



Міністерство освіти і науки України

Національний технічний університет України

"Київський політехнічний інститут"

Хіміко-технологічний факультет

**МАТЕРІАЛИ VII МІЖНАРОДНОЇ
НАУКОВО - ТЕХНІЧНОЇ
WEB - КОНФЕРЕНЦІЇ
"КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ"**



М. Київ 2013

**Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут”**

Рукомендовано Вченою радою
Хіміко-технологічного факультету
(протокол №4 від 27 травня 2013 р.)



**МАТЕРІАЛИ VII МІЖНАРОДНОЇ
НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ
WEB-КОНФЕРЕНЦІЇ
“КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ”**
(свідоцтво УкрІНТЕІ №246 від 5 березня 2013 р.)

березень-травень 2013 р.

м.Київ

СКЛАД РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ VII МІЖНАРОДНОЇ НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ WEB-КОНФЕРЕНЦІЇ «КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ»

Свідерський В.А.	д.т.н., проф. зав. кафедри ХТКМ, ХТФ, НТУУ «КПІ»
Петухов А.Д.	д.т.н., проф., професор кафедри ХТКМ, ХТФ, НТУУ «КПІ»
Мікульонок І. О.	д.т.н., проф., зам. першого проректора НТУУ «КПІ»
Яхно О.М.	д.т.н., проф., зав. кафедри ПГМ, ММІ НТУУ «КПІ»
Черняк Л.П.	д.т.н., с.н.с., професор кафедри ХТКМ, ХТФ, НТУУ «КПІ»
Круглицька В.Я.	к.т.н., проф., професор кафедри ХТКМ, НТУУ «КПІ»
Токарчук В.В.	к.т.н., доцент, доцент кафедри ХТКМ, ХТФ, НТУУ «КПІ»
Ткач Н.О.	к.т.н., доцент, доцент кафедри ХТКМ, ХТФ, НТУУ «КПІ»
Глуховський В.В.	к.т.н., доцент, доцент кафедри ХТКМ, ХТФ, НТУУ «КПІ»
Пахомова В.М. (техн. секретар)	асистент кафедри ХТКМ, ХТФ, НТУУ «КПІ»
Пащенко Є.О.	д.т.н., с.н.с., ІНМ НАН України
Шумський В.П.	д.х.н., с.н.с. ІХВС НАН України
Колосов А.Є.	д.т.н., п.н.с. кафедри ХПСМ, ІХФ, НТУУ «КПІ»
Савельєва Н.В.	к.т.н., зам. директора з наукової роботи НДІ «Еластик»
Тодосійчук Т.Т.	д.х.н., с.н.с. ІХВС НАН України

В авторській редакції
Укладач: Пахомова В.М.
Дизайн обкладинки: Осьмаков О.Г.

Збірка матеріалів VII Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали» (травень 2013 р). Укладач: Пахомова В.М. 151 с.

Збірка містить матеріали доповідей, в яких висвітлюються сучасні проблеми в технології композиційних матеріалів, розглядаються методи, розробки, обладнання та впровадження нових технологічних рішень, фундаментальні проблеми створення нових композицій на основі неорганічних та полімерних матеріалів.

Наклад 70 примірників
(с) Усі права авторів захищені. Використання
матеріалів тільки з письмової згоди авторів, 2013

Секція №1
КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛІЧНИХ І
СИЛКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ
(МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ, ОБЛАДНАННЯ, ВИРОБИ)

1	Дорогань Н.О., Свідерський В.А., Черняк Л.П.	Вплив мінералізатору на структуроутворення клинкеру для білого цементу	10
2	Сидоренко К.С., Глуховський В.В.	Використання відходу глиноземного виробництва – червоного шламу при виготовленні цементу	16
3	Буюн О.О.	Активні мінеральні добавки на основі гідросилікатів кальцію	17
4	Пішкало М.М.	Порівняльні характеристики ніздрюватих бетонів	20
5	Круглицька В.Я., Пахомова В.М., Неїло А.Б.	Визначення характеристик тампонуєчих сумішей	22
	Головко Л.Ф., Сороченко В.Г., Гончарук О.О., Лутай А.М.	Вплив модифікації поверхні зерен надтвердих матеріалів на фізико-механічні властивості композитів	25
7	Головко Л.Ф., Сороченко В.Г., Гончарук О.О., Лутай А.М.	Вплив нанодисперсних плазмохімічних металевих порошків на фізико-механічні властивості композитів	27
8	Головко Л.Ф., Сороченко В.Г., Гончарук О.О., Лутай А.М.	Оцінка впливу функціональних добавок на експлуатаційні властивості композитів	30
9	Дубровин І.В. Кашин Г.Н.	Синтез порожнинних наносфер діоксиду титану	32
10	Дашкова Т.С., Глуховський І.В., Глуховський В.В.	Стінові конструкції з комбінованим армуванням	35
11	Дашкова Т.С., Глуховський В.В., Глуховський І.В.	Склоцементні композиції для стінових конструкційних елементів нормального твердіння	39
12	Абрамов Н.В., Дубровин І.В.	Синтез, структура и магнитные характеристики однодоменных наночастиц твердых растворов $(Fe_{1-x}Ni_x)Fe_2O_4$	46
13	Харченко О.О.	Білий наповнювач для водорозчинних фарб	49
14	Котел Л.Ю., Бричка С.Я., Бричка А.В.	Синтез и физико-химические свойства нанокompозитов каолин/ SeO_2	51
15	Круглицька В.Я., Пахомова В.М., Осьмаков О.Г., Рассолова Л.О.	Дослідження структурно- механічних властивостей глинистих суспензій під впливом полімерного реагенту	53
16	Флейшер Г.Ю., Токарчук В.В., Василькевич О.І., Безпала Л.О.	Добавки для бетонів	55
17	Васильєва О.О., Сиволапов П.В., Миронюк О.В.	Реологічні властивості суспензій карбонату кальцію в присутності аніонних поверхнево-активних речовин	57

18	Токарчук В.В., Фаваз Н.А., Свідерський В.А.	Розширлива добавка на основі модифікованого вапна	60
19	Струкова К.С., Михасик В.М.	Використання волластоніту в виробництві бетонів	62
20	Токарчук В.В., Сокольников В.Ю., Штемберська М.В.	Вплив термооброблених алюмосилікатних матеріалів на фізико-механічні властивості цементів	64
21	Носанчук Т.П., Круш Є.А., Дорогань Н.О., Черняк Л.П.	Особливості складу і напрямки застосування золи-виносу Бурштинської ТЕС	66
22	Шаповал А.А., Сауліна Ю.В., Левківська О.М., Романчук Б.В., Шаповал Арт.А.	Теплопровідність пористих металоволокнистих матеріалів для хімічного обладнання: дослідження і методика визначення	69

Секція №2
КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРІВ
(МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ, ОБЛАДНАННЯ, ВИРОБИ)

23	Гончаренко В.В. , Лобода П.И., Гончаренко М.В. , Микульєнок І.О., Пристайлов С.О. , Ткаченко А.О.	Терморезисторные ленточные активные элементы из металлополимерного композита с памятью формы в режиме выполнения механической работы	75
24	Лютый П.В.	Виготовлення композиційних матеріалів на основі відходів термопластичних полімерів та подрібнених пачок з-під соку	78
25	Микульєнок І.О., Сіцинська Л.В., Шалькевич О.О., Шевченко В.С.	Композиційний матеріал для виготовлення мішеневих щитів	82
26	Гончаренко В.В., Микульєнок І.О., Лобода П.И., Пристайлов С.О., Гончаренко М.В., Ткаченко А.О.	Спосіб утворення нерознімного з'єднання елементів різного призначення з полімерних і композиційних матеріалів	84
27	Казарин Д.А., Волкотруб Н.П., Прилуцкий М.И.	Новые электропроводящие добавки для полимерных композиционных материалов	87
28	Берладир К.В., Свидерский В.А., Томас А.А., Руденко П.В., Будник А.Ф.	Структурная модификация фторопласта-4 с целью повышения эксплуатационно-технологических свойств композитов на его основе	90
29	Можеєнко Ю.О	Залежність коефіцієнту динамічності від форми та кута армування ортотропної пластини	91

30	Skipinets A.V., Barabash E.S., Saenko N.V., Blokha N.N.	Influence of the of fillers on the rheological properties of the vibration absorbing compositions	94
31	Герасимов Г.В., Гончаренко В.В., Кулинич А.В., Витвицкий В.М., Малащук Н.С.	О промышленном использовании стандартной магнитной ленты	96
32	Буртна І.А., Гачечіладзе О.О., Мурашко М.М.	Перспектива очищення біогазу за допомогою первапораційних полімерних мембран	99
33	Головка О.В., Піднебесний А.П., Яковенко Л.О., Козловська О.О.	Дослідження основних експлуатаційних параметрів виробів, які використовуються у внутрішньому середовищі організму людини	102
34	Грубський А.А., Кімак І.М., Гусарь Ю.В., Медведева В.І., Піднебесний А.П., Петухов А.Д.	Дослідження контролю показників якості полімерних композиційних еластомерних матеріалів методами руйнівного контролю в гумотехнічній галузі	104
35	Дребезова Л.П., Пасько Н.И., Савельева Н.В., Поднебесный А.П., Мищенко С.Ю., Осьмаков О.Г.	Исследование свойств резин на основе бутадиен- нитрильного каучука с применением таурита ТС-Д	107
36	Мельник Л.О., Богатиренко О.О., Савельева Н.В., Зубенко Ю.В., Осьмаков О.Г.	Вивчення впливу антиструктуруючої добавки на властивості силіконової гуми	109
37	Пижова К.Д., Піднебесний А.П., Савельєва Н.В., Гринько І.М., Свідерський В.А.	Модифікація вторинних композиційних матеріалів деревиною та каоліном	111
38	Юрченко А.В., Кривенко А.В., Пастух О.С., Осьмаков О.Г., Шнирук О.М.	Охлаждения вузькоформатного полімерного рукава стікаючим шаром води	113
39	Кривенко А.В., Юрченко А.В., Пастух А.С., Шнырук О.Н., Осьмаков О.Г.	Непрерывное физическое вспенивание рулонных изделий из ПЭВД	116
40	Шадріков О.С., Свідерський В.А. Петухов А.Д.	Дегідратація і гідратація води природним клиноптилолітом	119

41	Шадріков О.С., Баумер В.Л., Петухов А.Д., Нудченко Л.А.	Рентгеноструктурний аналіз природного клиноптилоліту.	122
42	Комаха В.О., Шульга О.С.	Вимоги до властивостей білих пігментів- наповнювачів як складових водно-дисперсійних фарб	125
43	Исай Ю.О., Мирошникова К.О., Рубан О.С., Сикорский А.А.	Влияние поверхностно-активных добавок на реологическое поведение водных суспензий волластонита	126
44	Исай Ю.О., Мирошникова К.О., Рубан О.С., Сикорский А.А.	Изучение влияния свойств поверхности волластонита на реологическое поведение водных суспензий	129
45	Сикорский А.А., Крамаренко А.А., Мозоль В.И., Сибирук В.П.	Реологическое поведение водных суспензий каолина в присутствии поверхностно-активных веществ	131
46	Домініченко Р.Г., Зінченко Я.М.	Воднодисперсійні матеріали на основі епоксидних смола	133
47	Клещова А.О., Оськін Є.В., Шнирук О.М.	Вплив концентрації спінювача і конструкції головки на якість спінювання	136
48	Солтаниберешне Мехрзад, Шнирук О.М., Басалкевич В.А., Боженко Т.С., Осьмаков О.Г.	Вплив просторового зшивання на прозорість плівки з ПЕВТ	139
49	Боженко Т.С., Петренко С.Д., Петухов А.Д.	Екструзійна підготовка зразків для досліджень наповнених ПКМ	141
50	Круглицька В.Я., Пахомова В.М., Астафеева П.В., Юнін Є.О. Бригинець Р.В.	Термостабільність наповнених поліорганосилоксанових покриттів	143
51	Мілоцький Р., Ламбарі Ш., Понсан– Епайард Ф., Дебарно Д.	Металізація виробів з пластмас без Cr^{+6}	148
	Алфавітний показник		150

СЕКЦІЯ №1

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛІЧНИХ І
СИЛКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ
(МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ, ОБЛАДНАННЯ, ВИРОБИ)

Н.О. ДОРОГАНЬ, аспірант, В.А. СВИДЕРСЬКИЙ, доктор техн. наук, професор,
Л.П. ЧЕРНЯК, доктор техн. наук
Національний технічний університет України «КПІ», м. Київ

ВПЛИВ МІНЕРАЛІЗАТОРУ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ КЛІНКЕРУ ДЛЯ БІЛОГО ЦЕМЕНТУ

Наведено результати комплексного дослідження коагуляційного і кристалізаційного структуроутворення дисперсних систем сировинної суміші для виготовлення білого портландцементу. Показано вплив добавки мінералізатору на структурно - механічні та реологічні характеристики цементного шламу і фазовий склад клінкеру.

Приведены результаты комплексного исследования коагуляционного и кристаллизационного структурообразования дисперсных систем сырьевой смеси для изготовления белого портландцемента. Показано влияние добавки минерализатора на структурно - механические и реологические характеристики цементного шлама и фазовый состав клинкера.

Results over of complex research of coagulative and crystallizational structures of the dispersible systems of raw material mixture for making of white cement are brought. Influence of addition of mineralizer on on structural-mechanical and reological properties of cement slurry and phase composition of clinker are shown.

Ключові слова: цемент білий, клінкер, склад, мінералізатор, реологія, фази кристалічні.

Вступ

Білий цемент займає особливе місце серед в'язучих будівельних матеріалів, проте на цей час в Україні не виробляється і є продуктом імпорту. Відновлення національного виробництва білого цементу має відбуватися на інноваційній основі з урахуванням особливості структуроутворення матеріалу в технологічному процесі. В цьому контексті важливими є як регулювання параметрів водної дисперсної системи цементного шламу, та фазового складу клінкеру, в напрямку чого виконана дана робота.

Вибір і характеристика об'єктів дослідження

Якість цементного клінкеру може бути характеризовано: хімічним складом; числами модулів, що відображають кількісне співвідношення основних оксидів; структурою, вмістом і морфологією основних клінкерних мінералів [1-3].

Відповідно до вимог хімічної технології виробництва білого цементу [4] щодо мінімізації вмісту барвних оксидів у вихідній сировині в роботі для виготовлення клінкеру застосовано збагачену сировину родовищ України: як карбонатний компонент крейду Новгород-Сіверську марки ММС-1, як глиноземний компонент каолін глуховецький КС-1 та кварцовий пісок.

Аналіз результатів розрахунків, отриманих із застосуванням створеної комп'ютерної програми «Клінкер», показав, що в інтервалі заданих значень коефіцієнту насичення КН від 0,80 до 0,95 концентрація барвних оксидів в сумішах досліджуваної сировини суттєво зменшується із зростанням числа кремнеземного модулю n до 3,0-3,5.

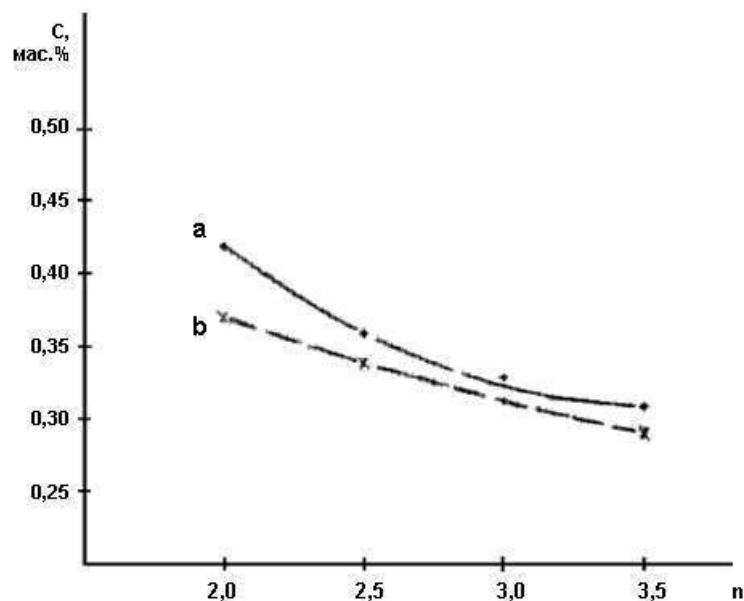


Рис. 1. Залежність концентрації барвних оксидів від кремнеземного модулю: а – при КН=0,80, б- при КН=0,95

Згідно з цим висновком об'єктами дослідження стали суміші вказаної сировини АМ5 та АМ2б з добавкою CaCl₂ в якості освітлювача і мінералізатора (табл. 1), що характеризуються значеннями КН = 0,86, n = 3,35, p = 19,9.

Таблиця 1. Хімічний склад сировинної суміші

Назва проби	Вміст оксидів, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	В.п.п	Сума
Сировинна суміш	15,23	4,33	0,16	44,14	0,29	0,02	35,83	100,0
Клінкер	23,73	6,75	0,25	68,79	0,45	0,03	-	100,0

Мінералогічний склад сировинних сумішей характеризується системою кальцит – кварц – каолінит.

Коагуляційна структура цементного шламу

Ефективність введення малих добавок мінералізатору в сировинні суміші досягається при застосуванні мокрого або комбінованого способів виробництва цементу. Звідси витікає необхідність визначення впливу мінералізатору на коагуляційне структуроутворення водних систем сировинної суміші - цементного шламу [5,6].

Дослідження деформаційних процесів водних дисперсних систем показало (табл. 2,3), що за характером розвитку деформацій – швидкої еластичної ϵ_0' , повільної еластичної ϵ_2' і пластичної $\epsilon_1'\tau$ проби шламу відносяться до IV-го структурно-механічного типу, коли $\epsilon_1'\tau > \epsilon_0' > \epsilon_2'$. Разом з тим відзначаються суттєві відмінності в кількісних значеннях і співвідношенні вказаних різновидів деформації.

Встановлено, що під впливом мінералізатору проба АМ2б відрізняється від АМ5 суттєво більшим розвитком деформацій ϵ_0' і ϵ_2' , $\epsilon_1'\tau$, що дорівнюють $1,65 \cdot 10^8$, $0,96 \cdot 10^8$, $37,24 \cdot 10^8$ проти відповідно $0,32 \cdot 10^8$, $0,09 \cdot 10^8$, $1,66 \cdot 10^8$. При цьому проба АМ2б у порівнянні з АМ5 характеризується меншими показниками шведівської η_1 і бінгамівської η_m^X в'язкості та умовного модуля деформації E_e , що свідчить про зменшення числа і міцності контактів частинок дисперсної фази при їх однаковій загальній концентрації. Наслідком цього є зменшення статичної P_{k1} і динамічної P_{k2} межі плинності.

Таблиця 2. Структурно-механічні характеристики проб цементного шламу

Код проби (вологість, мас.%)	Модуль швидкої еластичної деформації $E_1 \cdot 10^{-4}$, Па	Модуль повільної еластичної деформації $E_2 \cdot 10^{-4}$, Па	Умовна статична межа плинності $R_{к1}$, Па	Найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$, Па·с	Еластичність λ	Статична пластичність $\frac{P_{к1}}{\eta_1} \cdot 10^{-2}$, с ⁻¹	Період істинної релаксації θ_1 , с	Умовний модуль деформації $E_\epsilon \cdot 10^{-3}$, ерг/см ³
AM5 (37,4)	63,4	218,1	0,77	12,1	0,23	0,06	25	1,18
AM2b (37,4)	12,13	20,89	0,25	5,37	0,38	0,05	10	0,50

Превалюючий розвиток пластичних деформацій ϵ_1 'т, особливо в випадку суміші AM2b, вказує на добру плинність досліджуваних проб шламу. При цьому стійкість, що визначається коефіцієнтом $K_y = \epsilon_0' / C$ (де C – концентрація дисперсної фази), в випадку шламу AM2b дещо більша – 0,03 проти 0,07.

Таблиця 3. Реологічні показники проб цементного шламу

Код проби (вологість, мас.%)	умовна динамічна межа плинності $R_{к2}$, Па	найменша пластична в'язкість $\eta_m \cdot 10^{-2}$, Па·с	динамічна пластичність $\Psi \cdot 10^4$, с ⁻¹
AM5 (37,4)	3,83	1,05	0,036
AM2b (37,4)	3,40	0,24	0,142

Фазовий склад клінкеру

Клінкер є основною складовою портландцементу, що визначає властивості в'язучого матеріалу. При цьому показники власних властивостей клінкеру залежать від його фазового складу, що є наслідком структурних перетворень сировинних компонентів і термхімічних реакцій взаємодії між ними та продуктами їх руйнування в процесі випалу [7,8]. Звідси витікає необхідність визначення впливу мінералізатору на кристалізаційне структуроутворення сировинної суміші.

Рентгенофазовий аналіз проби дослідних сумішей, проведений з застосуванням дифрактометру ДРОН – 3, дозволив виявити особливості мінералогічного складу досліджуваних сировинних сумішей та їх фазового складу після випалу [9]. Очевидно (рис. 2), що мінералогічний склад вихідної сировинної суміші характеризується вмістом кальциту (характерні рефлекси 3,86; 3,03; 2,09; 1,91; 1,92; 1,88; 1,63; 161 А), що є основною складовою частиною крейди; кварцу (характерні рефлекси 4,25; 3,35; 2,45; 2,28; 2,23; 2,13; 1,98; 1,82; 1,521,51; 1,37 А), що крім піску є домішкою каоліну і крейди; каолініту (характерні рефлекси 7,17; 3,58; 2,85; 2,39; 2,28; 1,92; 1,59; 1,54 А), що є основною складовою частиною каоліну КС – 1.

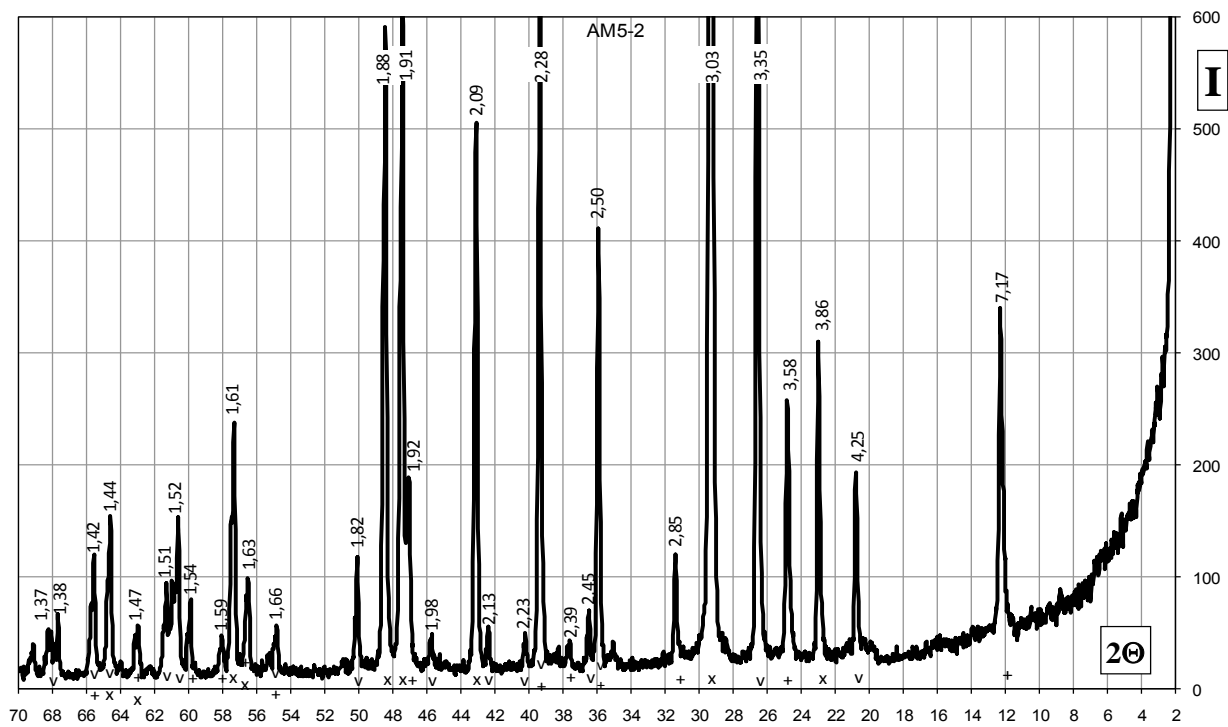


Рис. 2. Дифрактограма сировинної суміші АМ5
Позначення: х кальцит, v кварц, + каолінит

При температурі 500-600° С має місце дегідратація і руйнування ґратки каолініту, а при подальшому збільшенні температури до 900-1200 °С проходить процес розкладу карбонату кальцію і виникають реакції у твердому стані між СаО як основним оксидом і кислотними оксидами каоліну (SiO_2 , Al_2O_3) з утворенням з них силікатів, алюмінатів кальцію. При подальшому зростанні температури випалу до понад 1300°С інтенсифікується розвиток рідкої фази – часткове плавлення матеріалу, що триває до максимальної температури випалу та наступного охолодження до 1300°С. При цьому в твердому стані лишається, головним чином, двохкальцієвий силікат, який також частково розчиняється у рідкій фазі і поєднуючись з СаО утворює трьохкальцієвий силікат у вигляді дрібних, але здатних до зростання, кристалів. Визнано, що портландцементний клінкер в основному складається з кристалічних утворень аліта C_3S , беліта C_2S та проміжної речовини, до якої відносять алюмінати і алюмоферрити кальцію, залишкові вільні СаО, MgO та незакристалізоване скло.

