В.
Дядюн К. В.
Желнова К. В.
Жуйкова Т. П.
Жураев Х. О.
Игнатова М. А.
Коварда В. В.
Комогорцев М. Г.
Котляров А. В.
Кузьмина В. М.
Кучерявенко С. А.
Лескова Е. В.
Макеева И. А.
Матроскина Т. В.
Матусевич М. С.
Мусаева У. А.
Насимов М. О.
Прончев Г. Б.
Семахин А. М.
Сенцов А. Э.
Сенюшкин Н. С.
Титова Е. И.
Ткаченко И. Г.
Фозилов С. Ф.
Яхина А. С.
Ячинова С. Н.

Ответственные редакторы:

Кайнова Г. А., Осянина Е. И.

Международный редакционный совет:

Айрян З. Г. (Армения)
Арошидзе П. Л. (Грузия)
Атаев З. В. (Россия)
Бидова Б. Б. (Россия)
Борисов В. В. (Украина)
Велковска Г. Ц. (Болгария)
Гайич Т. (Сербия)
Данатаров А. (Туркменистан)
Данилов А. М. (Россия)
Демидов А. А. (Россия)
Досманбетова З. Р. (Казахстан)
Ешиев А. М. (Кыргызстан)
Жолдошев С. Т. (Кыргызстан)
Игиснинов Н. С. (Казахстан)
Кадыров К. Б. (Узбекистан)
Кайгородов И. Б. (Бразилия)
Каленский А. В. (Россия)
Козырева О. А. (Россия)
Колпак Е. П. (Россия)
Куташов В. А. (Россия)
Лю Цзюань (Китай)
Малес Л. В. (Украина)
Нагервадзе М. А. (Грузия)
Прокопьев Н. Я. (Россия)
Прокофьева М. А. (Казахстан)
Рахматуллин Р. Ю. (Россия)
Ребезов М. Б. (Россия)
Сорока Ю. Г. (Украина)
Узаков Г. Н. (Узбекистан)
Хоналиев Н. Х. (Таджикистан)
Хоссейни А. (Иран)
Шарипов А. К. (Казахстан)

Художник: Шишков Е. А.

Верстка: Голубцов М. В.

Статьи, поступающие в редакцию, рецензируются.
За достоверность сведений, изложенных в статьях, ответственность несут авторы.

Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов материалов.

При перепечатке ссылка на журнал обязательна.

Материалы публикуются в авторской редакции.

АДРЕС РЕДАКЦИИ:

почтовый: 420126, г. Казань, ул. Амирхана, 10а, а/я 231;
фактический: 420029, г. Казань, ул. Академика Кирпичникова, д. 25.
E-mail: info@moluch.ru; http://www.moluch.ru/

Учредитель и издатель:

ООО «Издательство Молодой ученый»

ISSN 2072-0297

Подписано в печать 10.01.2015.

Основной тираж номера: 500 экз., фактический тираж спецвыпуска: 60 экз.

Отпечатано в типографии издательства «Молодой ученый», 420029, г. Казань, ул. Академика Кирпичникова, 25