Результати рентенофазового аналізу проби АМ5 після випалу на максимальну температуру 1400°С (рис. 3) свідчать про новоутворення кристалічних фаз: двохкальцієвого силікату C_2S (характерні рефлекси 4,33; 3,85; 3,24; 2,79; 2,75; 2,55; 2,52; 2,45; 2,41; 2,19; 2,09; 2,05; 2,02; 1,99; 1,94; 1,81; 169 А); трикальцієвого силікату C_3S (характерні рефлекси 3,04; 3,02; 2,97; 2,79; 2,61; 2,13; 1,77; 1,63; 1,49 А); трикальцієвого алюмінату C_3A (характерні рефлекси 4,07; 2,70; 2,28; 2,19; 1,91; 1,56 А); геленіту C_2AS (характерні рефлекси 2,88; 2,32; 2,28; 1,91; 1,88; 1,77; 1,71; 1,61; 1,54; 1,52 А).

Відомо про вплив мінералізаторів, зокрема хлоридів, на прискорення процесів утворення і зменшення максимальної температури формування кристалізаційної структури клінкеру. Як підтверджують отримані результати введення мінералізатору суттєво впливає на процеси фазоутворення (рис. 4). Так при порівнянні проб АМ5 і АМ2b з мінералізатором в останній проявляється інтенсифікація розвитку фаз двохкальцієвого силікату C_2S (збільшенні інтенсивності рефлексів 2,79; 2,75; 1,99; 1,94; 1,45 А), трикальцієвого силікату C_3S (збільшення інтенсивності рефлексів 3,04; 2,79; 2,61; 1,63 А) та геленіту C_2AS (збільшення інтенсивності рефлексів 2,32; 2,61; 1,77; 1,61 А).

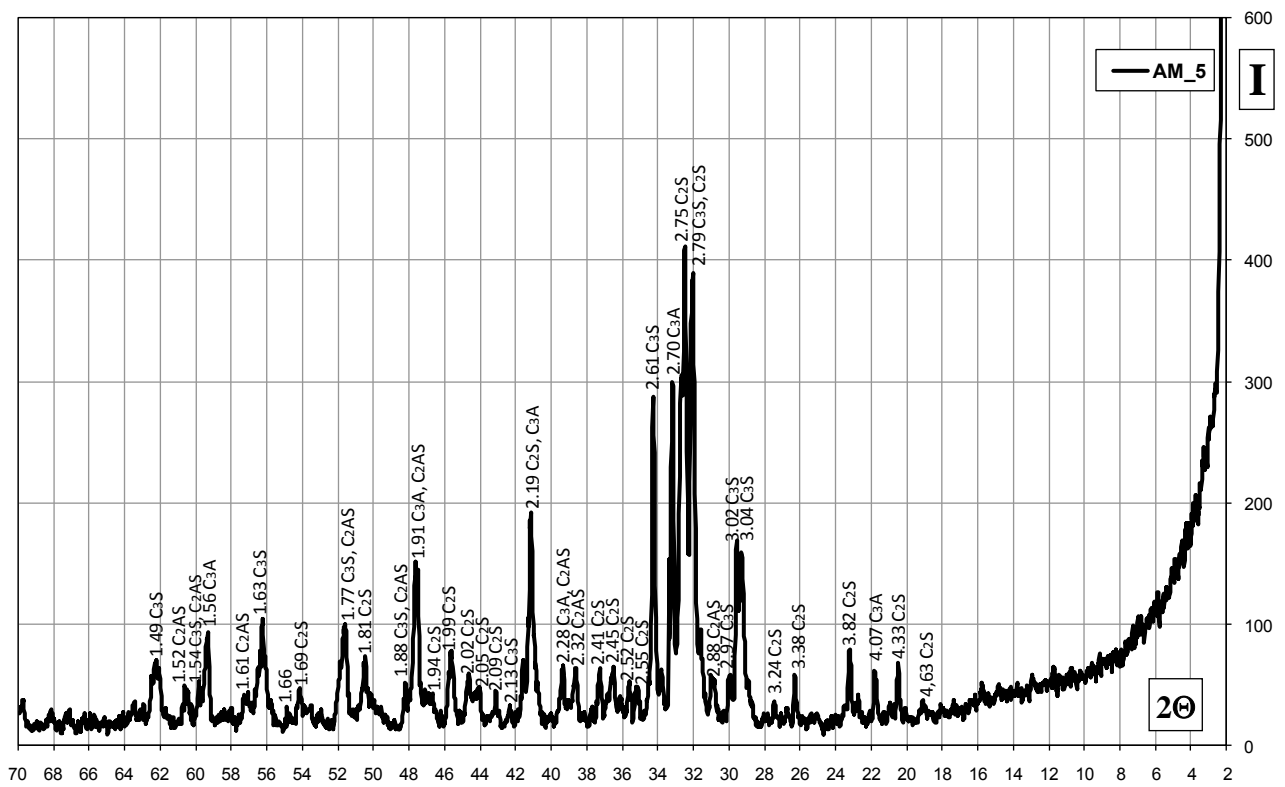


Рис. 3. Дифрактограма проби клінкеру АМ5 після випалу на 1400°C

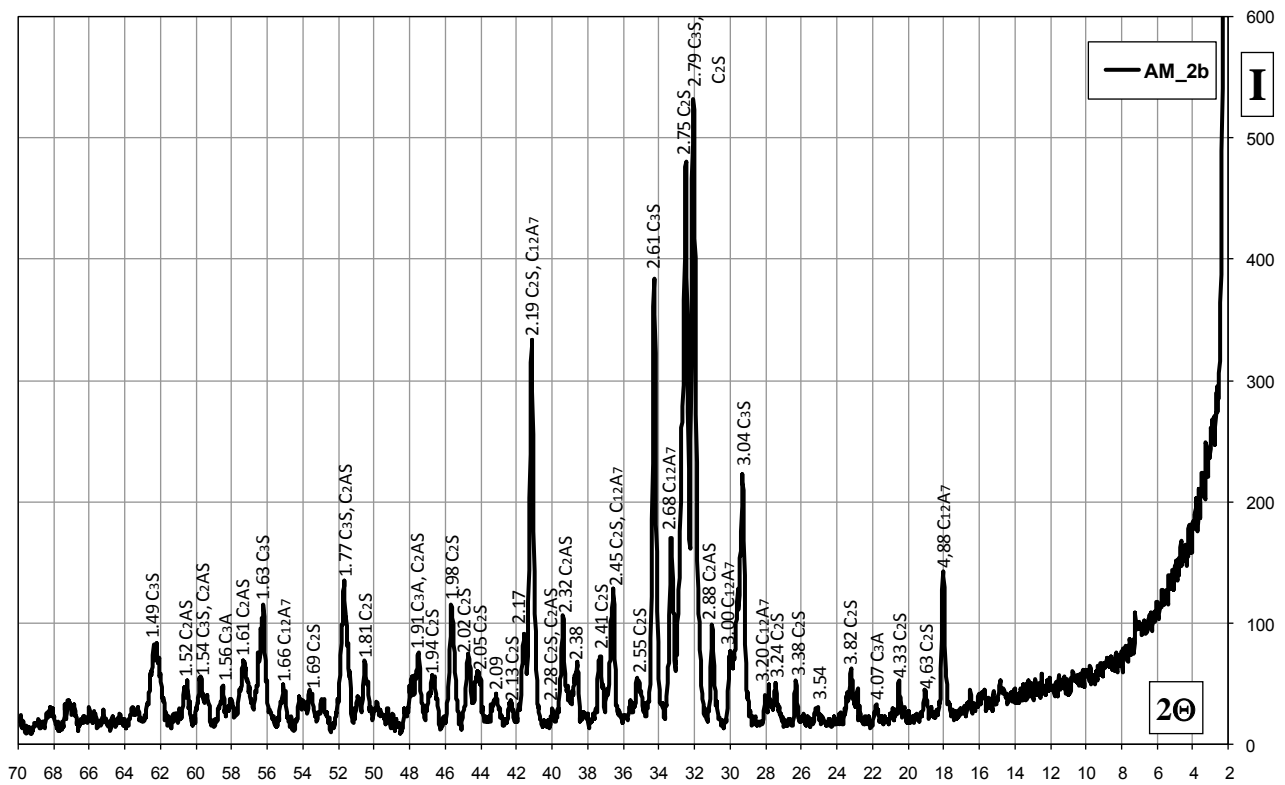


Рис. 4. Дифрактограма проби клінкеру АМ2б після випалу на 1400°C

Одночасно у випадку АМ2b спостерігається відносно зменшення кількості трикальцієвого алюмінату C_3A (за інтенсивністю рефлексів 4,07; 2,70; 1,91; 1,56 А) і новоутворення майєніту $C_{12}A_7$ з характерними рефlekсами 4,88; 3,20; 2,68; 2,45; 2,19; 1,66 А.

При цьому слід відзначити, що кристали майєніту суттєво відрізняються від інших визначених кристалічних фаз своєю безбарвністю і фізичними характеристиками, в тому числі оптичними, що має впливати на коефіцієнт заломлення світла та відповідно ступень білизни клінкеру.

Висновки

1. Важливою умовою оптимізації складу сировинної суміші для виробництва портландцементу мокрим і комбінованим способами є досягнення певних параметрів коагуляційної структури шламу і оптимізація фазового складу клінкера.

2. Структурно-механічні і реологічні властивості шламу як водної дисперсної системи залежать від хіміко-мінералогічного складу, властивостей поверхні, розміру частинок і концентрації дисперсної фази. При цьому введення добавки $CaCl_2$ у сировинну суміш для одержання клінкеру білого цементу на основі збагаченої крейди і каоліну сприяє зменшенню в'язкості шламу при однаковій концентрації дисперсної фази.

3. Комплексне застосування збагачених компонентів і мінералізатора у складі сировинної суміші сприяє підвищенню рухливості і плинності шламу при зменшенню його вологості, що має практичне значення для інтенсифікації технологічних операцій та ресурсозбереження, а досягнення після випалу мінімізації залізовмісних фаз клінкеру та синтез майєніту обумовлює підвищення білизни цементу.

Література:

1. Технология вяжущих веществ. Под общ. ред. Юнга В.Н. / Боков А.Н., Бутт Ю.М., Дейнека В.К., Окороков С.Д., Юнг В.Н. – М.: Госстройиздат, 1947. – 327 с.
2. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. - М.: Высшая школа, 1980. - 460 с.
3. Теория цемента / под ред. А.А.Пашенко. – К.: Будівельник, 1991. -168 с.
4. Зубехин А.П. Белый портландцемент / А.П. Зубехин, С.П. Голованов, П.В. Кирсанов. - Ростов н/Д.: Ростовский гос. ун-т, 2004. - 263 с.
5. Пашенко А.А. Регулирование процессов структурообразования сырьевых цементных шламов / А.А. Пашенко, Н.Н. Круглицкий, Л.С. Чередниченко, И.Ф. Руденко – К.: Вища школа, 1973. - 67 с.
6. Физико-химическая механика дисперсных минералов. Под общ. ред. Круглицкого Н.Н. / Ничипоренко С.П., Круглицкий Н.Н., Панасевич А.А., Хилько В.В. – К.: Наукова думка, 1974. – 246 с.
7. Будников П.П., Сологубова О.М. Изучение реакций между каолином и $CaCO_3$ и получение белого цемента / П.П. Будников. Избранные труды. – К.: Изд. АН УССР, 1960. – с. 323-336.
8. Классен В. К. Обжиг цементного клинкера. - Красноярск.: Стройиздат, Красноярск. отд., 1994.- 323 с.
9. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев - М.: Высшая школа, 1981.-334 с.

К.С. СИДОРЕНКО, В.В. ГЛУХОВСЬКИЙ, к.т.н., доцент
Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут",
м.Київ

ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДУ ГЛИНОЗЕМНОГО ВИРОБНИЦТВА – ЧЕРВОНОГО ШЛАМУ ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ ЦЕМЕНТУ

Червоний шлам характеризується рядом цінних властивостей – постійним хімічним складом, значним вмістом полуторних оксидів та тонкою дисперсністю. І так, як він складається на величезних шламових полях та містить в своєму складі луги і важкі метали, які представляють загрозу для навколишнього середовища, питання про його використання в якості сировини для цементу залишається актуальним на сьогодні.

Красный шлам характеризуется рядом ценных свойств - постоянным химическим составом, повышенным содержанием полуторных оксидов и тонкой дисперсностью. И так, как он складывается на огромных шламовых полях и содержит в своем составе щелочи и тяжелые металлы, которые представляют угрозу для окружающей среды, вопросы о его использовании в качестве сырья для цемента остаются актуальными на сегодня.

Red sludge is characterized by a number of valuable properties: constant chemical composition, a high content of sesquioxides and fine dispersion. As long as it is disposed at the huge slurry fields and contains complex alkali and heavy metals that pose a threat to the environment, questions concerning its use as a raw material for cement remain relevant today.

Ключові слова: червоний шлам, утилізація, цемент, клінкер, сировинний компонент.

При отриманні глинозему з бокситів лужним способом Байера утворюються відходи виробництва - так званий червоний шлам, який складається на величезних шламових полях поблизу глиноземних заводів. Червоний шлам містить луги і важкі метали, тим самим несучи в собі потенційну загрозу для навколишнього середовища. Тому питання його використання в якості сировини, а також повної його утилізації залишаються актуальними до цього дня [1].

Червоний шлам характеризується рядом цінних властивостей (постійним хімічним складом, значним вмістом полуторних оксидів та тонкою дисперсністю). В зв'язку з цим досліджувалась можливість його використання в якості компонента сировинної цементної суміші.

Для оцінки якості та властивостей цементів, отриманих з використанням червоного шламу, проаналізовано п'ять клінкерів з різним вмістом в них відходу (5 складів з різними значеннями коефіцієнта насичення 0.95, 0.9, 0.85, 0.8 і 0.75 відповідно). Клінкери всіх досліджуваних складів відносяться до алюмоферитних, так як вміст в них чотирьохкальцієвого алюмофериту перевищує 18%, а вміст трьохкальцієвого алюмінату менше 1%.

В залежності від величини коефіцієнта насичення клінкери можна розділити по видам: клінкери з $КН=0.95$ відносяться до високоалітових – вміст трьох кальцієвого силікату в них перевищує 60% (склад 1), з $КН=0.9$ до алітових - вміст трьох кальцієвого силікату перевищує 50% (склад 2), з $КН=0.85$ та $КН=0.8$ до алітобілітових (склад 3 і 4), з $КН=0.75$ до філітових – вміст двухкальцієвого силікату в них перевищує 35% (склад 5).

При дослідженні отриманих клінкерів були виявлені кращі їх відмінності у порівнянні з клінкерами звичайних складів [2]:

- сировинні шлами відрізняються досить великими значеннями текучості;
- суспензії сировинних цементних сумішей відрізняються підвищеною міцністю коагуляційної структури;

- склади відрізняються більш високим ступенем дисоціації карбонату при більш низькій температурі;

- при випалі досліджуваних шихт спостерігається інтенсивне зв'язування вапна за рахунок реакцій в твердій фазі: 70-80% всього вапна зв'язується при температурі, нижче 1000⁰С, до 90% вапна – нижче 1200⁰С.

- розплав утворюється при низьких температурах та володіє зниженою в'язкістю;

- склади характеризуються низькими температурами спікання та мають зв'язування СаО при клінкероутворенні краще;

- цементи відрізняються зниженою водопотребою;

- марочна міцність досліджуваних цементів досить висока.

- властиве цементам з підвищеним вмістом алюмоферитів кальцію зменшення виділення тепла при гідратації дозволяє отримати низькотермічний цемент та цемент з помірною екзотермією при вмісті аліту не більше 50%.

Окрім використання цементів для виробництва бетону, інших сумішей та в різних будівельних роботах, цемент з помірною екзотермією, у поєднанні зі стійкістю до сульфатної та хлоридної агресії робить його перспективним з точки зору використання в гідротехнічному будівництві [3].

Можемо зробити висновок, що використання червоного шламу в якості сировинного компоненту при отриманні портландцементу надає позитивний вплив на властивості сировинного цементного шламу.

Література:

1. Новые цементы : учебник / под. общ. ред. А.А. Пашенка. – К.: «Будівельник», 1978. – 220 с.
2. Сычев М.М. Технологические свойства сырьевых цементных шихт [Текст] / М.М. Сычев. - Л.М.: Госстройиздат, 1962.- 136 с.
3. Пашенко, О.О В'язучі матеріали [Текст] / О.О. Пашенко, В.П. Сербін, О.О. Старчевська. - К.: Вища школа, 1995. – 416 с.

УДК 666.965

БУЮН О.О.

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут",
м.Київ

АКТИВНІ МІНЕРАЛЬНІ ДОБАВКИ НА ОСНОВІ ГІДРОСИЛКАТІВ КАЛЬЦІУ

Добавки, що надають легуючу дію на гідратаційні процеси при твердінні цементів, отримали назву крентів (кристалізаційні компоненти). Кренти - це синтетичні добавки різного хімічного і мінералогічного складу, введення яких в цемент при помелі суттєво впливає на кінетику процесів гідратації клінкерних мінералів, кристалізацію новоутворень і їх морфологію при твердінні цементного каменю, покращують будівельно-технічні властивості.

Добавки, оказывающие легирующее действие на гидратационные процессы при твердении цементов, получили название крентов (кристаллизационные компоненты). Кренты - это синтетические добавки различного химического и минералогического состава, введение которых в цемент при помеле существенно влияет на кинетику процессов гидратации клинкерных минералов, кристаллизацию новообразований и их морфологию при твердении цементного камня, улучшают строительно-технические свойства.

The additives having alloying effect on hydration processes at curing of cements, received the name cements (crystallizational components). Cements are synthetic additives of the various chemical and mineralogical composition, their introduction into cement at a grinding stage significantly influences kinetics of hydration processes of brick minerals, crystallization of new growths and their morphology when curing a cement stone, and improves the construction and technical properties.

Ключові слова: кренти, клінкер, гідросилікат кальцію, гідратація.

Технологія будівельних матеріалів нерозривно пов'язана з використанням дисперсних систем, що складаються з твердої, рідкої і газоподібної фаз (Т+Р+Г). Основним завданням технології є переведення вільнодисперсних систем, тобто систем з рухомою твердою фазою в зв'язанодисперсний стан в результаті послідовної трансформації первісної коагуляційної структури в конденсаційну і далі - в структуру вищого порядку і міцності - кристалізаційну.

Процеси гідратації і твердіння цементу є глибоко взаємопов'язаними, і керувати цими процесами можна лише на основі детального аналізу механізму цих процесів. Тому для прискорення процесу твердіння необхідно інтенсифікувати процес утворення первинної дисперсної системи за рахунок зміни іонного складу води, регулювання її адсорбційних властивостей, застосуванням електрофізичних методів зовнішнього впливу та посилення процесу диспергування шляхом додаткового підведення тепла до системи. Підвищити міцність цементного каменю і виробів на його основі можна шляхом організації рівномірної кристалічної структури в момент перекристалізації первинних продуктів гідратації за рахунок введення кристалізаторів цементу (крентів).

Кренти - це синтетичні добавки різного хімічного і мінералогічного складу, введення яких в цемент при помелі суттєво впливає на кінетику процесів гідратації клінкерних мінералів, кристалізацію новоутворень і їх морфологію при твердінні цементного каменю, покращують будівельно-технічні властивості. Так як введення крентів істотно змінює фізичні, хімічні та механічні властивості цементу, то їх можна віднести до легуючих.

Кренти вводяться в цемент при помелі і слугують кристалізаційною затравкою для тверднучої цементно-водної системи. Добавки-кренти легують цемент при замішуванні водою в процесі гідратації і кристалізації гідратних новоутворень, взаємодіють з гіпсом і клінкером з утворенням високоактивних (вступаючих в реакції в момент утворення) гідратних продуктів, що в цілому підвищує гідравлічну активність цементу. Від характеру взаємодії різних компонентів (сульфатні, алюмінатні, силікатні складові), що містяться в крентах, залежить фазовий склад цементного каменю. Це дозволяє з одного і того ж клінкеру отримувати цементи з різними властивостями.

В цілому дія крентів заснована на їхньому впливі на кінетику фазових перетворень. Залежно від кількісного і якісного складу кренти можуть істотно збільшувати або зменшувати швидкість гідратації і особливо формування кристалів новоутворень, а також зміщати рівновагу при гідратації в бік зародження кристалогідратів силікатів кальцію, зв'язуючи утворений в результаті гідролізу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в низькоосновні гідросилікати кальцію і сприяючи утворенню дрібнокристалічних фаз на ранніх стадіях твердіння. Введення крентів викликає також змінення форми, розмірів і розподілу структурних складових, складу та стану кристалів.

В процесі гідратації та твердіння в залежності від хімічного та мінералогічного складів крентів утворюються різні нові фази - хімічні сполуки, тверді розчини, нові структурні модифікації, що призводить до зміни морфології гідратів.

Позитивний вплив крентів на міцнісні характеристики цементу має як хімічні, так і фізичні фактори. Хімічні фактори - це прискорення процесів гідратації клінкерних мінералів і утворення центрів кристалізації. В системі портландцементний клінкер - гіпс - крент - вода значно прискорені процеси зв'язування гіпсу, особливо в цементах тонкого помелу, і

утворення високосульфатної форми гидросульфоалюмінату кальцію і його твердих розчинів, а також гидросилікатів кальцію. Кренти сприяють утворенню більш раціональної структури тверднучого цементу за рахунок запобігання переходу високосульфатної форми гидросульфоалюмінату кальцію в низькосульфатну і прискорює перетворення гексагональних гидроалюмінатів кальцію в кубічні.

Введення крентів обумовлює більшу різноманітність складів гидросилікатів кальцію в тверднучому цементному камені. Крім того, спостерігається підвищений вміст еtringіту, який розміщений більш рівномірно, ніж в цементному камені без крентів.

Гідратаційні легування цементів крентами - практично універсальний технологічний прийом, що дозволяє значно поліпшувати будівельно-технічні властивості цементів і отримувати спеціальні цементи, які відрізняються підвищеними міцнісними та економічними показниками. Введення крентів підвищує марочну міцність портландцементу і його похідних на 10 - 20 МПа.

При промисловому помелі можливе отримання цементів з марочною міцністю, що перевищує 65 МПа (табл. 1).

Таблиця 1 - Міцнісні характеристики цементів з крентами, які отримані в умовах промислового помелу

Склад цементу, мас. %			Тонина помелу, мас. %	Нормальна густина, %	Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб			
Клінкер	Гіпс	Крент			1	3	7	28
ВАТ «Подільський дослідний цементний завод ЦЕМДЕКОР»								
95	5	-	11,8	25,9	10,8	24,4	34,8	45,7
89	6	5	12,5	26,3	11,5	29,7	39,5	56,3
ПАТ «Волинь-Цемент»								
95	5	-	5,0	25,0	13,8	27,9	41,0	55,7
89	6	5	5,1	24,7	15,7	29,9	47,4	66,9

Введення крентів покращує ряд інших будівельно-технічних властивостей цементів. Так, цементи з крентами володіють підвищеною на 30-60% водопроникністю і морозостійкістю, що обумовлено прискореною гідратацією їх клінкерної частини і підвищеною щільністю структури цементного каменю. Значно підвищується сульфатостійкість цементного каменю при використанні алітових клінкерів, аж до рівня сульфатостійких цементів. При тривалому зберіганні у цементів з крентами значно нижча втрата активності, в тому числі і у тонкомолотих цементів. Вироби з цементу з крентами менш схильні до карбонатної корозії.

Регулюючи вміст крента, можна знизити усадочні деформації цементу. Введенням великих кількостей крентів (7-14% від маси в'язучих) можна отримувати безусадочні, розширюючі та напружуючі цементи.

Регулювати властивості одержуваних цементів можна змінами не тільки кількості введеної добавки, але і хімічного та мінералогічного її складу. Наприклад, кренти з підвищеним вмістом глинозему різко підвищують початкову міцність цементу і скорочують тривалість термообробки. Залізисті різновиди крентів несуттєво впливають на швидкість росту міцності бетону при пропарюванні, але знижують усадку і різко підвищують марочну міцність цементу та бетону.

Застосування крентів багато в чому спрощує виробництво спеціальних цементів, дозволяє отримувати високоміцні цементи на базі сировини з низькою реакційною здатністю на будь-якому цементному підприємстві, а також при грубому помелі в'язучого.

Важливо, що введення крентів до складу змішаних цементів дозволяє, не знижуючи марочної міцності, скоротити вміст клінкерної частини і збільшити частку активної мінеральної добавки або шлаку, що дає досить істотний економічний ефект.

Література:

1. Пашенко А.А., Мясникова Е.А., Евсютин Ю.Р. и др.; Под ред. Пашенко А.А. Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ -К.: Выща школа, 1990. - 223с.
2. Пашенко О.О., Сербін В.П., Старчевська О.О. В'язучі матеріали - К.: Вища школа, 1995. - 416с.
3. Вагнер Г.Р. Физико-химия процессов активации цементных дисперсий. Киев: Наукова думка, 1980. - 200 с.

УДК 666.9-127

М.М. ПШКАЛО

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут», м.Київ, Україна

ПОРІВНЯЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НІЗДРЮВАТИХ БЕТОНІВ

Зниження витрат енергії на опалювання і кондиціонування житлових і суспільних будівель є актуальним завданням для більшості країн СНД. Річні витрати енергії на опалювання одного квадратного метра площі житлових будинків в Україні у 1,7 раз перевищують аналогічний показник для західноєвропейських країн. Враховуючи низький рівень теплоізоляційних властивостей традиційних огорожуючих конструкцій в Україні, нормативний показник термічного опору зовнішніх стін житлових будинків був збільшений більш ніж в 3 рази, і відповідно до нових стандартів, в даний час складає $2,8 \text{ (м}^2\text{К)/Вт}$.

На даний момент в Україні існує розвинена промислова база виробництва ніздрюватих бетонів автоклавного твердіння, продукція якої характеризується фізико-механічними характеристиками, які перевищують аналогічні показники неавтоклавних ніздрюватих бетонів. Промислові підприємства та будівельні організації мають багатий досвід експлуатації як дрібних стінових ніздрюватих блоків, так і великорозмірних деталей домобудівництва – стінових панелей з ніздрюватого бетону. Але ця технологія характеризується відносною складністю й високою енергоємністю, що обумовлено наявністю в складі технологічного процесу таких технологічних операцій як помел сировинних компонентів та автоклавна обробка виробів.

Наведені у таблиці 1 характеристики технічних вимог оновленого стандарту до міцності ніздрюватих бетонів вказують на те, що при реалізації автоклавної технології виробництва ніздрюватих бетонів одного класу за середньою густиною з показниками міцності які відрізняються в 2 – 3 рази, а для неавтоклавних бетонів – в 1,4 – 1,7 разів.

Таблиця 1 – Вимоги стандарту до міцності ніздрюватих бетонів [1]

Вид ніздрюватого бетону	Марка за середньою густиною	Бетон автоклавний		Бетон неавтоклавний	
		клас за міцністю при стиску	відповідна марка, кг/см ²	клас за міцністю при стиску	відповідна марка, кг/см ²
теплоізоляційний	Д200	В 0,35;	Не нормується	В 0,35; В0,5; В 0,75	Не нормується
	Д250	В0,5;			
	Д300	В 0,75;			
	Д350	В 1,0;			
конструкційно-теплоізоляційний	Д300	В 1,5;	F15; F25; F35	В 1,5; В2,0	F15; F25; F35; F50;F75
	Д350	В2,0;			
	Д400	В 2,5;			
	Д500	В 3,5			

В ході лабораторних дослідів було доведено, що для отримання ніздрюватого бетону з маркою за густиною менше Д500 на традиційних технологіях та матеріалах потребує економічно невигідної схеми виробництва. Сучасні вимоги нормативних документів та попит на ринку будівельних послуг потребує впровадження нових матеріалів та технологій.

Слід також відмітити, що при використанні традиційних технологій неможливо досягти ефективних ніздрюватих структур з міцністю, що задовольняє умови безперешкодної експлуатації. В той же час при використанні нових матеріалів [3] міцність композиції залишається на високому рівні.

Таблиця 2 - Залежність класів на стиск від середньої густини.

Марка бетону за середньою густиною	Середня густина в сухому стані кг/м ³	Клас бетону за міцністю на стиск	
		автоклавний	неавтоклавний
Д300	Від 285 до 315 включ	В1,5; В2;В2,5	В1,5
Д350	Від 315 до 367 включ	В1,5; В2;В2,5	В1,5
Д400	Від 367 до 420 включ	В1,5; В2;В2,5	В1,5; В2
Д500	Від 420 до 530 включ	В1,5; В2;В2,5; В3,5	В1,5; В2

Саме тому для виробництва високоякісних теплоізоляційних ніздрюватих бетонів рекомендовано використовувати високоміцні в'язучі на основі шлаколузних матеріалів. Це дозволяє забезпечити клас за міцністю на стиск в межах В2-В2,5 без використання автоклавної обробки теплоізоляційних газобетонів.

Існує можливість компенсації таких недоліків шлаколузних композицій як низька морозостійкість за допомогою спеціальних декоративно-захисних покриттів.

Література:

1. ДСТУ Б В.2.7-224 Бетони правила контролю міцності
2. ДСТУ Б В.2.7-137:2008. Будівельні матеріали. Блоки з ніздрюватого бетону стінові дрібні. Технічні умови.
3. ДСТУ Б В.2.7-24-95 В'язуче шлаколузне. Технічні умови.

В.Я. КРУГЛИЦЬКА, В.М. ПАХОМОВА, А.Б. НЕЙЛО

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», м.Київ

ВИЗНАЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ТАМПОНУЮЧИХ СУМІШЕЙ

Вивчені деякі процеси структуроутворення для оцінки властивостей тампонуєчих систем.

Изученные некоторые процессы структурообразования для оценки свойств тампонирующих систем.

Some of the structure formation processes for evaluation of properties of plugging systems was explore.

Ключові слова: тампонажний розчин, конічний пластометр, пластична міцність

Національна безпека держави в першу чергу визначається її енергетичною незалежністю. Для вирішення цього питання останніми роками спеціалісти України оцінюють відомі нафтові та газові родовища, ведуть пошук нових на шельфі Чорного моря, впритул підійшли до видобутку сланцевого газу.

За наявності надійної бурової техніки досить часто виникають специфічні проблеми. Окрім безпосередньо геологічних умов, однією з таких є цементування нафтових і газових свердловин, як найбільш відповідальний етап їх спорудження. Якість проведення цементування свердловин багато в чому визначається властивостями тампонажного розчину. На практиці виділяють такі характеристики, як терміни тужавлення, час загустівання, реологічні властивості, водовіддача, розшарування розчину [1].

Використання таких розчинів значною мірою визначає рівень науково-технічного прогресу в нафтогазовидобувній промисловості, геології, гідротехнічному будівництві. Загальна назва «тампонажний розчин» включає широке коло в'язучих речовин. Застосування в цементуванні знаходять розчини з цементу для «холодних», «гарячих» та високотемпературних свердловин, а також розчини на основі шлаку, біліто-кремнеземистого цементу, вапняково-піщаних сумішей, полімерів, природних мінералів, гірських порід [2].

Для характеристики структурно-механічних властивостей висококонцентрованих дисперсних систем використовується ряд методик, серед яких і метод конічного пластометра, за допомогою якого визначається гранична напруга зсуву P_m , що відповідає зрівноваженню зовнішньої сили пластичною міцністю у часі [3].

Вважається, що об'єктивність значень пластичної міцності зберігається тільки при вимірюванні в пластичній цементній системі, що має коагуляційну структуру. При переході маси в коагуляційно-кристалізаційну структуру P_m набуває умовного значення, оскільки при зануренні конуса замість течії вздовж його твірної з'являються змінання. Але завдяки простоті конструкції і методиці вимірювання, конічний пластометр широко використовується, особливо у визначенні періоду формування і початку періоду зміцнення цементних систем - тіста, розчину [4].

Структура цементного тіста, на відміну від інших дисперсних систем, має здатність швидко зміцнюватись у часі. Ця особливість водоцементних сумішей унеможливує застосування існуючих приладів для визначення їх структурно-механічних характеристик.

Для дослідження наростання граничної напруги зсуву використовується конічний пластометр, що складається з металевого конуса з гострою круговою нарізкою по бічній поверхні для усунення ковзання, конічної посудини висотою 100 мм і діаметрами при основі 100 і 120 мм, двох затискних болтів, шкали і покажчика глибини занурення конуса. Для випробування сумішей із широким діапазоном пластичної міцності додатково можна використовувати конуси висотою 80 мм зі сталі або дюралюмінію з кутом при вершині 30 і 60°. Метод дослідження полягає у визначенні кінетики занурення конуса в досліджувану суміш під дією постійного навантаження ваги конуса.

Гранична напруга зсуву P_m розраховується за відомою формулою П.О. Ребіндера, що не містить емпіричних постійних:

$$P_m = K \cdot \frac{F}{h_m^2}, \quad (1)$$

де F – діюче навантаження; h_m - граничне занурення конуса з кутом осевого переріза при вершині; K - константа конуса ($K = \frac{1}{\pi} \cdot \cos^2 \frac{\alpha}{2} \cdot \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2}$).

При дослідженнях суміш розмішувалася вручну протягом 3 хв, після чого вістря конуса доводилося до зіткнення з поверхнею суміші. Потім затискний болт послаблявся, і конус вільно поринав у тісто. Після закінчення занурення конуса проводився відлік по шкалі з точністю до 0,5 мм.

На рис. 1 показані криві, що характеризують зростання граничної напруги зсуву в чистому цементному розчині, а також з різними добавками прискорювачів. На осі ординат відкладені значення межі текучості, на осі абсцис - час знаходження в спокої. Наведені криві наочно характеризують усі стадії безперервного переходу цементних розчинів з високопластичного стану до утворення міцного каменю. Область кривої до виходу на пряму (за П.О. Ребіндером) визначає період формування структури (утворення коагуляційної структури); після виходу кривої на пряму починається область зміцнення структури.

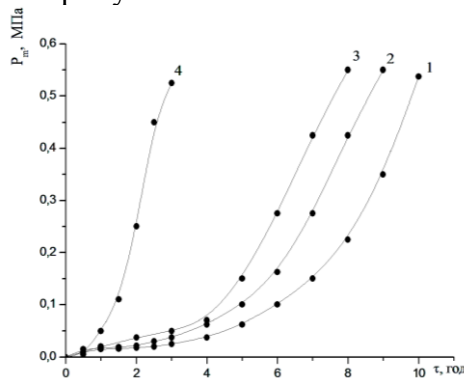


Рисунок 1. Зміна межі текучості цементного розчину при: 1 - В/Ц = 0,5; 2 - В/Ц = 0,4; 3 – добавка 2% кальцинованої соди; 4 - добавка 6% хлористого кальцію

Можна стверджувати, що інтенсивність зростання граничної напруги зсуву характеризує придатність даної суміші більшою мірою, ніж весь період тужавіння і твердіння цементного тіста. Кінетика розвитку коагуляційної структури в цементному розчині при В/Ц = 0,5 з добавкою 3% розчину силікату натрію наведена на рис. 2.

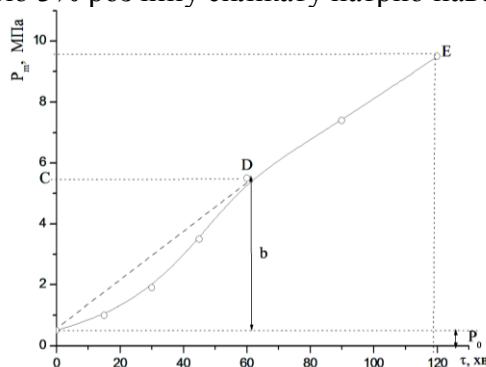


Рисунок 2. Кінетика структуроутворення цементного тіста з добавкою розчину силікату натрію

Екстраполяція прямолінійної частини ED кривої AE з віссю ординат відтинає відрізок OA, що характеризує початкову міцність структури. Вона визначається здатністю до розтікання для оцінки ступеня прокачування цементного розчину помпами в свердловину.

Пряма, проведена із точки D, де починається прямолінійна ділянка паралельно осі абсцис, відтинає на осі ординат відрізок AC, що відображає збільшення межі текучості за даний проміжок часу. Позначимо величину початкової міцності структури цементного тіста через P_0 , а відрізок OC - через P_n . Пряму ADE, як таку, що не проходить через початок координат, можна виразити як:

$$P_n = P_0 + bt. \quad (2)$$

Прямим відображенням процесу структуроутворення для оцінки якостей сумішей є середня швидкість розвинення коагуляційної структури, яка визначається з рівняння (2):

$$b = (P_n - P_0)/t. \quad (3)$$

Однак криві наростання міцності характеризують різну інтенсивність протікання процесів структуроутворення. Більшість сумішей має на початку уповільнене плавне наростання міцності на стадії коагуляційного структуроутворення.

Крім того, показник якості повинен відображати властивості сумішей, що перебувають у в'язко-текучому і в'язко-пластичному станах. Із цих причин показник середньої швидкості для відбиття тампонуєчих властивостей є непридатним.

Для зіставлення здатності наростання пластичних властивостей різних за якістю сумішей після доставки їх у зону поглинання умовно прийнята інтенсивність структуроутворення протягом 1 год знаходження в спокої. Утримуючу здатність характеризує відношення $(P_n - P_0)/P_0$, яке має назву коефіцієнт тиксотропії. Останній показує кратність збільшення межі текучості протягом певного проміжку часу.

Обидва показники відображають інтенсивності структуроутворення і мають цілком певний фізичний зміст і розмірність.

Структуроутворення цементних композицій – складний фізико-хімічний процес, що викликає необоротний перехід системи з в'язко-пластичного в пружно-крихкий стан, який протікає за декілька стадій. Найбільш відповідальним є перший період, коли кристали еtringіту і гідросилікату кальцію формують основну структуру цементного каменю, створюючи первинні угруповування і розділяючи поровий простір.

Терміни тужавлення в'язучої системи, визначені за приладом Віка, які використовують на бурових, є швидше емпіричними показниками і не відображають складнощів процесів, що протікають в системі, що твердне. Визначення P_m є науковим методом, який дозволяє встановити показники тампонажної суміші, що відповідають вимогам. Використання води замішування з різними добавками суттєво впливає на процеси утворення еtringіту і гідросилікату кальцію. Спочатку уповільнюється зростання кристалів гідросульфоалюмінату кальцію, що надає пластифікуючої дії цементній композиції. Зменшення пластичної міцності залежить від співвідношення між різними складовими системи. Для цементних паст зниження пластичної міцності складає 25, а для розчинів - 30%. В той же час прискорення зростання кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ призводить до більш швидкого синтезу міцності цементного каменю на згин (20%) та на стиск (25%). При цьому утворюється щільна і однорідна структура цементного каменю завдяки зменшенню чисельності крупних сполучених пор.

Література:

1. Булатов А.И. Тампонажные материалы и технология цементирования скважин / А.И. Булатов. - М.: Недра, 1971. – 210 с.
2. Булатов А.И. Технология цементирования нефтяных и газовых скважин / А.И. Булатов. - М.: Недра, 1973. – 278 с.
3. Городнов В.Д. Физико-химические методы предупреждения осложнений в бурении / В.Д. Городнов. - М.: Недра, 1977. - 210 с.
4. Михайлов Н.В. Основы положения физико-химической теории бетона // Материалы совещаний по проблемам технологии бетона / Н.В Михайлов, П.А. Ребиндер. - М.: МГУ, 1966. - С.23-26.

Л.Ф.ГОЛОВКО¹, д. т. н., проф., В.Г.СОРОЧЕНКО², к.т.н., с.н.с.,
О.О. ГОНЧАРУК¹, ас., А.М. ЛУТАЙ, к.т.н., ст.вик.

¹Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут",
Україна, м. Київ

²Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

ВПЛИВ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ ЗЕРЕН НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ

Повідомляються результати досліджень впливу нанодисперсних плазмохімічних металевих порошків та модифікації поверхні зерен НТМ на фізико-механічні властивості композитів інструментального призначення. Визначена роль та дана оцінка впливу функціональних добавок на експлуатаційні властивості композитів із НТМ.

Ключові слова: нанодисперсні плазмохімічні металеві порошки, інструмент, лазерне спікання, зерна НТМ.

Лазерне випромінювання з довжиною хвилі $\lambda=10,6$ мкм практично не поглинається синтетичними алмазами і добре поглинається зернами КНБ (поглинальна здатність становить приблизно 60 – 80 %). На відміну від нагрівання зерен АС, яке відбувається виключно внаслідок контакту з розплавом зв'язки, при спіканні композитів із КНБ нагрівання зерен відбувається за рахунок прямого сильного поглинання енергії лазерного випромінювання та частково внаслідок контакту з розплавом зв'язки. Така особливість процесу взаємодії зерен КНБ з лазерним випромінюванням обумовлює корегування технологічного процесу спікання.

Для підвищення ефективності використання КНБ при лазерному спіканні композитів з метою збільшення відбиття енергії лазерного нагрівання запропоновано спосіб захисту зерен шліфпорошків КНБ від термічного впливу лазерного нагрівання (патент на корисну модель № 63067).

Поставлена задача вирішується тим, що на абразивні зерна із НТМ наноситься покриття, що включає багат шарове покриття абразивних зерен (алмазів або кубічного нітриду бору) і подальше їх спікання. Для підвищення відбивної здатності і надійності утримання абразивних часток з покриттям у зв'язці за рахунок утворення між ними металургійного зв'язку новим є те, що спікання здійснюють при швидкісному та локальному нагріванні за допомогою висококонцентрованого теплового джерела, а внутрішній (буферний) шар покриття, виконують з матеріалу, що має низький коефіцієнт теплопровідності і високий коефіцієнт відбиття теплового потоку.

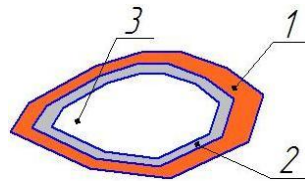


Рисунок. 1. Схема зерна з функціональним захисним покриттям

На рис.1 показана схема покриття абразивного зерна (3) із НТМ, яка включає внутрішній (буферний) шар (2) і зовнішній шар (1) покриття. Спосіб, який пропонується, виконується наступним чином. Металургійний зв'язок покриття з матеріалом зв'язки можливо забезпечити тільки при їх одночасному плавленні, оскільки вони мають різні критичні температури переходу у рідкий стан. При відомому способі одночасне плавлення здійснюється при тривалому об'ємному нагріванні, але це призводить до часткової втрати статичної міцності чи повної термічної руйнації абразивних зерен в наслідок графітизації та окислення. В розробленому способі одночасне плавлення здійснюється при швидкому і локальному нагріванні висококонцентрованим тепловим джерелом, лазерним променем.

Оскільки покриття здатні утворювати тверді розчини з матеріалом зв'язки, то в процесі їх одночасного локального та швидкого плавлення між ними утворюється металургійний зв'язок. Для обмеження доступу накопиченої теплової енергії до абразивних зерен і захисту їх від руйнації внутрішній (буферний) шар покриття виконується з матеріалу, який має низький коефіцієнт теплопровідності і високий коефіцієнт відбиття теплового потоку.

Використання запропонованого способу дозволяє збільшити теплову стійкість абразивних зерен із НТМ і розширити таким чином спектр використовуваних інструментальних композитів, збільшити можливості використання лазерного спікання для виготовлення композитів із НТМ.

Відомо, що одним із ефективних методів підвищення зносостійкості та продуктивності абразивного інструменту із НТМ являється металізація надтвердих матеріалів, доцільність якої доведено вітчизняною та закордонною практикою. Використання металізованих абразивних зерен шліфпорошків НТМ забезпечує отримання в інструменті поєднання певних експлуатаційних і технологічних параметрів, що обумовлює зниження теплонапруження в процесі механообробки; створення міцної оболонки на зернах, яка захищає їх від руйнування; зміцнення зв'язку зерен зі зв'язкою за допомогою створення міжфазного шару між зерном і покриттям; підвищення питомої поверхні зерен і їх міцності закріплення в зв'язці; збільшення міцності і термостійкості абразивних зерен та покращення їх самозаточування. Все це у сукупності забезпечує високу працездатність металізованих НТМ.

Для визначення впливу модифікації поверхні зерен методом металізації надтвердих матеріалів на фізико-механічні властивості композитів була проведена серія дослідів з використанням металізованих алмазних і кубонітових порошоків нікелем, виготовлених гальванічним методом (покриття марки Н1Д), що забезпечує ступінь металізації порошоків НТМ долею покриття 150 % за масою. Ступінь металізації порошоків НТМ визначається відношенням маси покриття до маси не металізованого порошку НТМ.

Таблиця 1. Вплив металізованих нікелем (марки Н1Д) алмазів і кубоніту на працездатність шліфувальних кругів на металополімерній зв'язці марки В2-01-1

Марка і зернистість НТМ	Металізація НТМ	Відносні витрати НТМ, мг/г	Питомі витрати НТМ, мг/см ³	Параметр шорсткості Ra, мкм
АС6 200/160 (за ДСТУ)	Без покриття	2,22±0,5	32,34±0,5	0,39±0,5
	Н1Д-125	1,04±0,5	15,15±0,5	0,14±0,5
КВ 200/160 (за ДСТУ)	Без покриття	16,19±0,5	132,24±0,5	0,37±0,5
	Н1Д-150	2,60±0,5	21,24±0,5	0,29±0,5
КР 250/200	Без покриття	12,76±0,5	104,25±0,5	0,38±0,5
	Н1Д-150	4,34±0,5	35,46±0,5	0,19±0,5
КВ 250/200	Без покриття	6,44±0,5	52,54±0,5	0,35±0,5
	Н1Д-150	2,80±0,5	22,84±0,5	0,32±0,5

В табл. 1 представлено результати дослідження впливу металізованих нікелем порошоків алмазів і КНБ на працездатність шліфувальних кругів на металополімерній зв'язці. Отримані дані дозволяють зробити висновок, що металізація порошку кубічного нітриду бору більш ефективно впливає на працездатність шліфувального інструменту. Так, у залежності від марки і зернистості металізованого кубоніту працездатність кругів збільшується у 2,2 – 6,7 рази, для металізованого алмазу в 2,1 рази.

Л.Ф.ГОЛОВКО¹, д. т. н., проф., В.Г.СОРОЧЕНКО², к.т.н., с.н.с.,
О.О. ГОНЧАРУК¹, ас., А.М. ЛУТАЙ, к.т.н., ст.вик.

¹Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут",
Україна, м. Київ

²Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

ВПЛИВ НАНОДИСПЕРСНИХ ПЛАЗМОХІМІЧНИХ МЕТАЛЕВИХ ПОРОШКІВ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ

Повідомляються результати досліджень впливу нанодисперсних плазмохімічних металевих порошків на фізико-механічні властивості композитів інструментального призначення. Визначена роль та дана оцінка впливу функціональних добавок на експлуатаційні властивості композитів із НТМ.

Ключові слова: нанодисперсні плазмохімічні металеві порошки, спікання, композити, надтверді матеріали.

З метою встановлення впливу нанодисперсних металевих порошків, отриманих плазмохімічним способом, на фізико-механічні, триботехнічні і експлуатаційні властивості функціональних композитів із НТМ інструментального призначення були проведені три серії експериментів.

Об'єктом дослідження були призматичні зразки з розмірами 5x5x40 мм. Відносна концентрація алмазів марки AC100 400/315 прийнята 100.

Твердість (HRB_{100}) композитів із НТМ вимірювали на твердомірі Роквелла мод. HRA – 2 Микротех® за допомогою сталеві кульки діаметром 1,588 мм \pm 0,001 мм (1/16") при сумарному навантаженні 100 кгс (шкала В). Поточна перевірка прибору проводилася шляхом вимірювання твердості зразкових мір (еталонів твердості). За середнє значення твердості кожної точки на зразку, що досліджувався, приймали результат середнього значення твердості десяти вимірів по двом боковим поверхням (по п'ять відбитків з кожної сторони). При цьому відстань від центру двох сусідніх відбитків прийнято рівним 3d (де d – діаметр кульки).

В першій серії експериментів встановлювали вплив наночастинок порошку олова (рис.1,а) на твердість композиту системи Cu-Sn-алмаз. Для визначення оптимального складу вміст наночастинок порошку олова в системі Cu-Sn-алмаз варіювався від 0 до 10 % (по масі): 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 10,0 %. Вміст компонентів мікро – і нанопорошків олова при постійній масі мікропорошків міді, а також результати вимірювання середніх значень твердості дослідних зразків композитів із НТМ наведені в табл. 1 та на рис. 2.

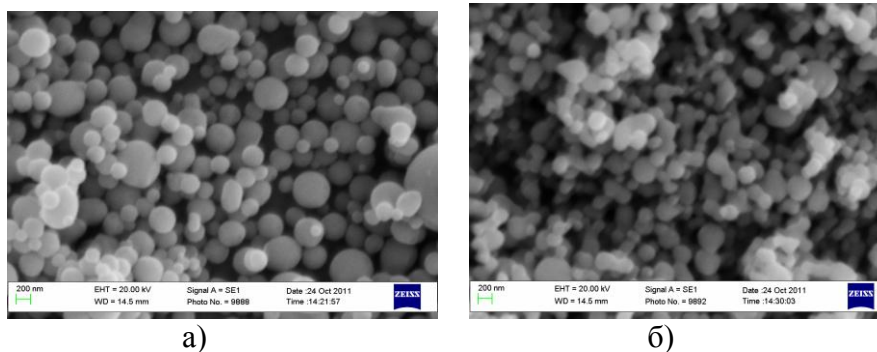


Рисунок 1. Електронне зображення плазмохімічного металевого порошку:
а – олова; б – міді.

В другій серії експериментів встановлювали вплив наночастинок порошків міді (рис.1,б) на твердість термоспеченого композиту системи Cu-Sn-алмаз. Склад наночастинок порошків міді в зв'язці системи Cu-Sn-алмаз, як і в першій серії дослідів, варіювався від 0 до 10 %:0;0,5;1,0;2,0;3,0;5,0;10,0%. Склад компонентів мікро – і нанопорошків міді при постійній масі мікропорошків олова, а також середні значення твердості досліджуваних зразків наведено в табл. 2 і на рис. 2.

Таблиця 1. Вміст компонентів складових у зв'язці та твердість HRB₁₀₀ композитів із НТМ

Вміст наночастинок Sn в шихті, % (по масі)	Вміст компонентів складових шихти в зв'язці, г				Твердість HRB ₁₀₀ композитів із НТМ
	Cu	Sn	Sn _{нано}	Алмаз	
0	5,64/80	1,41/20,0	0	0,97	91,5±2,0
0,5		1,37/19,5	0,04/0,5		95,4±2,0
1		1,34/19,0	0,07/1,0		98,0±2,0
2		1,27/18,0	0,14/2,0		97,8±2,0
3		1,20/17,0	0,21/3,0		97,4±2,0
5		1,06/15,0	0,35/5,0		96,8±2,0
10		0,70/10,0	0,71/10,0		95,9±2,0
Примітка. В чисельнику вказана маса компонентів в грамах, а в знаменнику в процентах по масі шихти в навішення.					

Таблиця 2. Вміст компонентів складових в зв'язці та твердість HRB₁₀₀ композитів

Вміст наночастинок Cu в шихті, % (по масі)	Вміст компонентів складових шихти в зв'язці, г				Твердість HRB ₁₀₀ композитів із НТМ
	Cu	Cu _{нано}	Sn	Алмаз	
0	5,64/80,0	0	1,41/20	0,97	91,3±2,0
0,5	5,60/79,5	0,04/0,5			92,9±2,0
1	5,57/79,0	0,07/1,0			94,0±2,0
2	5,50/78,0	0,14/2,0			94,7±2,0
3	5,43/77,0	0,21/3,0			93,8±2,0
5	5,29/75,0	0,35/5,0			92,0±2,0
10	4,92/70,0	0,71/10,0			91,6±2,0
Примітка. В чисельнику вказана маса компонентів в грамах, а в знаменнику в процентах до маси шихти у навішення.					

В третій серії експериментів встановлювали сумісний вплив наночастинок порошків олова і міді на твердість композитів системи Cu-Sn-алмаз. Вміст наночастинок порошків олова і міді у зв'язці системи Cu-Sn-алмаз, як і в попередніх експериментах варіювався від 0 до 10 % :0;0,5;1,0;2,0;3,0;5,0;10,0%. Вміст компонентів мікро – і нанопорошків олова і міді, а також середні значення твердості дослідних зразків композитів із НТМ приведені в табл.3 та рис. 2.

Таблиця 3. Вміст компонентів складових у зв'язці та твердість HRB₁₀₀ композитів

Вміст наночастинок Sn і Cu в шихті, % (по масі)	Вміст компонентів складових шихти у зв'язці, г					Твердість HRB ₁₀₀ композитів із НТМ
	Cu	Cu _{нано}	Sn	Sn _{нано}	Алмаз	
0	5,64/80,0	0	1,41/20	0	0,97	91,0±2,0
0,5	5,60/79,5	0,04	1,37/19,5	0,04/0,5		94,3±2,0
1	5,57/79,0	0,07	1,34/19,0	0,07/1,0		95,7±2,0
2	5,50/78,0	0,14	1,27/18,0	0,14/2,0		98,5±2,0
3	5,43/77,0	0,21	1,20/17,0	0,21/3,0		97,8±2,0
5	5,29/75,0	0,35	1,06/15,0	0,35/5,0		97,9±2,0
10	4,92/70,0	0,71	0,70/10,0	0,71/10,0		97,5±2,0

Примітка. В чисельнику вказана маса компонентів в грамах, а в знаменнику в процентах до маси шихти у нав'язці.

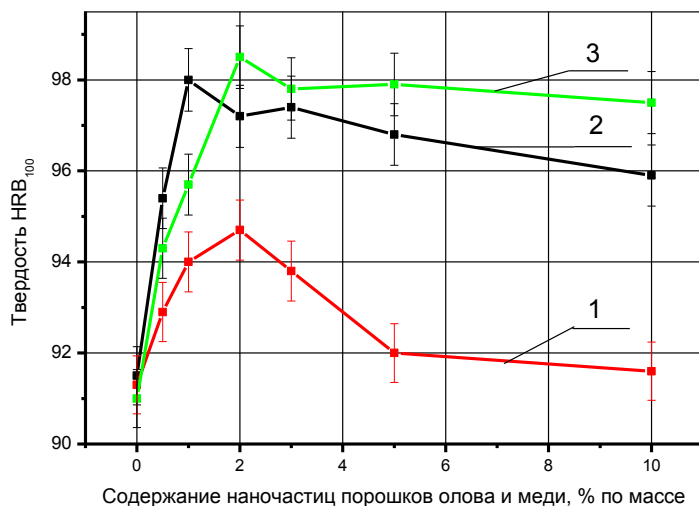


Рисунок. 2 Вплив наночастинок порошків міді (1), олова (2) та їх сумісний вплив (3) на твердість композиту системи Cu-Sn-алмаз

На рис.2 показано вплив, як роздільно, наночастинок порошків міді (крива 1) і олова (крива 2), так і їх сумісного впливу (крива 3) на твердість композитів. Встановлено, що із збільшенням вмісту наночастинок порошків олова до 1,0 % (по масі) твердість зростає з 91,5±2,0 до 98,0±2,0 HRB₁₀₀, а потім залишається практично постійною із слабо вираженою тенденцією до зниження. Вплив наночастинок порошків міді на твердість композитів є незначним. Так, із збільшенням вмісту наночастинок порошків міді до 2,0 % (по масі) твердість збільшується з 91,3±2,0 до 94,0±2,0 HRB₁₀₀, а потім знижується практично до вихідної твердості. Зазначимо, що вплив вмісту нано частинок порошків міді дещо відрізняється від впливу вмісту наночастинок порошків олова: екстримум впливу зрушується в сторону збільшення (2% по масі) з меншою інтенсивністю зростання твердості композитів. Сумісний вплив наночастинок порошків олова і міді мають ту саму закономірність, що і при роздільному впливі нанопорошків олова і міді. Екстримум твердості 98,5±2,0 HRB₁₀₀ спостерігається при 2 % - му (по масі) вмісту у нав'язці шихти наночастинок олова і міді. Подальше збільшення сумісного вмісту наночастинок порошків олова і міді не впливають на твердість композитів.

Л.Ф.ГОЛОВКО¹, д. т. н., проф., В.Г.СОРОЧЕНКО², к.т.н., с.н.с.,
О.О. ГОНЧАРУК¹, ас., А.М. ЛУТАЙ, к.т.н., ст.вик.

¹Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут",
Україна, м. Київ

²Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

ОЦІНКА ВПЛИВУ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ДОБАВОК НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ

Повідомляються результати досліджень впливу нанодисперсних плазмохімічних металевих порошків на фізико-механічні властивості композитів інструментального призначення. Визначена роль та дана оцінка впливу функціональних добавок на експлуатаційні властивості композитів із НТМ.

Ключові слова: нанодисперсні плазмохімічні металеві порошки, лазерне спікання.

Для встановлення впливу функціональних добавок визначали вплив кобальту, графіту, дисульфиду молібдену, як твердих мастил, на експлуатаційні властивості композитів із НТМ. Дослідження виконані на експериментальних зразках шліфувальних кругів форми 12A2-45° 125x5x3 - AC15 80/63 – 50 % на металевій зв'язці марки М2-01, яка прийнята як базовий варіант. Випробування проводили на технологічному стенді на базі універсально – заточувального верстату мод. 3В642. Технологічні режими обробки: $V_{кр} = 20$ м/с, $S_p = 2$ м/хв., $S_{поп} = 0,05$ мм/пдв.х. з використанням мастильно-охолоджуючого технологічного середовища. Вміст функціональних добавок змінювали від 0 до 10 % (за масою). Результати проведених досліджень кругів на металевих зв'язках представлено в табл. 1.

Зменшення зовнішнього тертя та покращення показників ефективності під час роботи інструменту досягається завдяки структурній будові функціональних наповнювачів, яка забезпечує ковзання шарів один відносно одного. При цьому навантаження в зоні механообробки зменшується на 10 - 15 %.

Таблиця 1. Вплив функціональних добавок на твердість і працездатність шліфувальних кругів форми 12A2-45° 125x5x3 AC15 80/63 – 50 % на металевій зв'язці марки М2-01

Функціональний наповнювач		Твердість кругів HRB ₁₀₀	Відносні витрати НТМ, мг/г	Параметр шорсткості, Ra, мкм	Оброблювальний матеріал
Наповнювач	%, за масою				
1	2	3	4	5	6
MoS ₂	0	97±2	1,4±0,05	0,31±0,02	Твердий сплав марки Т15К6
	2	96±2	1,15±0,05	0,32±0,02	
	5	95±2	0,38±0,05	0,29±0,02	
	7	96±2	1,20±0,05	0,30±0,02	
	10	93±2	1,51±0,05	0,33±0,02	
MoS ₂	0	97±2	1,40±0,05	0,34±0,02	Інструментальна сталь марки Р18
	5	95±2	1,87±0,05	0,30±0,02	
	7	90±2	0,85±0,05	0,22±0,02	
	10	91±2	1,04±0,05	0,25±0,02	
Графіт	0	99±2	1,57±0,05	0,32±0,02	Твердий сплав марки Т15К6
	5	76±2	0,70±0,05	0,16±0,02	
	7	80±2	1,23±0,05	0,27±0,02	

Аналізуючи вплив функціональних наповнювачів в металевій зв'язці бачимо, що при збільшенні вмісту функціональної добавки можна виділити інтервал концентрації, в якому

зв'язка може мати найбільш оптимальний за своєю функціональністю склад з найменшими витратами НТМ, що забезпечує мінімальну шорсткість обробленої поверхні. Так, для дисульфиду молібдену його оптимальний вміст складає 5 -7 % (за масою). Використання в якості добавки графіту оптимально при концентрації 5 % (за масою).

Проведено дослідження впливу функціональної добавки кобальту у взаємозв'язку з нанопорошками на експлуатаційні властивості композиту системи Cu-Cu_{нано}-Sn-Sn_{нано}-Co-AC. Показниками експлуатаційних властивостей були інтенсивність зношування досліджуваних композитів і твердість зразків розмірами 5x5x40 мм. Застосовувалося термічне спікання при максимальній температурі 750°C. Результати досліджень представлені в табл. 2 і 3. Встановлено, що величина інтенсивності зношування має максимальне значення для композиту (зразок 4), який містить 13 % (по масі) кобальту і по 2 % (по масі) нанопорошків міді і олова.

Таблиця 2. Інструментальні композити системи Cu-Cu_{нано}-Sn-Sn_{нано}-Co-AC для дослідження інтенсивності зношування кругом 6АТ 150x20x3 –AC20 125/100 – MX5-2-100.

Номер зразка	Cu, %	Cu _{нано} , %	Sn, %	Sn _{нано} , %	Co, %	AC (концентрація), %	T _{спік.} , °C
1	80	-	20	-	-	100	750
2	69,6	-	17,4	-	13		
3	69,1	0,5	16,9	0,5			
4	67,6	2	15,4	2			
5	64,6	5	12,4	5			
6	59,6	10	7,4	10			

Таблиця 3. Показники інтенсивності зношування композитів системи Cu-Cu_{нано}-Sn-Sn_{нано}-Co-AC кругом 6АТ 150x20x3 –AC20 125/100 – MX5-2-100.

Серія випробувань	Номер зразків	Режим навантаження	Переріз зразків, мм ²	Час зношування, год.	Лінійний знос, мм	Інтенсивність зношування, мм ³ /год.	Твердість зразків, HRB	Коефіцієнт інтенсивності зношування, K _{ii}	
I	1	Режим 1	28,7	3	0,1	0,96	90	1	
	2		28,9	4	0,08	0,58	89	0,6	
	3		28,62	3	0,06	0,57	95	0,6	
	4	-5	28,9	3	0,05	0,48	102	0,5	
	5		29,15	5	0,08	0,46	100	0,49	
	6		28,35	3	0,07	0,68	99	0,71	
II	1	Режим 2	28,7	3	2,16	0,72	90	1	
	2		28,9	3	1,08	0,36	89	0,5	
	3		-10	29,15	3	0,99	0,33	100	0,46
	4			28,9	3	0,42	0,14	102	0,19

Досліджувані три функціональні добавки дозволяють в 2-5 разів зменшити інтенсивність зношування розроблених композитів із НТМ. Що до отриманих результатів по твердості композитів, то вони підтверджуються на двох режимах навантаження при випробуваннях по відомій методиці на машині тертя.

Отримані експериментальні результати впливу функціональних добавок, у тому числі нанопорошків міді і олова, а також кобальту і дисульфиду молібдену, дозволяють ефективно визначати експлуатаційні властивості композитів із НТМ інструментального призначення.

І.В. ДУБРОВІН, ст.н.с., к.х.н., Г.Н. КАШИН, к.физ.-мат.н.
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164

СИНТЕЗ ПОРОЖНИННИХ НАНОСФЕР ДІОКСИДУ ТИТАНУ

Розроблена методика одержання твердих порожнинних сферичних мікрочастинок діоксиду титану, що полягає в проведенні реакції гідролізу тетрахлориду титану у парах води або аміаку на поверхні крапель аерозолу, отриманого шляхом ультразвукового диспергування розчину тетрахлориду титану в індиферентних гідрофобних розчинниках. Склад і структура синтезованих порожнинних наносфер діоксиду титану вивчені методами електронної мікроскопії, рентгенофазового і диференціально-термічного аналізів і Оже-спектроскопії.

Разработана методика получения твердых полых сферических микрочастиц диоксида титана, заключающегося в проведении реакции гидролиза тетрахлорида титана в парах воды или аммиака на поверхности капель аэрозоля, полученного путем ультразвукового диспергирования раствора тетрахлорида титана в индифферентных гидрофобных растворителях. Состав и структура синтезированных полых наносфер диоксида титана изучены методами электронной микроскопии, рентгенофазового и дифференциально-термического анализов и Оже-спектроскопии.

Hard hollow spherical nanoparticles of titanium dioxide have been fabricated by hydrolysis of titanium tetrachloride on the surface of aerosol droplets in the atmosphere of water or ammonia vapor. The aerosol droplets were obtained by ultrasonic dispersion of a solution of titanium tetrachloride in an inert hydrophobic solvent. The composition and structure of the synthesized hollow nanospheres of titanium dioxide were determined by electron microscopy, TDA, X-ray analysis and Auger-electron spectroscopy.

Ключові слова: діоксид кремнію, порожнинні наносфери, композиційні матеріали

Для підвищення жароміцності композиційних матеріалів застосовують їх армування кристалами оксиду та нітриду алюмінію, карбіду і нітриду кремнію, карбіду бору, оксиду титану та ін. Ефективність впливу армуючих наповнювачів на властивості композиційних матеріалів залежать від складу, концентрації і міцності зв'язку між компонентами. Армуючі матеріали можуть бути у вигляді волокон, джгутів, ниток, стрічок, багатошарових тканин. Високотемпературні матеріали, що мають низьку питому вагу, можна отримати при використанні в якості наповнювача порожнинних сферичних нанорозмірних частинок оксиду титану. Комбінуючи об'ємний вміст наповнювача його морфологію, можна отримувати композиційні матеріали з необхідними значеннями жароміцності, питомої ваги, модуля пружності, абразивної стійкості, а також створювати композиції з необхідними магнітними, діелектричними, радіопоглинаючі та іншими особливими властивостями використовуючи порожнини в порожнистих частинках як мікро-і наноконтейнери для введення специфічних речовин. Крім того, контейнери можуть містити речовини, які можуть руйнувати зв'язуюче або повинні вивільнятися у процесі експлуатації матеріалу.

Метою роботи було встановлення фізико-хімічних і технологічних умов формування порожнинних наносфер оксиду титану, розробка методики їх синтезу з розчину діметілхлорсилана в органічних розчинниках.

В основу методики синтезу порожнинних сферичних частинок діоксиду титану були покладені наступні основні підходи (близькі до синтезу порожнинних сферичних частинок діоксиду кремнію) [1, 2, 3]. Утворення порожнинних сферичних частинок здійснено при гідролізі тетрахлориду титану чи його розчину на поверхні сферичних частинок аерозолу. Реакція приводила до утворення на поверхні прекурсорі діоксиду титану – нерозчинного гідрооксиду титану, що формує стінки нанорозмірних сфер.

Як вихідний розчинник тетрахлориду титану ми використовували гептан або чотирихлористий вуглець. Концентрацію розчину змінювали в інтервалі 0 – 50 об. % (через 10 %).

Диспергування розчину тетраклориду титану в органічних розчинниках проводили за допомогою ультразвукового диспергатору «Вулкан-1». Дисперсія розмірів частинок аерозолі становила 0,1 – 50 мкм. Транспорт аерозолі здійснювався потоком сухого повітря при $T = 290 - 320$ К.

Потік газу носія регулювали за допомогою ротаметрів. Температура водяного розчину аміаку і води підтримувалася в інтервалі 290 – 320 К. Парціальний тиск водяної пари відповідав заданій температурі.

Синтезований продукт уловлювали спиртовим розчином, відокремлювали від розчину за допомогою центрифугування і декантації з промиванням ацетоном для запобігання (обмеження) агломерації. Залишки розчинників і вологи видаляли при повільному нагріванні з швидкістю $10^\circ/\text{год}$ до температури 400 К в вакуумі при залишковому тиску 10^{-1} Па чи в потоці кисню в інтервалі температур $\sim 620 - 920$ К.

Хімічний склад наносфер, одержаних при випаровуванні низькоконцентрованої суспензії частинок діоксиду титану (на полірованій поверхні монокристалічного кремнію) аналізували методом електронної Оже-спектроскопії за допомогою мікрозонду марки JAMP-10S фірми JEOL (Японія). Морфологію зразків досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа (РЕМ) з рентгенівським спектральним мікроаналізатором типу ICXA-733 і методом атомної силової наноскопії (АСН) на Digital Instruments NanoScope.

Синтез порожнинних частинок діоксиду титану проводили на розробленій нами установці. Продукт, що утворюється, складається з однієї морфологічної форми речовини – сферичних частинок (рис. 1), які, як показали електронно-мікроскопічні дослідження, є порожнинними частинками (рис. 1 б) з зовнішнім діаметром від декількох сотень нанометрів до десятків мікрометрів. Товщина стінок порожнинних частинок становить $\sim 5 - 20\%$ від їхнього зовнішнього діаметру і корелює із заданою концентрацією розчину, що розпилюється.

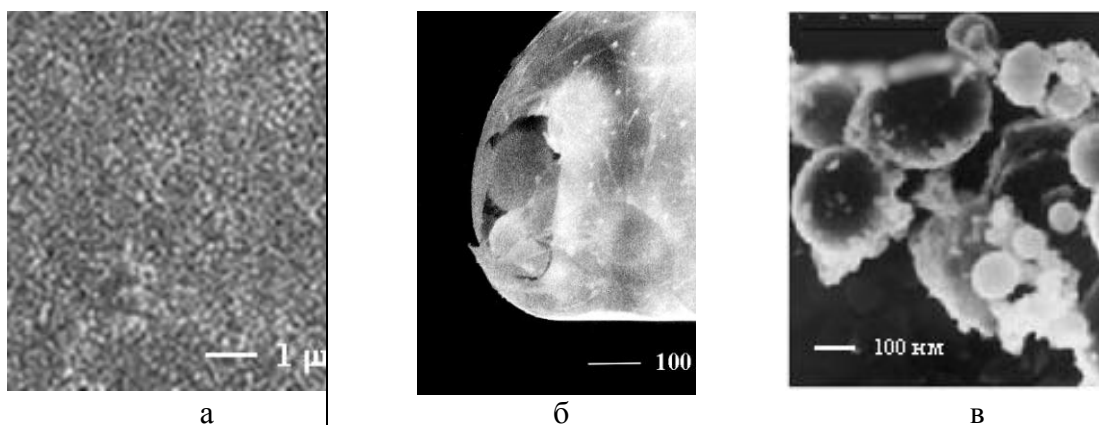


Рис.1. Порожнинні сферичні частинки діоксиду титану (РЕМ зображення)

Питома площа поверхні синтезованого матеріалу визначена по адсорбції аргону становить ~ 90 м²/г.

При протіканні реакції на поверхні частинок при невисоких температурах крім утворення TiO_2 може відбуватися утворення різних оксо- і гідроксоформ типу $\text{TiO}_x(\text{OH})_y\text{Cl}_z$. Можливо, що матеріал порожнинних сфер містить невелику домішку таких гідроксоформ. Однак гідроксоформи титану аморфні і термічно нестійкі.

Матеріал, який висушували при температурі 400 К в вакуумі 10^{-1} Па, за даними рентгенофазового аналізу не має домішок проміжних продуктів реакції гідролізу чотирихлористого титану. На дифрактограмі були присутні найбільш інтенсивні рефлекси від площин (100), (004), (200), (105) погано структурованого анатазу.

Відпалювання при температурі 1000 К в продовж 12 годин призводить до рекристалізації матеріалу стінок порожнинних сфер у структурі рутилу.

На кривій нагрівання ДТА спостерігали два термічних ефекти. Низькотемпературний ендотермічний ефект (391 К) пов'язаний з десорбцією води і розкладанням проміжних продуктів синтезу, і екзотермічний - при температурі (594 К), що відповідає, очевидно, за початок рекристалізації високодисперсного діоксиду титану. Ефектів, пов'язаних з фазовими переходами інших фаз, виявлено не було.

Дослідження плівок з сферичних наночастинок діоксиду титану, отриманих осадженням на поліровані пластини монокристалічного кремнію, показало, що їх поверхня містить значну кількість С і Сl. Це може бути пов'язане із присутністю на поверхні адсорбованого чотирихлористого вуглецю, що використовувався для формування сферичних частинок. Травлення плівки іонами аргону на глибині 200 нм приводить до зменшення інтенсивності лінії вуглецю, але не до її повного зникнення (рис. 5б). Це може бути пов'язане з наявністю деякої кількості частинок, що не мають пор, заповнених чотирихлористим вуглецем. Присутність ліній кремнію пов'язана, певно, з існуванням острівної структури плівки на кремнієвій пластині.

Відпалювання матеріалу з наносфер оксиду титану при температурі 1000 К приводить до повного зникнення ліній вуглецю і хлору в Оже - спектрі.

Дослідження співвідношення елементів по глибині плівки з порожнинних сферичних частинок TiO_2 , висушеної при температурі 400 К у вакуумі, від часу травлення іонами аргону (максимальна глибина травлення 200 нм) показало наступне.

У вузькій приповерхній області матеріал збагачений киснем, що пов'язано, скоріше за все з адсорбованою на поверхні водою і присутніми гідроксильними групами. В об'ємі матеріалу спостерігали значне відхилення складу від стехіометричного вбік збіднення по кисню.

Таким чином розроблено наукові і технологічні підходи до одержання порожнинних сферичних неорганічних частинок діоксиду титану синтетичним методом. Аналізуючи отримані данні, можна припустити, що формування сферичних частинок відбувається, згідно нашої моделі, на границі розділу рідкої та парової фаз. У якості геометричного темплату виступають краплі аерозолу розчину тетрахлориду титану в тетрахлориді вуглецю.

Вивчення морфології й структури частинок показало, що матеріал, отриманий за запропонованою методикою, складається з порожнинних сфер. Площа поверхні синтезованого матеріалу становить $\sim 90 \text{ м}^2/\text{г}$. Товщина стінок порожнинних частинок становить $\sim (10\sim 20)\%$ від їх зовнішнього діаметру і корелює з заданою концентрацією розчину. Матеріал, висушений при температурі 400 К у вакуумі 10^{-1} Па, не містить домішок проміжних продуктів реакції гідролізу чотирихлористого титану і кристалізується в структурі анатазу. Відпалювання при температурі 1000 К на протязі 12 годин приводить до рекристалізації матеріалу стінок порожнинних сфер у структурі рутилу і до повного зникнення ліній вуглецю і хлору в Оже - спектрі. У приповерхній області $\sim 5 - 7$ нм матеріал збагачений по кисню, в об'ємі матеріалу (~ 200 нм) існує відхилення складу від стехіометричного вбік збіднення по кисню.

Потенційні унікальні застосування цього матеріалу можуть бути в галузях каталізу, створення покриттів з спеціальними властивостями, тощо.

Література;

1. Бердоносков С. С., Бузин О. И., Мелихов И. В., Богданов А. Г. Топохимический маршрут синтеза текстур в форме полых сфер // Вестн. Моск. ун. - . Серия 2. Химия. 1998, т. 39. № 2, с. 134.
2. П.П. Горбик, І.В. Дубровін, О.А. Співак, М.М. Філоненко, О.О.Чуйко. Синтез порожнинних наносфер з оксиду кремнію // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2005. – Т.3, №3, с. 653 – 660.
3. H. Shiho, N. Kawahashi Titanium compounds as coatings on polystyrene latices and as hollow spheres // Colloid Polym Sci 278:270±274 (2000).

Т.С. ДАШКОВА, ас., І.В. ГЛУХОВСЬКИЙ, доц., к.т.н., В.В. ГЛУХОВСЬКИЙ, доц. к.т.н.
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»,
м. Київ

СТІНОВІ КОНСТРУКЦІЇ З КОМБІНОВАНИМ АРМУВАННЯМ

Представлені результати дослідження можливості виготовлення великорозмірних стінових елементів з ніздрюватих бетонів нормального твердіння з комбінованим армуванням на основі склоцементних композицій.

Представлены результаты исследования возможности изготовления крупноразмерных стеновых элементов из ячеистых бетонов нормального твердения с комбинированным армированием на основе стеклоцементных композиций.

The results of the study of the possibility of large-scale production of wall elements on the basis of cellular concrete with a combined reinforcement based fiber cement compositions.

Ключові слова: ніздрюватий бетон нормального твердіння, склоцементні композиції, кінетика зміни міцності композицій з часом.

Ефективність будівельного виробництва забезпечується не тільки при використанні ефективних будівельних матеріалів, а і завдяки використанню ефективних будівельних технологій, що передбачає суттєве скорочення термінів зведення будівель. На сучасному етапі розвитку будівельна галузь, у більшості випадків, відмовилась від використання крупних огорожуючих конструкцій у вигляді стінових панелей які широко використовувалися у 70 – 80 роках минулого століття та забезпечували високу швидкість виконання будівельно-монтажних робіт. Основною причиною відмови від використання крупних стінових огорожуючих конструкцій є їх незадовільні теплотехнічні характеристики, які не в змозі забезпечити виконання вимог щодо теплової ізоляції будівель.

Сучасні промислові виробництва автоклавного ніздрюватого бетону поставляють на ринок стінові дрібні блоки хоча, і самою технологією, і діючими технічними та нормативними документами [1, 2] передбачена можливість виробництва крупних армованих конструкційних елементів з ніздрюватого бетону. Відсутність на ринку цього виду виробів з ніздрюватих бетонів пояснюється тим, що, на відміну від стінових панелей на основі важких бетонів, довговічність армуючого каркасу яких забезпечується лужним середовищем щільного цементного каменю та захисним шаром конструкційного елемента, при використанні в якості базового матеріалу ніздрюватого бетону, армуючий каркас повинен бути захищений спеціальними покриттями [1], що суттєво ускладнює технологію та знижує рентабельність виробництва таких виробів. Заміна металевого арматурного каркасу на аналогічні вироби, що не потребують нанесення захисних покриттів [3] дозволяла вирішити вказану проблему, але зараз роботи в цьому напрямі не проводяться.

Використання при виробництві ніздрюватих бетонів технології яка не передбачає використання високотемпературних процесів дозволяє запропонувати для сприйняття розтягуючих навантажень, які виникають у виробках великого розміру в процесі їх виготовлення та транспортування склоцементні композиційні елементи.

Властивості склоцементних композиційних матеріалів залежать від виду в'язучого, його марки, водоцементного відношення, густини цементної матриці, виду волокна, його орієнтації і рівномірності розподілу в об'ємі, технології виробництва та умов експлуатації.

Мета досліджень – визначення експлуатаційних характеристик склоцементних композицій, що твердіють у нормальних умовах та встановлення, розрахунковим шляхом, можливості виготовлення ніздрюватих стінових елементів, армованих скловолокнистою арматурою.

Для реалізації мети досліджень були використані попередні дослідження авторів з розробки технології виготовлення ніздрюватих бетонів, які твердіють у нормальних умовах. Основні фізико-механічні характеристики таких бетонів наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 - Фізико-механічні характеристики ніздрюватих бетонів нормального твердіння.

Марка бетону за середньою густиною	Максимальне значення класу бетону за міцністю при стиску (марка) за ДСТУ Б В.2.7-45 для неавтоклавного бетону	Міцність при стиску, МПа, ніздрюватого бетону нормального твердіння у віці		
		7 діб	28 діб	360 діб
на основі портландцементу				
Д600	В 2 (М25)	3,4	3,8	4,1
Д700	В 2,5 (М35)	5,2	5,6	5,9
Д800	В 3,5 (М50)	6,9	7,7	8,1
на основі шлаколузжого в'язучого				
Д500	В 1 (М15)	3,3	4,1	5,2
Д600	В 2 (М25)	3,6	4,5	5,5
Д700	В 2,5 (М35)	5,4	6,3	6,8

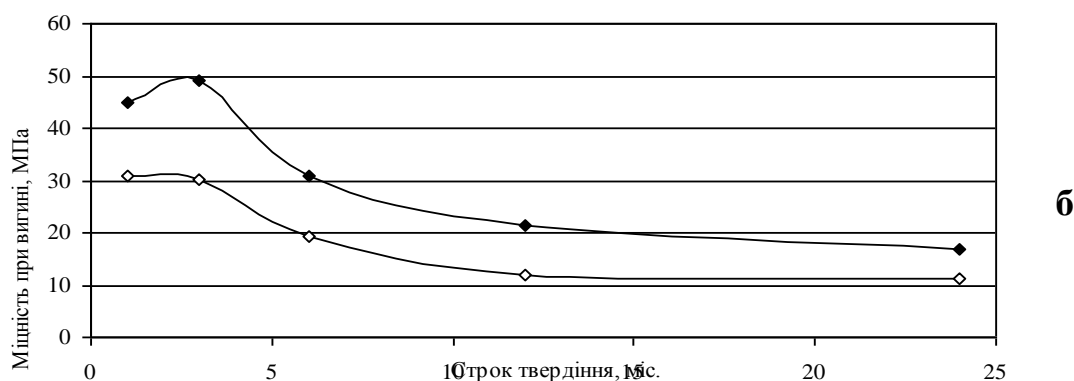
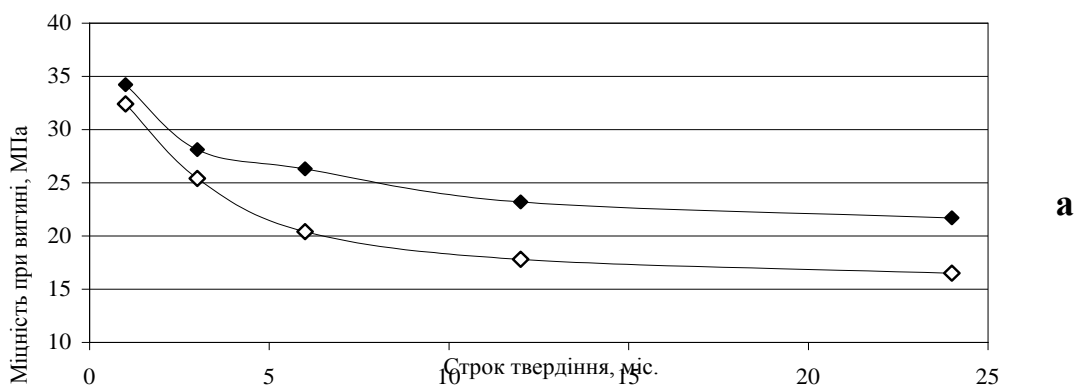


Рисунок 1 – Кінетика зміни міцності при вигині склоцементних композицій на основі портландцементу (а) і шлаколузжого в'язучого (б) і незахищеного (1) та захищеного (2) волокна алюмоборосилікатного складу

При вивченні процесів формування структури склоцементних композицій використовувалися композиції на основі портландцементу та на основі шлаколужного в'язучого. В якості армуючого компоненту використовувалися скляні волокна алюмоборосилікатного складу. Кінетика зміни в часі рівня міцності склоцементних композицій наведена на рисунку 1.

За результатами досліджень було встановлено, що рівні міцності склоцементних композицій відповідають вимога до значень нормативних та розрахункових показників міцності склоцементних композицій, які рекомендовано для розрахунку панелей з комбінованим армуванням, значення яких наведені в таблиці 2.

Таблиця 2 - Нормативні (R_{gctn}) та розрахункові (R_{gct}) значення опору при розтягненні, МПа, та значення початкового модулю пружності, МПа.

Марка армуючого компоненту	Значення опору при розтягненні одного шару склоцементної композиції				Початковий модуль пружності при розтягненні (E_{gc})
	нормативне (R_{gctn}) при твердінні		розрахункове (R_{gct}) при твердінні		
	нормальні умови	пропарювання	нормальні умови	пропарювання	
РБР 10-2400	4,85	3,45	3,20	2,30	31
РБР 13-2640	5,05	3,60	3,40	2,40	34

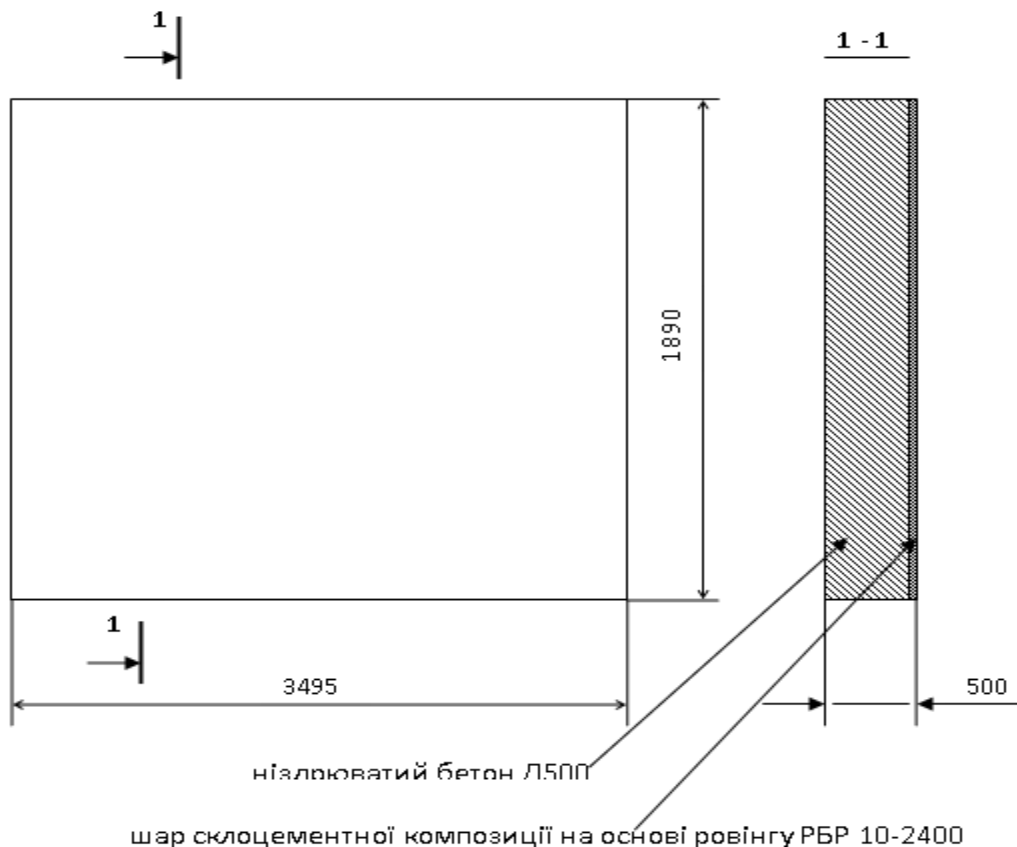


Рисунок 2 – Конструкція стінової панелі з ніздрюватого бетону з технологічним армування на основі скляного ровінгу РБР 10-2400.

Розрахунок панелі було виконано з урахуванням наступних положень:

- під дією технологічних навантажень, які виникають при розпалублюванні, транспортуванні та монтажу, панель сприймає навантаження при вигині;

- оскільки, у відповідності до вимог нормативних документів, у бетоні конструкцій, які поставляються замовнику, наявність тріщин не допускається, у зв'язку з чим в панелях, що армовані скловолокном не допускається утворення тріщин під дією технологічних навантажень.

- при частковому або повному заміненні скловолокном сталюї арматури, яка призначена для сприйняття технологічних навантажень, виріб вважається комбіновано армованим, тому розрахунок комбіновано армованих виробів здійснюється без урахування впливу сталюї арматури.

Виконані результати розрахунку стінової панелі на основі ніздрюватого бетону з технологічним армуванням (рисунок 2) вказують на те, що напруження, які виникають в конструкції від технологічних навантажень, суттєво нижчі, ніж значення нормативних характеристик склоцементних композицій, що використані в якості технологічної арматури.

Склоцементні матеріали характеризуються також високою стійкістю до ударних навантажень, що є наслідком високої тріщиностійкості й наявності в'язкого характеру руйнування при всіх видах напруженого стану. Ударна в'язкість склобетону, залежно від складу та способу виготовлення знаходиться в межах 45 - 110 кДж/м², щільність - у межах 250 - 1900 кг/м³. Для нього характерно відносно швидке загасання деформацій повзучості. Теплопровідність склобетону відносно невисока та при густині 1600 - 1800 кг/м³ становить 0,9 - 1,1 Вт/(м²·К), а при щільності 250 - 700 кг/м³ - 0,075 - 0,17 Вт/(м²·К).

Дисперсне армування зменшує об'ємні деформації композиції в початковий період твердіння, причому його вплив тим більше, чим вище концентрація волокна в цементній матриці [84]. Дослідженням склобетону, що характеризується витратою цементу 433 кг/м³, В/Ц-0,57 і часткою піску в суміші заповнювачів 0,6, встановлено, що із введення скловолокна в кількості 0,25; 0,5; 0,75 і 1% його усадка знижується відповідно на 14; 36; 50 і 64% [85].

Результати дослідження особливостей утворення і розвинення тріщин показали, що незалежно від об'ємного змісту волокна у вивчених межах (1,2 - 2,8 об. %) перші тріщини шириною 3-5 мкм утворюються при значенні відносної деформації на рівні $(25-30) \cdot 10^{-5}$, а максимальне значення ширини розкриття тріщин складає 30-50 мкм [86].

Література:

1. СН 277-80 Инструкция по изготовлению изделий из ячеистого бетона.
2. Пособие по проектированию бетонных и железобетонных конструкций из ячеистых бетонов (к СНиП 2.03.01-84). – М.: Стройиздат, 1985. – 72 с.
3. Пашенко А.А, Сербин В.П., Глуховский В.В., Михайлишина Н.З. Ячеистобетонные изделия со стеклянной арматурой. Вестник КПИ. Химическое машиностроение и технологии. Вып. 28.–Киев. 1991. С.60–61.
4. Изменение объема дисперсно-армированного цементного теста и раствора на начальном этапе твердения /Briige L., Komlos K.// Inr. Stav-by. - 1984. - № 1. - С.24-28.
5. Характеристики усадки при высыхании бетона, дисперсно-армированного стекловолокном / Komiya Shosi, Mashima Mitsuyasu, Mise Tadashi // Mem.Fac.Eng. Osaka City Univ., 1983. - № 24. - С.271-274.
6. Особенности образования и развития трещин в стеклофибробетонных элементах /Валков И.В., Карацетян А.Х. //Строительные материалы и конструкции. - 1985. - № 4. - С.31.

Т.С. ДАШКОВА, ас., В.В. ГЛУХОВСЬКИЙ, доц., к.т.н., І.В. ГЛУХОВСЬКИЙ, доц. к.т.н.
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»,
м. Київ

СКЛОЦЕМЕНТНІ КОМПОЗИЦІЇ ДЛЯ СТІНОВИХ КОНСТРУКЦІЙНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НОРМАЛЬНОГО ТВЕРДІННЯ

Представлені результати дослідження основних фізико-механічних характеристик склоцементних композицій на основі портландського, глиноземистого і лужного цементів і скляних волокна алюмоборосилікатного складу.

Представлены результаты исследования основных физико-механических характеристик стеклоцементных композиций на основе портландского, глиноземистого и щелочного цементов и стеклянного волокна алюмоборосиликатного состава.

The results of the study of the basic physical and mechanical properties of fiber cement compositions based portland, aluminous and alkali cement and glass fiber.

Ключові слова: склоцементні композиції, кінетика зміни міцності композицій з часом, деформації зсідання, зона контакту армуючий компонент – матриця.

Сучасні промислові виробництва автоклавного ніздрюватого бетону поставляють на ринок стінові дрібні блоки [1] хоча, і самою технологією, і діючими технічними та нормативними документами [2, 3] передбачена можливість виробництва крупних армованих конструкційних елементів з ніздрюватого бетону. Відсутність на ринку цього виду виробів з ніздрюватих бетонів пояснюється тим, що, на відміну від стінових панелей на основі важких бетонів, довговічність армуючого каркасу яких забезпечується лужним середовищем щільного цементного каменю та захисним шаром конструкційного елементу, при використанні в якості базового матеріалу ніздрюватого бетону, армуючий каркас повинен бути захищений спеціальними покриттями [2], що суттєво ускладнює технологію та знижує рентабельність виробництва таких виробів. Заміна металевого арматурного каркасу тонкошарової склоцементною армуючою композицією, яка не потребує нанесення захисних покриттів [4] дозволяє вирішити вказану проблему

Метою досліджень було визначення фізико-механічних характеристик склоцементних композицій на основі в'язучих різного виду, кінетики зміни цих характеристик у часі тв. встановлення можливості використання вказаних композицій для створення стінових елементів великих розмірів в комбінації з ніздрюватими бетонами, що твердіють у нормальних умовах.

При вивченні процесів формування структури склоцементних композицій використовувалися композиції на основі різних в'язучих, скляні волокна алюмоборосилікатного складу й матеріали матриці у вигляді цементного тіста нормальної густини, цементного тіста з водоцементним відношенням при якому виготовлялися склоцементні композиції та цементно-піщані розчини нормальної консистенції. Основні фізико-механічні характеристики визначалися відповідно до загальноприйнятої методики за ГОСТ 310.4-81, характеристики склоцементних композицій визначалися при випробуванні зразків - балочок розміром 20x40x160 мм.

В якості в'язучого матеріалу матриці використовувалися портландцемент М400, гіпсоглиноземистий цемент М500 та шлаколужне в'язуче М700 на основі метасилікату натрію. Вибір перерахованих в'язучих обумовлений тим, що цементний камінь, одержуваний на основі кожного з них, відрізняється природою лужних оксидів, що створюють лужне середовище, значенням рН цементного каменю та складом новоутворень.

Гіпсоглиноземистий цемент представлений переважно низкоосновними алюмінатами кальцію, при гідратації яких створюється слаболужне середовище із рН 10 – 11 [6]. Низьке значення рН середовища цього в'язучого забезпечує високу корозійну стійкість скляних волокон, що входять до складу композицій на його основі [5, 6, 7]. Портландцемент представлений в основному високоосновними силікатами, алюмінатами і алюмоферитами кальцію, при гідратації яких утворюється лужне середовище із рН 12,5 - 13, величина якої залишається постійною протягом значного періоду [5, 6]. Гранульовані доменні шлаки представлені головним чином склоподібною фазою, а також низко- основними силікатами й алюмосилікатами кальцію [5, 8], що й визначає його низьку гідравлічну активність. З метою інтенсифікації процесу гідратації до складу шлаколужного в'язучого вводиться водяний розчин лужного компонента [9]. У роботі використовувався водяний розчин метасилікату натрію густиною 1250 кг/м³. Введення до складу в'язкого концентрованого лужного компонента визначає високе значення рН середовища, що зберігається протягом значного періоду. Крім того, пересичена гідроксидом кальцію середовище портландцементу, що твердіє, сприяє утворенню високоосновних і добре закристалізованих новоутворень, тоді як середовище шлаколужного в'язучого, що відрізняється низьким вмістом гідроксиду кальцію, сприяє утворенню низкоосновних, погано закристалізованих новоутворень. [9].

Результати дослідження основних фізико-механічних характеристик склоцементних композицій на основі гіпсоглиноземистого цементу представлені на рисунку 1.

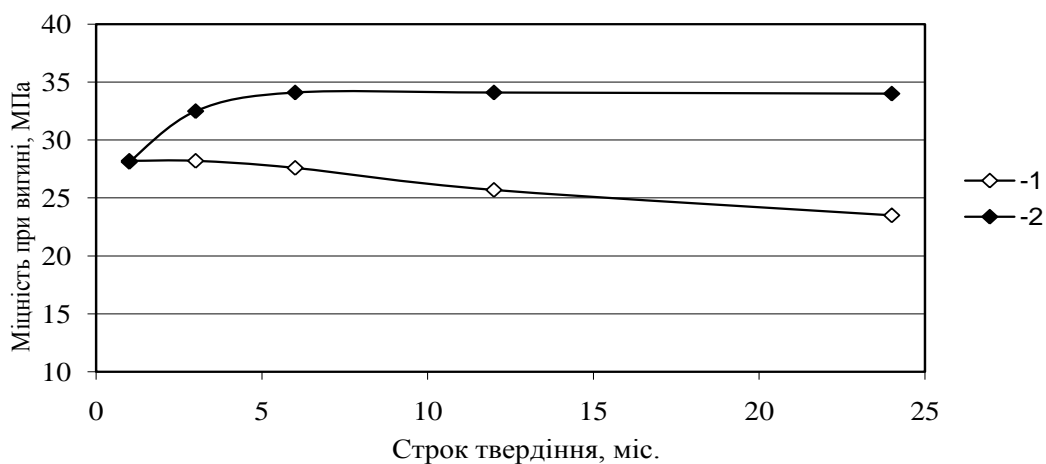


Рисунок 1 – Кінетика зміни міцності при вигині склоцементних композицій на основі гіпсоглиноземистого цементу і незахищеного (1) та захищеного (2) волокна алюмоборосилікатного складу.

Аналіз представлених даних показує, що за значенням міцності при стиску композиції на основі незахищеного волокна протягом усього досліджуваного періоду перевищують аналогічний показник зразків виготовлених з використанням захищених волокон. У першому випадку межа міцності композицій змінюється незначно й становить 39,5 - 42,5 МПа. У випадку використання волокон із захисним покриттям, межа міцності при стиску композицій у віці 28 діб становить 20,4 МПа й поступово збільшується до 31,8 МПа у віці 24 місяців.

Кінетика зміни межі міцності композицій при вигині (рис. 5.1) показує, що при початковому, однаковому рівні міцності у віці 28 діб 28,1 - 28,2 МПа, композиція на основі захищеного волокна характеризується поступовим збільшенням даного показника до 34,0 МПа у віці 24 місяців і надалі змінюється незначно. Необхідно відзначити, що ріст міцності

композицій на основі захищеного волокна при стиску й вигині відбувається паралельно й протягом однакового періоду, на протязі 24 місяців.

При порівнянні значення міцності при стиску матеріалу матриці з аналогічними показниками композицій видно, що у випадку зразків виготовлених з використанням незахищеного волокна початковий рівень міцності у віці 28 діб однаковий і становить 39,1 - 39,5 МПа. Зі збільшенням строку твердіння межа міцності композицій при стиску практично не змінюється, тоді, як міцність при стиску матеріалу матриці протягом 6 місяців різко збільшується до 64,4 МПа.

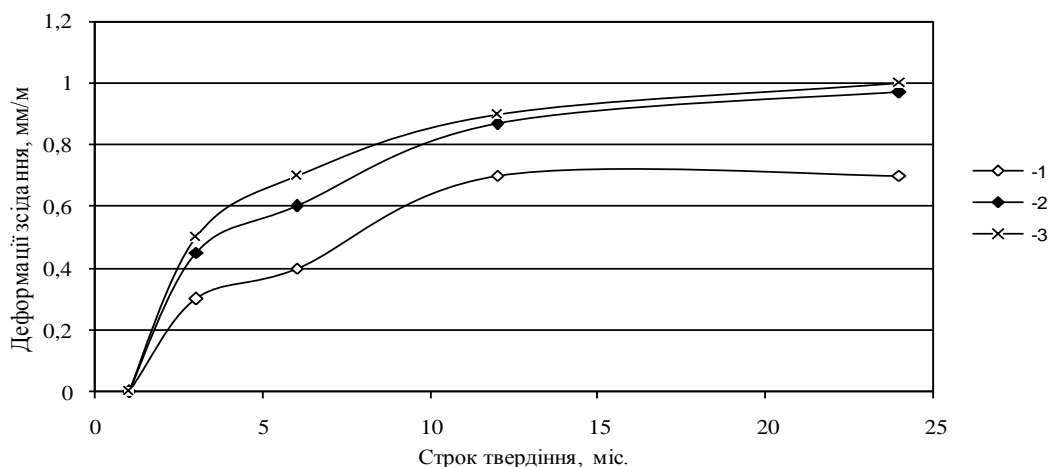


Рисунок 2 – Деформації зсідання склоцементних композицій на основі гіпсоглиноземистого цементу і незахищеного (1) та захищеного (2) волокна алюмоборосилікатного складу та матеріалу матриці (3).

На підставі отриманих даних можна стверджувати, що середовище твердіючого гіпсоглиноземистого цементу є агресивним до скляних волокон алюмоборосилікатного складу, про що свідчить зниження межі міцності при вигині композицій на незахищеному волокні. Наявність на поверхні волокон покриття сповільнює процес набору міцності композиції в початкові періоди твердіння й знижує міцність композиції при вигині й стиску. Хімічна взаємодія новоутворень твердіючого гіпсоглиноземистого цементу з незахищеними волокнами, про що свідчить зниження міцності цих композицій з часом, приводить до ущільнення зони контакту і як результат підвищує міцність цих композицій при стиску. Відсутність такої взаємодії в композиціях на волокнах із захисним покриттям у початкові періоди твердіння й низька інтенсивність такої взаємодії надалі спричиняє низьку міцність цих композицій при стиску. Про низьку величину зчеплення скляних волокон з матеріалом матриці в композиціях із захищеними волокнами свідчить також ідентичність величин деформацій усадки в цих композицій і матеріалу матриці (рис. 2), тоді як аналогічний показник у композиціях на незахищених волокнах нижче.

Результати дослідження зміни основних фізико-механічних характеристик склоцементних композицій на основі портландцементу представлені на рисунку 3.

Аналіз представлених даних показує, що значення межі міцності при стиску композицій на основі незахищеного волокна протягом усього досліджуваного періоду практично не змінюється й перевищує аналогічний показник композицій на захищеному волокні протягом перших 6 місяців твердіння. У наступні періоди, починаючи з 12 місяців твердіння, рівень міцності при стиску композицій на захищеному волокні перевищує аналогічний показник композицій на незахищеному волокні.

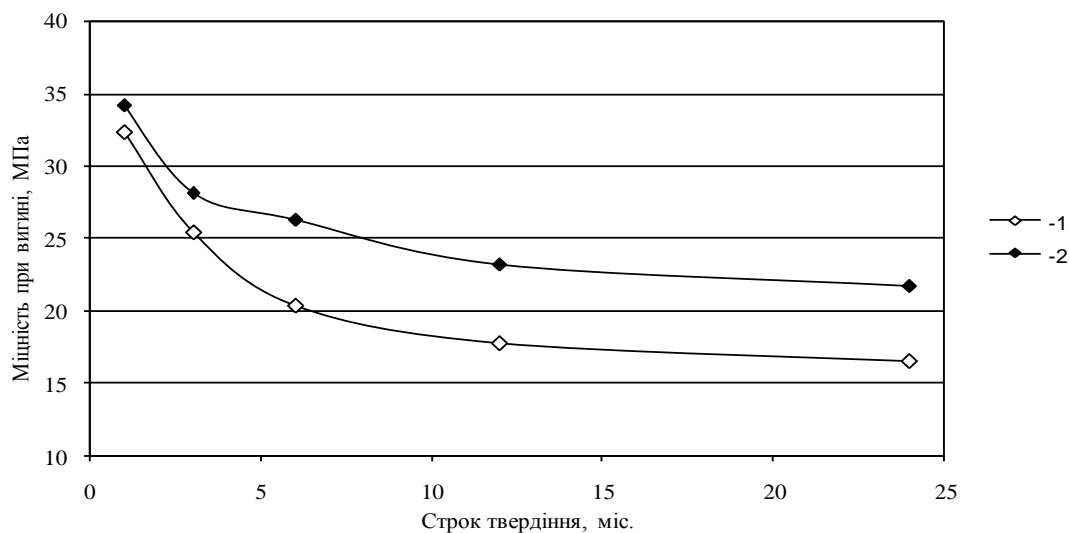


Рисунок 3 – Кінетика зміни міцності при вигині склоцементних композицій на основі портландцементу і незахищеного (1) та захищеного (2) волокна алюмоборосилікатного складу.

Кінетика зміни межі міцності досліджуваних композицій при вигині (рис. 3) показує, що при початковому однаковому рівні міцності у віці 28 діб (32,4 - 34,2 МПа), композиція на основі незахищеного волокна протягом 12 місяців характеризується різким зниженням міцності при вигині до 17,5 МПа й надалі практично не змінюється. Аналогічний характер має крива, що описує кінетику зміни межі міцності при вигині композицій на захищеному волокні, однак, у цьому випадку величина кінцевого рівня міцності становить 21,4 - 21,7 МПа.

Порівняння міцності при стиску матеріалу матриці й досліджуваних склоцементних композицій показує, що у всіх випадках введення до складу цементного каменю скляних волокон приводить до зниження цього показника. При цьому ступінь агресивності портландцементної матриці значна, про що свідчить зростання міцності композиції армованої захищеним волокном при стиску у період 6 – 12 місяців, що пояснюється ущільненням зони контакту волокно – матриця за рахунок хімічної взаємодії новоутворень матриці та захисного покриття.

Представлені на рисунку 4 результати дослідження деформацій усадки в досліджуваних композиціях підтверджує високий рівень міцності зчеплення армуючого компоненту і матриці. У випадку використання незахищеного волокна усадка композицій менше в порівнянні з матрицею в 1,6 - 1,8 разів, а у випадку композицій на основі волокон із захисним покриттям в 1,2 - 1,4 рази.

Результати дослідження зміни основних фізико-механічних характеристик склоцементних композицій на основі шлаколузкого в'язучого представлені на рисунку 5.

Аналіз представлених результатів показує, що рівень міцності досліджуваних композицій при стиску протягом досліджуваного періоду практично не змінюється й становить у зразків на незахищеному волокні 27,4 - 28,5 МПа, а на захищеному волокні 30,4 - 34,3 МПа. Це є наслідком високого ступеня агресивності новоутворень в'язучого відносно армуючого компоненту, у результаті чого ущільнення зони контакту волокно - матриця, поза залежністю від наявності захисного покриття, відбувається в початковий період твердіння композиції, тобто протягом перших 28 діб.

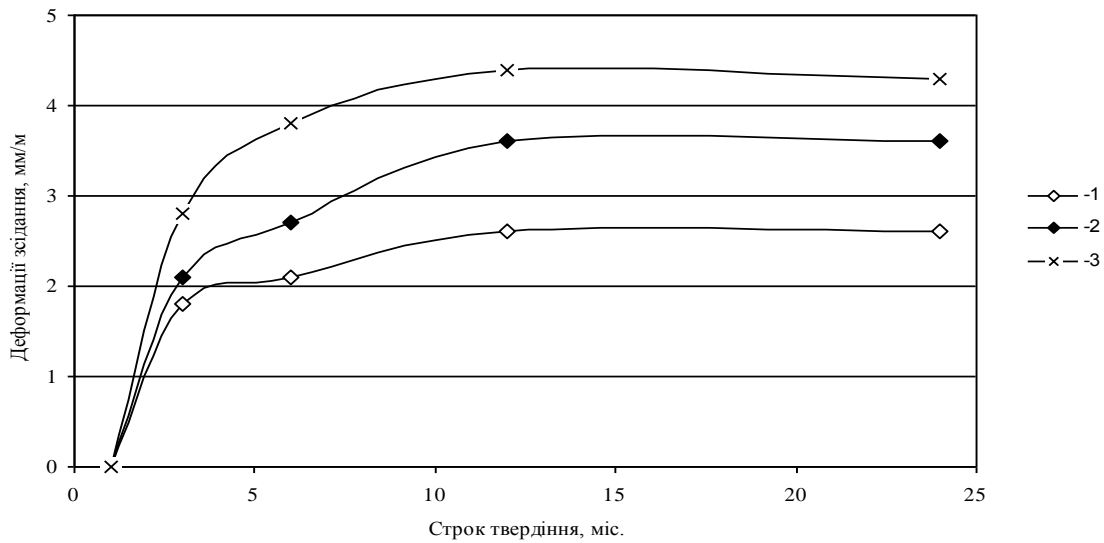


Рисунок 4 – Деформації зсідання склоцементних композицій на основі портландцементу і незахищеного (1) та захищеного (2) волокна алюмоборосилікатного складу та матеріалу матриці (3).

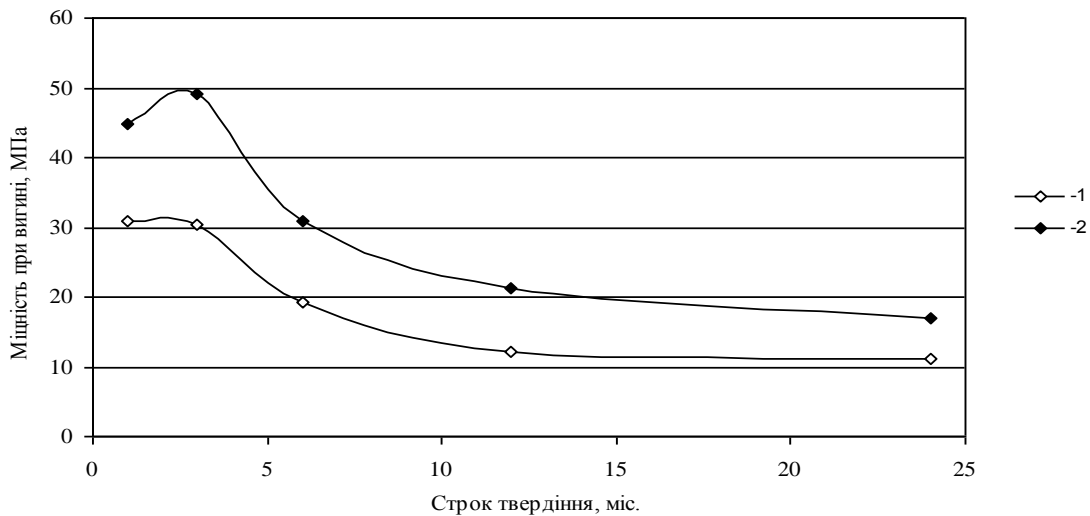


Рисунок 5 – Кінетика зміни міцності при вигині склоцементних композицій на основі шлаколужного в'язучого і незахищеного (1) та захищеного (2) волокна алюмоборосилікатного складу.

Рівень міцності при стиску в досліджуваних композицій перебуває в межах характерних для раніше розглянутих зразків на основі портландського і гіпсоглиноземистого цементів, хоча межа міцності при стиску матеріалу матриці, у випадку використання шлаколужного в'язучого (80,1 - 85,8 МПа) істотно перевищує аналогічний показник матеріалу матриць на основі портландського (63,4 - 72,7 МПа) і гіпсоглиноземистого (64,4 - 69,5 МПа) цементів.

Кінетика зміни межі міцності при вигині досліджуваних композицій (рис. 5) свідчить про досить високий рівень цього показника в початковий період твердіння для композицій на захищеному волокні (44,9 - 49,0 МПа). Однак протягом 6 місяців цей показник різко зменшується до 30,9 МПа й надалі стабілізується на рівні 16,5 МПа. Композиція на основі незахищеного волокна характеризується початковим рівнем міцності при вигині 30,3 - 30,9 МПа з наступним зниженням величини цього показника до 11,0 - 11,9 МПа. Ці результати свідчать про досить високий ступінь агресивності новотворів матриці стосовно волокна.

Про досить швидке зміцнення зони контакту волокно - матриця в досліджуваних композиціях свідчить і той факт, що величина деформацій усадки, незалежно від виду використовуваних волокон в армованих композиціях істотно відрізняється від аналогічного показника матеріалу матриці, та перевищує його в 1,6 - 2,0 рази (рис. 6).

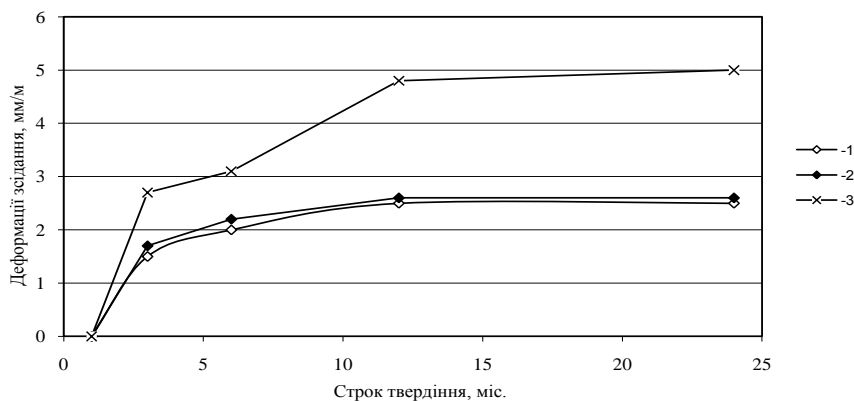


Рисунок 6 – Деформації зсідання склоцементних композицій на основі шлаколужного в'язучого і незахищеного (1) та захищеного (2) волокна алюмоборосилікатного складу та матеріалу матриці (3).

На підставі представлених результатів встановлено, що введення до складу цементного каменю армуючих волокон у всіх випадках приводить до зниження міцності композицій при стиску в порівнянні з матеріалом матриці. При низькому ступені агресивності новоутворень матеріалу матриці стосовно волокна (гіпсоглиноземистий цемент) поступове ущільнення зони контакту супроводжується паралельним ростом міцності композицій при стиску. У випадку використання високо агресивної матриці (шлаколужне в'язуче) межа міцності при стиску з часом практично не змінюється, хоча й характеризується більш низьким значенням (28 - 32 МПа) у порівнянні з міцністю неармованого матеріалу матриці (80,1 - 85,8 МПа). Наявність захисного покриття у випадку використання матриці на основі портландцементу сповільнює інтенсивність процесів у зоні контакту волокно - матриця, про що свідчить більше тривалий період набору міцності при стиску цими композиціями.

Розглядаючи кінцеві рівні міцності досліджуваних композицій при вигині встановлено, що у випадку використання гіпсоглиноземистого цементу з захищеним волокном вдається одержати матеріал, що характеризується високим рівнем міцності при вигині (28 - 34 МПа), значення якого протягом тривалого періоду практично не змінюється. У випадку використання незахищених волокон значення рівня міцності композицій при вигині знижується протягом 24 місяців з 28,2 до 22 МПа й надалі не змінюється. Аналогічною

величиною кінцевого рівня міцності при вигині характеризуються композиції на основі портландцементу й захищеного волокна (21,5 - 21,7 МПа) тоді як у випадку використання незахищених волокон, кінцевий рівень міцності при вигині становить 14,8 МПа. Із всіх досліджених в'язучих найбільшим ступенем агресивності характеризується матриця на основі шлаколузкого в'язучого. Кінцевий рівень міцності при вигині відповідних композицій на захищеному волокні становить 16,2 МПа, а на незахищеному - 11,0 МПа.

На підставі отриманих результатів встановлено, що всі досліджувані композиції характеризуються кінцевим рівнем міцності при вигині, значення якого залежить від виду використовуваного волокна (захищене, незахищене) і ступеня агресивності матеріалу матриці до волокна. При цьому розглянутий показник може бути одним з основних характеристик композиції при виборі матеріалу для конкретних виробів, що дозволяє встановити гарантований рівень міцності при тривалих строках експлуатації.

Склоцементні матеріали характеризуються також високою стійкістю до ударних навантажень, що є наслідком високої тріщиностійкості й наявності в'язкого характеру руйнування при всіх видах напруженого стану. Ударна в'язкість склобетону, залежно від складу та способу виготовлення знаходиться в межах 45 - 110 кДж/м², щільність - у межах 250 - 1900 кг/м³. Для нього характерно відносно швидке загасання деформацій повзучості. Теплопровідність склобетону відносно невисока та при густині 1600 - 1800 кг/м³ становить 0,9 - 1,1 Вт/(м²·К), а при щільності 250 - 700 кг/м³ - 0,075 - 0,17 Вт/(м²·К).

Дисперсне армування зменшує об'ємні деформації композиції в початковий період твердіння, причому його вплив тим більше, чим вище концентрація волокна в цементній матриці. Дослідженням склобетону, що характеризується витратою цементу 433 кг/м³, В/Ц-0,57 і часткою піску в суміші заповнювачів 0,6, встановлено, що із введення скловолокна в кількості 0,25; 0,5; 0,75 і 1% його усадка знижується відповідно на 14; 36; 50 і 64%.

Результати дослідження особливостей утворення і розвинення тріщин показали, що незалежно від об'ємного змісту волокна у вивчених межах (1,2 - 2,8 об. %) перші тріщини шириною 3-5 мкм утворюються при значенні відносної деформації на рівні $(25-30) \cdot 10^{-5}$, а максимальне значення ширини розкриття тріщин складає 30-50 мкм.

Література:

1. ДСТУ Б В.2.7-128:2008 „Блоки з ніздрюватого бетону стінові дрібні. Технічні умови”.
2. СН 277-80 Инструкция по изготовлению изделий из ячеистого бетона. Рекомендованные нормативные документы. Каталог нормативных документов в галузі будівництва і промисловості будівельних матеріалів (за станом на 1 січня 2006 року). – Укрархбудінформ, Київ, 2006. – 144 с.
3. Пособие по проектированию бетонных и железобетонных конструкций из ячеистых бетонов (к СНиП 2.03.01–84). – М.: Стройиздат, 1985. – 72 с.
4. Пащенко А.А, Сербин В.П., Глуховский В.В., Михайлишина Н.З. Ячеистобетонные изделия со стеклянной арматурой. Вестник КПИ. Химическое машиностроение и технологии. Вып. 28.–Київ. 1991. С.60–61.
5. Фролов Н.П. Стеклопластиковая арматура и стеклобетонные конструкции. - М.: Стройиздат, 1980. – 104 с.
6. Зак А.Ф. Физико-химические свойства стеклянного волокна. – М.: Ростехиздат, 1962. – 224с.
7. Мощанский М.А. //Бетон и железобетон. – 1965. №9. С. 33-34.
8. Юшка П.С. Исследование особенностей работы стеклопластиковой арматуры в бетоне. – Авторефер. дис. канд. техн. наук: Вильнюс. 1973.
9. Юшка П.С. Бетон с добавкой ССБ // Симпозиум по стеклопластиковой арматуре. – Минск. 1974.-С. 82.

Н.В. АБРАМОВ, к. ф.-м. н. И.В. ДУБРОВИН, к. х. н.
Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, abramovnv@rambler.ru

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОДНОДОМЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$

Синтезовані однодоменні наночастинки твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$. Досліджено їх кристалічну структуру, морфологію поверхні і магнітні характеристики методами рентгенофазового аналізу, просвічуючої електронної мікроскопії та вібраційної магнітометрії. Визначено залежності намагніченості насичення та коерцитивної сили ансамблів наночастинок від концентрації нікеля. Одержані матеріали можуть бути використані в мікро- та оптоелектроніці, електротехніці, біо медицині, а так само в якості одного з компонентів композиційних матеріалів.

Синтезированы однодоменные наночастицы твердых растворов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$. Исследованы их кристаллическая структура, морфология поверхности и магнитные характеристики методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и вибрационной магнитометрии. Определены зависимости намагнитченности насыщения и коэрцитивной силы ансамблей наночастиц от концентрации никеля. Полученные материалы могут быть использованы в микро- и оптоэлектронике, электротехнике, биомедицине, а так же в качестве одного из компонентов композиционных материалов.

Single-domain nanoparticles of solid solutions $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ were synthesized. Their crystal structure, surface morphology and magnetic properties were studied by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and vibrational magnetometry. The dependence of saturation magnetization and coercive force for of nanoparticle ensembles on the content of nickel was determined. The synthesized materials may be used micro-and optoelectronics, electrical engineering, biomedicine as well as a component of composite materials.

Ключевые слова: наночастицы ферритов, композиционные материалы, удельная намагнитченность насыщения, коэрцитивная сила.

Получение наночастиц ферритов (НФ) представляет значительный интерес в плане обнаружения в них необычных физических и химических свойств, которые возникают вследствие проявления квантовых размерных эффектов, и поиска новых возможностей их прикладных применений. Область использования НФ достаточно обширна: это уникальное применение их в вакуумных магнитожидкостных герметизаторах шлемов скафандров астронавтов, в сепараторах диа- и парамагнитных металлов по плотности, в системах записи и хранения информации, а также в медицине. Например, при гипертермии раковых опухолей с помощью НФ возникает проблема перегрева здоровых клеток. Один из путей её решения – применение наночастиц с ферромагнитной точкой Кюри (θ_f) в области 42-45 °С. Это манганиты лантана $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (где $\text{A} = \text{Ag}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{Sr}$) ферромагнитные при $x=0.25-0.5$ с $\theta_f = 0-95$ °С [1], ферриты Mn-Zn замещённые Gd с $\theta_f = 42-43$ °С [2-5]. Увеличение содержания Zn в смешанных ферритах $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ от 0 до $x = 0,85$ и от 0 до $x = 0,7$, соответственно, ведёт к понижению θ_f от 570 до 0 °С в $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и от 530 до 0 °С в $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [6].

Целью работы являлась разработка методики синтеза и исследование процесса формирования однодоменных частиц оксидных ферритмагнетиков твердых растворов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, где $x = 0 \div 1$ через $\Delta x = 0,2$), исследование их фазового состава, структуры и основных магнитных свойств.

Синтезированные продукты изучались методами рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии, адсорбции-десорбции, вибрационной магнитометрии.

Для синтеза наночастиц твердых растворов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ с высокой удельной поверхностью была использована модифицированная методика Эльмора с применением реактивов $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ и NaOH в качестве прекурсора, NaCl и NH_4Cl как индифферентного дисперганта (антикоагулянта).

Было установлено:

- размер кристаллитов, рассчитанный по уравнению Шеррера, составил примерно 18, 30 и 36 нм для частиц $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ отожженных при температуре 400, 600 и 700 °С соответственно;

- уменьшение параметра элементарной ячейки в образцах с увеличением в составе системы Ni связано с уменьшением ионного радиуса Ni^{2+} (0,069 нм) по сравнению с Fe^{2+} (0,074 нм) [7]. Наличие линейной зависимости, при постоянной температуре, параметра элементарной ячейки от концентрации одного из компонентов системы свидетельствует о выполнении закона Vegard и, следовательно, об образовании твердых растворов замещения в данной системе;

- анализ ПЭМ изображений соединения $(\text{Fe}_{0,6}\text{Ni}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ свидетельствует, что наночастицы характеризуются распределением по размеру в диапазоне от 20 до 50 нм и средним размером близким к 30 нм. Это значение согласуется с величиной среднего размера наночастиц, рассчитанными по ширине дифракционных пиков и по кривым БЭТ. Удельная площадь поверхности образцов по измерениям методом БЭТ составила $(28,28 \div 73,97) \text{ м}^2/\text{г}$;

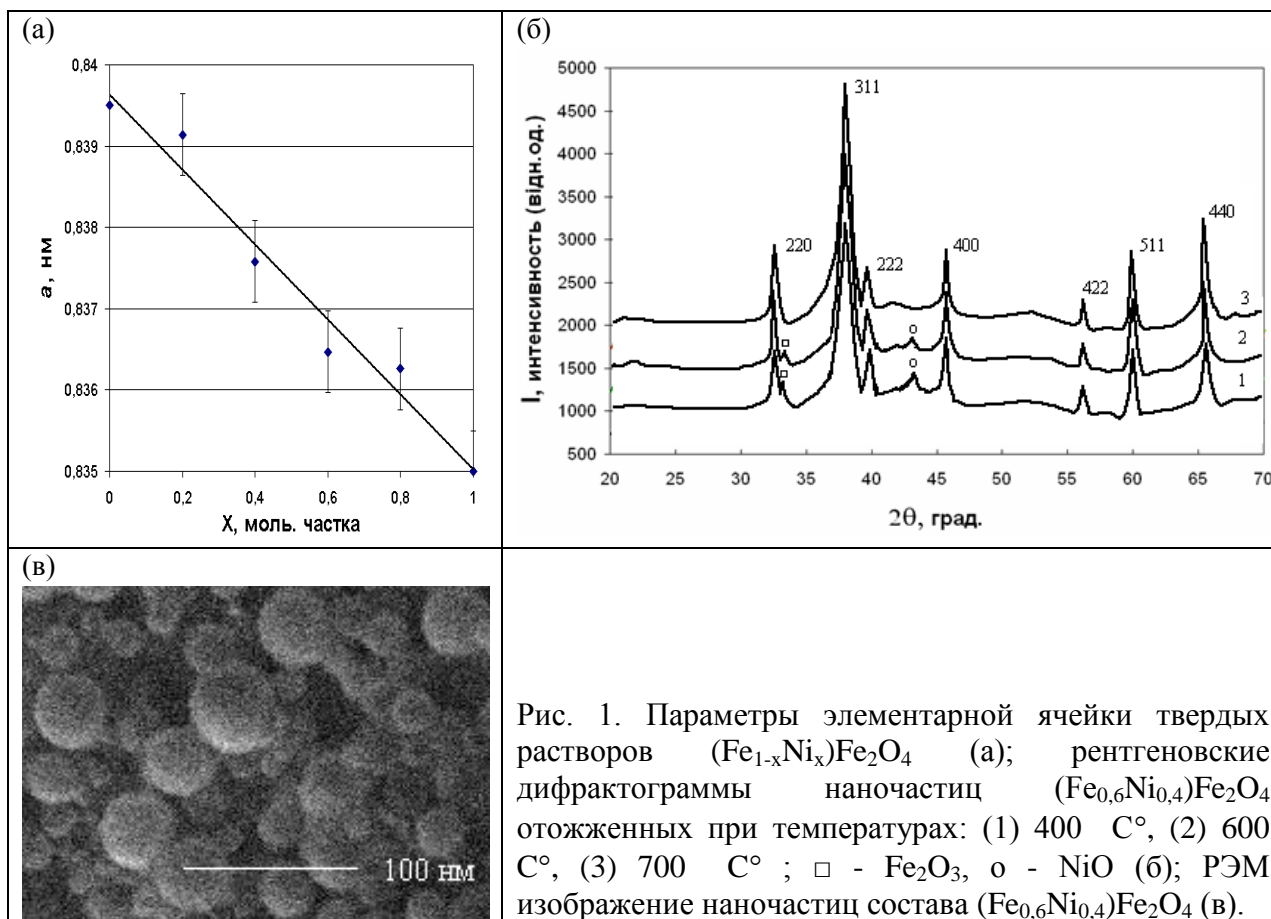


Рис. 1. Параметры элементарной ячейки твердых растворов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ (а); рентгеновские дифрактограммы наночастиц $(\text{Fe}_{0,6}\text{Ni}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ отожженных при температурах: (1) 400 °С, (2) 600 °С, (3) 700 °С; □ - Fe_2O_3 , о - NiO (б); ПЭМ изображение наночастиц состава $(\text{Fe}_{0,6}\text{Ni}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ (в).

- значение удельной намагниченности насыщения ансамблей наночастиц с увеличением мольной доли никеля x от 0 до 1 убывает с 79,6 до 25,7 $\text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$;

- коэрцитивная сила полученных наночастиц, распределённых в матрице не ферромагнитного материала, с увеличением x от 0 до 1 немонотонно изменяется от 92 до 89 Э с минимумом 45 Э при $x = 0,6$;

- высокие значения магнитных характеристик свидетельствуют о возможности применения этого материала в медицине в качестве магнитного носителя лекарственных препаратов, для использования его при магнитной гипертермии, а так же при изготовлении магнитных композиционных материалов.

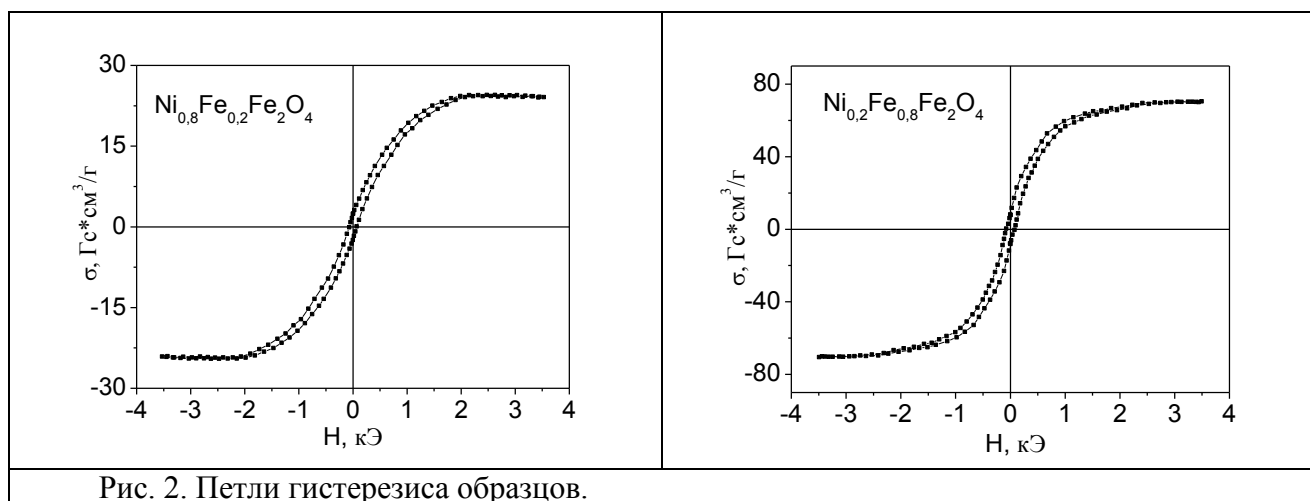


Рис. 2. Петли гистерезиса образцов.

Література:

1. S. Solopan, A. Belous, A. Yelenich, L. Bubnovskaya, A. Kovelskaya, A. Podoltsev, I. Kondratenko, S. Osinsky / Nanohyperthermia of malignant tumors. I. Lanthanum-strontium manganite magnetic fluid as potential inducer of tumor hyperthermia // *Experimental Oncology* 33, 130–135, 2011 (September).
2. Brusentsova T.N., Kuznetsov V.D. / Synthesis and investigation of magnetic properties of substituted ferrite nanoparticles of spinel system $Mn_{1-x}Zn_x[Fe_{2-y}L_y]O_4$ // *J Magn Magn Mater* 2007; 311(1):22–5. doi:10.1016/j.jmmm. 2006.11.160.
3. Brusentsova T.N., Brusentsov N.A., Kuznetsov V.D., Nikiforov V.N. / Synthesis and investigation of magnetic properties of Gd-substituted Mn–Zn ferrite nanoparticles as a potential low- T_C agent for magnetic fluid hyperthermia // *J Magn Magn Mater* 2005; 293(1):298–302. doi:10.1016/j.jmmm.2005.02.023.
4. Settecase F., Sussman M.S., Roberts T.P.L. / A new temperature-sensitive contrast mechanism for MRI: Curie temperature transition-based imaging // *Contrast Media Mol Imaging* 2007;2:50–4.
5. Sophie Laurent, Silvio Dutz, Urs O. Häfeli, Morteza Mahmoudi / Magnetic fluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles // *Advances in Colloid and Interface Science* 166 (2011).
6. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. — Москва: Иностранная литература, 1962. — 504 с.
7. К. Дей, Д. Селбин. Теоретическая неорганическая химия.— Москва: «Химия», 1976.— 567 с.

О.О. ХАРЧЕНКО

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»,
м. Київ

БІЛИЙ НАПОВНЮВАЧ ДЛЯ ВОДОРОЗЧИННИХ ФАРБ

Представлена можливість використання штучно синтезованих низькоосновних гідросилікатів кальцію у якості основного компонента фарб на основі силікатів лужних металів. Проведено аналіз отриманих сполук та порівняння їх властивостей з еталонними зразками.

Представлена возможность использования искусственно синтезированных низкоосновных гидросиликатов кальция в качестве основного компонента красок на основе силикатов щелочных металлов. Проведен анализ полученных соединений и сравнение их свойств с эталонными образцами.

Presented the possibility of using artificially synthesized low-basic calcium hydrosilicates as a major component paints based on alkali metal silicates. Analyzed the obtained compounds and compared their properties with etalon samples.

Ключові слова: силікатна фарба, наповнювач, гідросилікати кальцію

У сучасному будівництві зростають вимоги до якості внутрішньої і зовнішньої обробок будівель і споруд. Проведення оздоблювальних робіт здійснюється із застосуванням лакофарбових матеріалів, які розрізняються за призначенням, властивостями та економічними показниками.

Відомі сполуки для покриття, в яких дисперсійним середовищем виступають неорганічні полімери, отримані з водорозчинних силікатів лужних металів [1], дисперсні компоненти представлені каоліном, тальком, крейдою, меленим піском та деякими відходами виробництва. Необхідний ступінь білизни таких фарб досягається введенням цинкових білил, білого цементу та диоксиду титану TiO_2 , вартість яких дуже велика. Тому була поставлена задача заміни традиційних білих пігментів на менш дорогі матеріали, які дозволять отримувати фарби білого кольору, забезпечивши при цьому необхідні фізико-хімічні властивості та зовнішній вигляд покриття.

В якості наповнювача та білого компонента в фарбах на основі неорганічних полімерів запропоновано використовувати синтезовані гідросилікати кальцію.

Як відомо, при довготривалій автоклавній обробці піщано-вапняної суміші утворюються гідросилікати кальцію, які мають білий колір. Досліджувані зразки були отримані шляхом гідротермальної обробки сировинної суміші при тиску 0,8 МПа та температурі 175° С. Сировинна суміш складалася з таких доступних сировинних матеріалів, як вапно $Ca(OH)_2$ та пісок SiO_2 з відношенням C/S вихідних компонентів 0,6; 0,8 та 1.

В дослідженнях проводилося порівняння характеристик каоліну Глухівецького родовища та синтезованих гідросилікатів кальцію, які впливають на властивості силікатних фарб при використанні цих компонентів.

При визначенні водовідокремлення суспензії встановлюється її схильність до розшарування. Для порівняння коефіцієнтів водовідокремлення готувались суспензії отриманих гідросилікатів кальцію та каоліну. На 1 масову частку дисперсної речовини припадало 3 масові частки води. Найбільший коефіцієнт водовідокремлення, який становить 41,2 %, має суспензія каоліну. Всі зразки гідросилікатів кальцію в порівнянні з каоліном мають на порядок менше значення показника. Найбільший коефіцієнт водовідокремлення (12,1 %) серед синтезованих зразків має гідросилікат, отриманий через 2 години гідротермальної обробки сировинної суміші з C/S = 0,6. Найменші значення цього показника лежать в інтервалі 3,1 – 1,5 % для гідросилікатів, отриманих через 10 годин автоклавування. Дослідження седиментаційної стійкості методом водовідокремлення стовпа суспензії показало, що на даному етапі синтезовані гідросилікати кальцію мають кращі показники, а

тому і перевагу перед каоліном, який широко застосовується як наповнювач в лакофарбових матеріалах.

Визначення ступеня білизни зразків проводилося методом вимірювання коефіцієнта яскравості за допомогою фотоелектричного блискоміра ФБ-2. Еталону відповідав ступінь білизни 94 %. Для каоліну цей показник білизни становить 87 %. Найбільш близький результат до еталону (90,5 %) демонструє гідросилікат кальцію з відношенням C/S = 0,8, отриманий через 10 годин автоклавування. Це дає підставу для їхнього використання в якості білого компонента силікатної фарби.

Значення питомої поверхні зразків були отримані методом повітропроникності. Серед усіх дослідних сполук найбільшу питому поверхню має гідросилікат кальцію з співвідношенням CaO/SiO₂ = 0,8, яка становить 28 034 см²/г. В порівнянні з ним каолін характеризується майже вдвічі нижчим значенням питомої поверхні (10 465 см²/г). Площа питомої поверхні гідросилікатів кальцію зростає із збільшенням часу автоклавування вихідної суміші. Особливо різко зростає цей показник для гідросилікатів із співвідношенням CaO/SiO₂ = 0,6. Значення питомої поверхні зростає з 16 151 см²/г при гідротермальній обробці протягом 2 годин до 26 444 см²/г на 10 годину обробки. Більш поступовим зростанням питомої поверхні характеризується зразок з відношенням CaO/SiO₂ = 1, так як сполука має достатньо високий показник дисперсності вже через 2 години гідротермальної обробки (24 416 см²/г). Проте через 10 годин автоклавування значення питомої поверхні зразків із наявними співвідношеннями CaO/SiO₂ лежать приблизно в одній області значень.

Визначення питомої поверхні досліджуваних речовин також проводилося методом теплової десорбції. Аналізу піддавалися каолін та гідросилікати кальцію із співвідношенням CaO/SiO₂ = 0,8, отримані гідротермальною обробкою на протязі 2 та 10 годин. Їх питома поверхня становить, відповідно, 17 м²/г, 72 м²/г та 91 м²/г. Результати свідчать про те, що гідросилікати є набагато більш дисперсними матеріалами, ніж каолін, що знову дає змогу припустити про більшу седиментаційну стійкість отриманих гідросилікатів кальцію, ніж каоліну.

В [2] описаний експеримент, де готували пасти шляхом змішування порошків з водою з глинистих речовин стабільної кристалічної структури та речовин нестабільної структури.

В роботі за методикою [2] було проведено дослід для визначення міцності контактів та зв'язків, які утворює синтезована речовина, та для визначення їх водостійкості. Готувалися суспензії складів вода – дисперсний гідросилікат кальцію, отриманий за різних умов, в якості еталонного зразка використовувався каолін. Водні дисперсії наносилися на скляну поверхню. Після висихання зразки занурювали в воду. Еталонні зразки одразу розмокли, а покриття з гідросилікатів кальцію зберегли свою форму, навіть після перебування у воді протягом 7 діб. Нестабільна кристалічна структура синтезованих сполук сприяє утворенню не коагуляційних контактів в дисперсній речовині, а конденсаційних, які утворюють міцну структуру. Тому сполуки для покриття з використанням синтезованих речовин є міцними та водостійкими.

Використання низькоосновних гідросилікатів кальцію в сполуках для покриття на основі розчинного скла забезпечує білий колір сполуки, добру адгезію, такі фарби екологічно безпечні та виробляються з доступної недорогої сировини.

Література:

1. ГОСТ 18958-73. – [Действует от 1974-01-01]. – М.: Издательство стандартов, 1991. – 25с.
2. Глуховский В.Д. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения / Глуховский В.Д., Рунова Р.Ф., Максунев С.Е. – К.: Вища школа, 1991. – 243 с.

Л.Ю. КОТЕЛ, к.х.н. С.Я. БРИЧКА, к.х.н. А.В. БРИЧКА
Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, г. Киев

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ КАОЛИН/CeO₂

Синтезированы наноконпозиты каолин/CeO₂. На каолине получены наночастицы кубического диоксида церия размером 2,9-16,7 нм.

Синтезовано наноконпозити каолін/CeO₂. На каолині одержано наночастки діоксида церію кубічної структури розміром 2,9-16,7 нм.

Nanocomposites kaolin/CeO₂ are synthesized. On kaolin nanoparticles cubic cerium dioxide in the size of 2,9-16,7 nm are received.

Ключевые слова: каолин, диоксид церия, наноконпозиты.

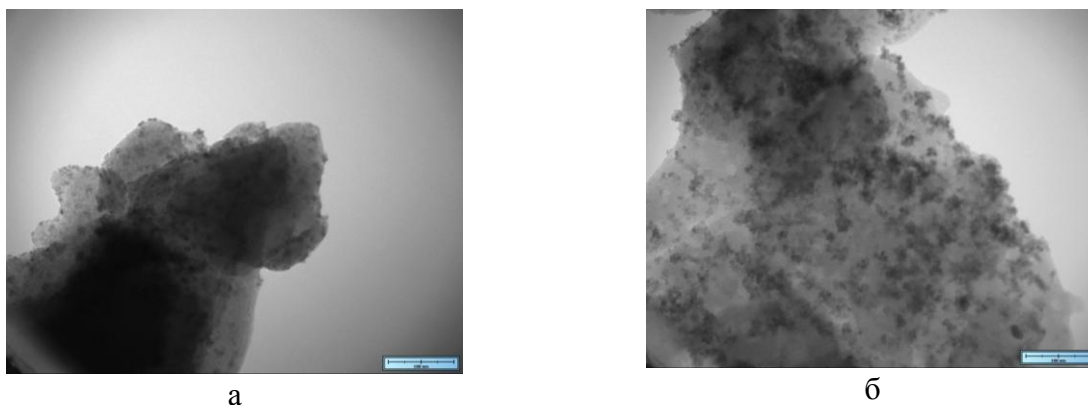
Нанокристаллический диоксид церия имеет низкую токсичность и высокую кислородную нестехиометрию, что обуславливает его активность в биохимических окислительно-восстановительных процессах и сравнительную безопасность применения наночастиц CeO₂ *in vivo*. Наночастицы диоксида церия обладают способностью к регенерации, которая заключается в способности частиц, принимавших участие в окислительно-восстановительной реакции, через некоторое время возвращаться в исходное состояние. Также CeO₂ обладая антиоксидантными свойствами, повышает выживаемость клеток. Наночастицы диоксида церия могут выполнять профилактическую и терапевтическую функцию защиты клеток головного мозга, использоваться для лечения глазных болезней, диабетических язв, ожогов. CeO₂ обладает значительными радиопротекторными свойствами, что может применяться для защиты организма от лучевого поражения, а также при лечении раковых опухолей. CeO₂ защищает доброкачественные клетки и не мешает гибели клеток злокачественных опухолей. Уникальные свойства нанокристаллического диоксида церия открывают перспективы его использования для создания новых типов лекарственных препаратов. Вопрос механизмов биомедицинского влияния наночастиц CeO₂ на живые организмы остается открытым [1]. В свою очередь каолин, белая глина, состоящая из минерала каолинита – химически инертен, дисперсный, проявляет гидрофильные и связывающие свойства. Каолин имеет абсорбирующее и обволакивающее фармакологическое действие. Сравнительно невысокая стоимость белой глины открывает перспективы использования ее в качестве общедоступного носителя. Цель работы состояла в установлении закономерности формирования на каолине диоксида церия и изучении физико-химических свойств полученных композитов.

Каолин модифицировали Ce(NO₃)₃ в щелочной среде. Образцы наноконпозитов каолин/CeO₂ синтезировали со стехиометрического расчета соотношения компонентов 3(Каол³), 5(Каол⁵), 7(Каол⁷) и 9(Каол⁹)% модификатора. Свойства синтезированных наноконпозитов изучали методами атомно-эмиссионной спектроскопии, трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), ИК- и УФ-спектроскопии. Также, определяли влажность образцов.

По данным атомно-эмиссионной спектроскопии содержание церия в образцах в пересчете на диоксид составляло 2,76-7,37%. Влажность образцов составляла 1,39-1,14%. ТЭМ изображения каолинов представлены на рис. На больших частицах носителя наблюдались объекты значительно меньшие по размеру и другой морфологии.

Электроннографические исследования частиц синтезированных образцов выявили кубический диоксид церия с низкой степенью кристалличности. Визуальный анализ фотографий показал, что при увеличении концентрации модификатора увеличивается размер частиц диоксида церия в образцах от 2,9 до 16,7 нм. Известно, что распределение частиц в матрице каолина влияет на биологические свойства материала. По данным СЭМ наночастицы CeO_2 равномерно распределяются в массиве модифицированных каолинов.

ИК-спектры полученных образцов идентичны. Наблюдаются полосы поглощения гидроксильных групп, адсорбированной воды, органического остатка (C-H), алюмосиликатного каркаса Al-O и Si-O. CeO_2 в ИК-спектроскопии не активен.



а
б
Рис. ТЭМ изображения Каол³ (а) и Каол⁹ (б)

Четырехвалентный церий для больших частиц дает сигнал в УФ-области около 400 нм, что соответствует переходу заряда $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Ce}^{4+}(4f)$. Сигнал перекрывается с электронным переходом $5d^1 \rightarrow 4f^1$ ионов Ce^{3+} . Дефекты трехвалентного церия обычно фиксируются в структуре диоксида церия. Окисление гидроксида церия (III) при синтезе, вероятно, проходит не до конца, а также при контакте с восстановителями протекает реакция $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$. Ионы Ce^{3+} внедряется в кристаллическую структуру диоксида церия вместо Ce^{4+} как дефект. Соотношением $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ и размерным фактом определяются функциональные свойства диоксида церия [1]. Соотношение вычисляют для установления влияния дефектов оксида на его антиоксидантные свойства. Соотношение $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ составляло 5,13(Каол³), 2,64(Каол⁵), 1,11(Каол⁷) и 0,47(Каол⁹) отн. ед.

Таким образом, получены нанокмозиты каолин/ CeO_2 . На каолине получены наночастицы кубического диоксида церия размером 2,9-16,7 нм. С целью уменьшения стоимости технологии синтеза процесс проводили в водном растворе без стабилизаторов.

Литература:

1. В.К. Иванов, А.Б. Щербаков, А.В. Усатенко. Структурно-чувствительные свойства и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия // Успехи химии. – 2009. – Т. 78, № 9. – С. 924-941.

В.Я. КРУГЛИЦЬКА, В.М. ПАХОМОВА, О.Г. ОСЬМАКОВ, Л.О. РАССОЛОВА
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», м. Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЛИНИСТИХ СУСПЕНЗІЙ ПІД ВПЛИВОМ ПОЛІМЕРНОГО РЕАГЕНТУ

Визначено дію реагентів на структурно-механічні показники суспензій палигорськіту. Наведені результати аналізу впливу неорганічного та полімерного препаратів на зміну структурно-механічного типу дисперсної системи.

Определено действие реагентов на структурно-механические показатели суспензий палигорскита. Приведены результаты анализа влияния неорганического и полимерного препаратов на изменение структурно-механического типа дисперсной системы.

The action of the reagents on the structural-mechanical properties of suspensions palygorskite was investigated. The analysis of the influence of inorganic and polymeric preparations for the change in the structural-mechanical type of dispersive system is results.

Ключові слова: структурно-механічний аналіз, модуль пружності, еластичність, пластичність

Останнім часом на тлі глобальної кризи для вирішення нагальних потреб національної економіки відновлено пошук альтернативних джерел енергії на території України. У зв'язку із цим становить інтерес дослідження поведінки бурових розчинів на основі глинистих мінералів, які широко використовуються при бурінні нафтових і газових свердловин.

Одержання глинистих суспензій із заданими технологічними параметрами вимагає дослідження залежності особливостей утворення коагуляційних структур від природи поверхневих шарів часток дисперсної фази методами фізико-хімічної механіки [1]. Відомо [2], що при введенні у малих кількостях добавок електролітів і органічних захисних колоїдів можна регулювати в широкому діапазоні реологічні і структурно-механічні властивості глинистих суспензій, управляючи процесами пептизації і коагуляційного структуроутворення в системі глина - вода.

У даній роботі наведені результати структурно-механічного аналізу водних суспензій палигорськітової глини Черкаського родовища, оброблених розчинами NaCl і полімерного реагенту на основі поліакрилонітрилу.

5% - ні суспензії черкаського палигорськіту розвивають порівняно малі пружні умовно-миттєві ε'_0 , дещо більші повільні еластичні ε'_2 , більші пластичні $\varepsilon'_1\tau$ деформації і належать до п'ятого структурно-механічного типу [2]. Суспензії характеризуються великою еластичністю λ , періодом істинної релаксації θ_1 і зниженою пластичністю $\frac{P_{k1}}{\eta_1}$.

При введенні в суспензію хлористого натрію (25%) спостерігається підвищення умовно-миттєвого модуля пружності E_1 , модуля еластичності E_2 , умовної статичної межі текучості P_{k1} і зниження найбільшої пластичної в'язкості η_1 за рахунок процесу мимовільного диспергування і зменшення розмірів часток при катіонному обміні (таблиця).

Агрегативна стійкість суспензії дещо знижується, про що свідчить зменшення періоду істинної релаксації, що цілком узгоджується з дослідженнями інших авторів [3]. Розрахунки значення періоду істинної релаксації ведеться за відомою формулою [1].

Обробка суспензій хлоридами натрію переводить їх з п'ятого в четвертий структурно-механічний тип, однак величина пружної умовно-миттєвої деформації ε'_0 менше, ніж без обробки.

Агрегативна стійкість 5%-них палигорськітових суспензій значно підвищується при введенні добавок поліакрилонітрильного препарату, що підтверджується різким зростанням

періоду істинної релаксації від 660 до 5400 сек, значення якого перевершують в 10 разів критеріальні величини стійкості (400-450 сек), і зниженням еластичності і пластичності.

Суспензія з п'ятого структурно-механічного типу переходить у перший, особливістю якого є розвиток більших пружних умовно-миттєвих ε'_0 і еластичних деформацій ε'_2 .

Таблиця. Вплив добавок на пружно-пластично-в'язкі властивості 5%-них палигорськітових суспензій

Добавка, % від маси суспензії		Структурно-механічні константи				Структурно-механічні характеристики			Умовний модуль деформації $E_{\varepsilon_{\text{умов}}} \cdot 10^{-5}$, Дж/см ³
Розчин NaCl	ПАН препарат	$E_1 \cdot 10^{-4}$, Па	$E_2 \cdot 10^{-4}$, Па	P_{k1} , Па	$\eta_1 \cdot 10^{-6}$, Па·с	λ	θ_1 , сек	$\frac{P_{k1} \cdot 10^6}{\eta_1}$, сек ⁻¹	
-	-	5,0	1,66	1,0	8,33	0,75	660	1,2	5,01
25	-	5,7	8,8	3,0	5,0	0,39	144	6,0	4,37
-	0,1	0,6	0,54	1,0	12,5	0,52	5400	0,8	2,32
25	1,5	0,66	1,0	1,0	6,25	0,39	1570	1,6	2,42

Це можна пояснити різкою зміною природи поверхні глинистих часток при їхньому модифікуванні. Адсорбуючись на поверхні часток глини, захисний колоїд створює тонку плівку з макромолекул полімеру, яка внаслідок гранично малої товщини є потужним бар'єром не тільки для звичайного агрегування часток, але і для розвитку коагуляційних структур. При цьому різко знижується величина сил молекулярної взаємодії між частками, що виражається падінням пружно-пластично-в'язких констант і величини умовного модуля деформації $E_{\varepsilon_{\text{умов}}}$, а у випадку мінералізованих суспензій запобігає коагуляції, і система характеризується досить високою стійкістю.

У суспензіях, оброблених хлористим натрієм, як вказувалося вище, трохи знижується агрегативна стійкість, однак при добавці 1,5% захисного колоїду вона значно підвищується, що підтверджується різким зростанням періоду істинної релаксації θ_1 , зниженням пластичності і умовного модуля деформації. Суспензія належить до четвертого структурно-механічного типу і, на відміну від мінералізованих суспензій без хімічної обробки, характеризується розвитком більших пружних умовно-миттєвих деформацій. Структурно-механічні характеристики відповідають критеріям стійкості [4].

Таким чином, структурно-механічний аналіз дозволяє з'ясувати особливості процесів коагуляційного структуроутворення стійких глинистих суспензій, встановити недоліки структури і, як видно на прикладі палигорськітових суспензій, вести спрямоване регулювання властивостей за допомогою реагентів-стабілізаторів.

Література:

1. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур. – В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур / П.А. Ребиндер. – М.: 1966. - С. 3-16.
2. Круглицкий Н.Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов / Н.Н. Круглицкий. – К.: Наукова думка, 1968. – 320 с.
3. Третинник В.Ю. Формирование и развитие коагуляционных тиксотропных структур в силикатных суспензиях / В.Ю. Третинник // В кн. Физико-химическая механика дисперсных структур. - Киев: Наук. думка, 1983. – вып. 16. – С. 50-59.
4. Третинник В.Ю. Влияние природы дисперсной фазы, дисперсионной среды и стабилизатора на процессы тиксотропного структурообразования суспензий слоистых и слоисто-ленточных силикатов. / В.Ю. Третинник // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. - К.: Наукова думка, 1984. – вып. 16. - С. 78-88.

Г.Ю.ФЛЕЙШЕР, інженер, В.В.ТОКАРЧУК, к.т.н., О.І.ВАСИЛЬКЕВИЧ, к.х.н.,
Л.О.БЕЗПАЛА, інженер
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»,
м.Київ

ДОБАВКИ ДЛЯ БЕТОНІВ

Наведені загальні дані про суперпластифікатори, які використовують при виробництві бетонів. Запропоновано використовувати модифіковані відходи переробки полімерної тари і упаковки в якості суперпластифікаторів.

Приведены общие данные о суперпластификаторах, которые используются при производстве бетонов. Предложено использовать модифицированные отходы переработки тары и упаковки в качестве суперпластификаторов

General data about superplasticizers which are used during concrete production are given. Utilization of the modified plastic container waste as superplasticizers is proposed.

Ключові слова: бетон, пластифікатор, відходи переробки тари

Розвиток будівельної індустрії в останні десятиліття здійснюється під знаком все зростаючих вимог до раціонального та ефективного використання сировинних та енергетичних ресурсів. Це стосується всіх галузей промисловості будівельних матеріалів, перед усім – виготовлення збірних та монолітних бетонних і залізобетонних конструкцій.

Практичне вирішення проблеми ефективного використання сировинних та енергетичних ресурсів у виробництві сухих та готових розчинних і бетонних сумішей, бетону та залізобетону, як збірного, так і монолітного в повній мірі можливе лише при широкому та всебічному використанні хімічних добавок. Під добавками для бетонів та будівельних розчинів згідно ДСТУ Б.В.2.7-65-97 розуміють різні продукти, які вводяться в бетонні та розчинні суміші з метою покращення їх технологічних властивостей, підвищення будівельно-технічних властивостей бетонів та розчинів та надання їм нових властивостей.

Згідно сучасних понять, пластифікатори представляють собою диспергатори-стабілізатори, що утворюють в результаті адсорбції на поверхні розділу твердої і рідкої фаз структуровану плівку. Імобілізація зв'язаної у флокулах води, зниження коефіцієнту внутрішнього тертя цементно-водної суспензії, згладжування мікрорельєфу зерен цементу, що гідратуються, та, в ряді випадків, збільшення електростатичного відштовхування частинок за рахунок значної зміни їх електрокінетичного потенціалу – головні фактори пластифікуючої дії ПАР на цементно-водні системи, зниження їх водопотреби та витрати в'язучого.

В загальному випадку адсорбційна та пластифікуюча здатність сполук визначається рядом факторів, найважливішими з яких є довжина та характер вуглеводневого ланцюга, а також їх молекулярна маса. З цієї точки зору видається більш перспективним застосування в якості високоефективних пластифікаторів сполук, які характеризуються наявністю радикалів великої молекулярної маси (типу нафталіна, меламіна, антрацена, фенола) та функціонально активних груп (типу сульфо- і карбоксигруп, моно- та поліоксикарбонових кислот), які здатні реагувати з мінералами цементного клінкеру та продуктами їх гідратації. Сполуки названої структури є найбільш ефективними пластифікаторами і на їх основі створені високоефективні розріджувачі бетонних сумішей – суперпластифікатори.

Суперпластифікатори були запатентовані ще в 1935 р., однак широке розповсюдження та застосування в технології бетону отримали лише на початку 60-х рр. Випуск СП як товарних продуктів вперше був здійснений фірмою «Suddentsche Kalstickstoff Weyke» та японськими фірмами «Onoda cement Co Ltd» і «Kao Soap Co Ltd».

Головною перевагою СП перед звичайними пластифікаторами є те, що вони практично не зменшують міцність бетону (при порівняльних значеннях В/Ц). Крім того, СП забезпечує зниження водопотреби бетонної суміші до 20-30 % (звичайні пластифікатори дозволяють знизити водопотребу всього лише на 8-10 %). При цьому значно – на клас і вище – підвищується міцність бетону. Ці властивості та переваги СП дозволяють успішно використовувати їх в сучасній технології бетонів, отримуючи високий економічний ефект, не зважаючи на порівняно високу вартість.

Суперпластифікатори у вузькому розумінні поділено згідно даних Асоціації по добавкам в бетон (Великобританія) на 4 класи:

- продукт конденсації нафталінсульфо кислоти з формальдегідом; в таких суперпластифікаторах число елементарних комірок дорівнює лише 2, в такому випадку добавка зменшує поверхневий натяг води в суміші і таким чином затримує повітря;
- продукт конденсації меламінсульфо кислоти з формальдегідом;
- модифіковані лігносульфонати; лігносульфонати технічні отримують у вигляді смолоподібного продукту при гідролізі деревини на целюлозно-паперових комбінатах;
- похідні поліоксикарбонових кислот.

Ще один шлях отримання суперпластифікаторів – це використання відходів хімічних виробництв з їх подальшою модифікацією. Одними з таких матеріалів можуть бути відходи переробки полімерної тари і упаковки.

Дослідження впливу отриманих добавок на фізико-механічні властивості бетонів наведені в таблиці. Випробування проводилися в заводській лабораторії на зразках 10x10x10 см при наступних вимогах для бетонів: клас бетону – В 7,5; марка за легкоукладальністю – Р4; гарантована міцність в віці 28 діб – 9,82 МПа.

Таблиця – Фізико-механічні властивості бетонів з добавкою

№ п/п	Кількість добавки, мас. %	Міцність зразків, МПа, у віці, діб.			
		1	7	14	28
1	0,0	2,65	12,27	13,08	13,98
2	0,1	4,53	16,06	20,66	25,27
3	0,2	4,84	16,22	21,09	25,38

Слід відзначити суттєве збільшення міцності зразків у віці 1 доби на 71-83 %, у віці 7 діб на 31-32 %, у віці 14 діб на 58-61 % і у віці 28 діб на – 81-82 % у порівнянні із зразками бездобавочних бетонів.

Таким чином, отримані результати підтверджують можливість використання запропонованої добавки в якості пластифікуючої при виробництві бетонів.

Література:

1. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика/ В.Г. Батраков; 2-е изд., перераб. и доп. – М: Технопроект, 1998. – 768 с.
2. Изотов В.С. Химические добавки для модификации бетона: монография/ В.С. Изотов, А.Ю. Соколова. – М: Казанский Государственный архитектурно-строительный университет: Издательство «Палеотип», 2006. – 244 с. – ISBN 5-94727-300-4.
3. Collepardi M. Admixtures enhancing concrete performance. 6th International Congress, Global Construction, Ultimate Concrete Opportunities, Dundee, U.K., 2005, July 5-7.
4. Malhotra V. M. Superplasticizers: their effect on fresh and hardened concrete/ V. M. Malhotra// ConcreteInternational. – 1981. -- № 5. – P. 61-81.

О.О. ВАСИЛЬЄВА, П.В. СІВОЛАПОВ, О.В. МИРОНЮК, к.т.н.
Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут",
м. Київ

РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СУСПЕНЗІЙ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ В ПРИСУТНОСТІ АНІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

В роботі розглядаються реологічні особливості водних суспензій карбонату кальцію модифікованого аніонними поверхнево-активними речовинами. Показано, що стабільність таких систем, а також їх реологічні показники немонотонно зменшуються в ході модифікації.

В работе рассматриваются реологические особенности водных суспензий карбоната кальция модифицированного анионными поверхностно-активными веществами. Показано, что стабильность таких систем, а также их реологические показатели немонотонно уменьшаются в ходе модификации.

This thesis is devoted to the rheology features of water suspensions of calcium carbonate modified with anionic surfactants. It was shown that the stability of the said systems and their rheology characteristics are decreasing in the process of modification.

Ключові слова: реологія, карбонатні наповнювачі, поліакрилат, межа текучості, в'язкість

Суспензії дисперсних карбонатів кальцію широко використовуються в ряді галузей промисловості в якості напівпродуктів. Найбільш часто цей матеріал відіграє роль відносно інертного наповнювача або формуючого структуру агента. З метою зменшення ресурсоемності як процесу переробки так і готового виробу вміст карбонатного компоненту підвищують до максимального, при якому не спостерігається втрата функціональних властивостей композиції [1].

В процесі переробки у вигляді водних суспензій, вміст дисперсного карбонату визначається можливістю їх транспортування, диспергування в них інших компонентів композиції та ін., що визначається реологічними показниками дисперсії. Для швидкісних процесів (напр. диспергування, перемішування) вирішальне значення має величина межі динамічної напруги зсуву та відповідної (Бінгамівської) в'язкості, для процесів, які відбуваються за невеликих швидкостей – значення межі статичної напруги зсуву та шведівської в'язкості. При цьому, наприклад, для забезпечення седиментаційної стійкості останні параметри повинні бути достатньо високими, а для одержання точних відливок з мінімальним зсіданням – низькими [2].

Відомо, що тип та характер течії суспензій визначається як структурними особливостями дисперсної фази, спорідненістю її поверхні до дисперсійного середовища, так і характером міжчастинкових контактів, що визначає коагуляційну структуру системи. Змінюючи ступінь контакту між дисперсійним середовищем та диспергованою фазою можливим є регулювання ступеня міцності та стабільності відповідної коагуляційної структури [3].

Метою даної роботи є дослідження можливості регулювання стабільності та реологічних властивостей водних суспензій карбонату кальцію за рахунок введення поверхнево-активних речовин аніонного типу.

В якості дисперсної фази в роботі використано дроблений мармур з середнім розміром частинок 3,25 мкм. Цей матеріал дає седиментаційно стійкі суспензії у воді і володіє достатньо слабо розвиненою поверхнею. Роль дисперсного середовища виконувала дистильована вода, а роль ПАР – поліакрилат аммонію (значення ГЛБ – 16). Вибір

аніоноактивного модифікатора був зумовлений, в першу чергу сумісністю поліаніону з додатньо зарядженою поверхнею частинок кальциту.

Форма та розподіл частинок за розмірами встановлювалися за допомогою оптичної мікроскопії (мікроскоп Konus Academy), реологічні властивості суспензій визначалися на приладі Rheotest II, для встановлення стабільності суспензій використовувався седиментаційний аналіз.

В роботі використовувалися системи з концентрацією дисперсної фази 72 мас. %, яка відповідає попередньо визначеному значенню водоємності матеріалу.

Встановлено, що седиментаційна стабільність системи зменшується при збільшенні концентрації ПАР (Рис. 1). Це виражається в зменшенні об'єму суспензії та відділення надлишку дисперсійного середовища. Зміна стабільності не є монотонною та характеризується мінімумом, який відповідає вмісту модифікатора між 0,5 та 1,0 мас. % від маси диспергованого карбонату.

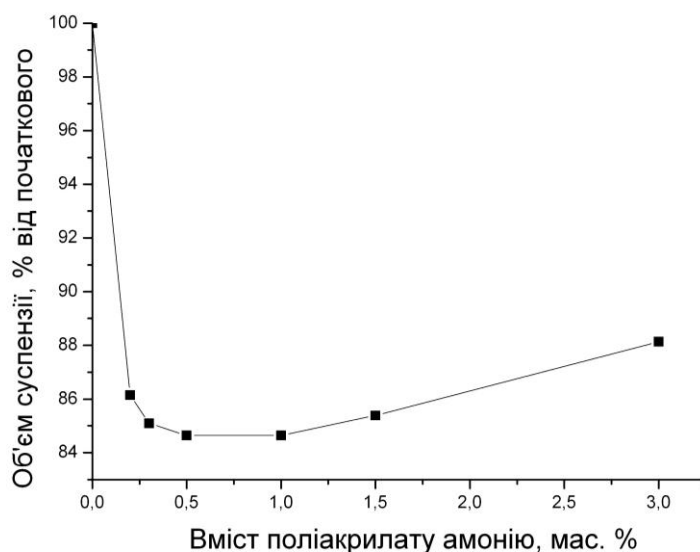


Рис.1. Седиментаційна стабільність суспензій.

Зменшення статичної (Рис. 2) та динамічної (Рис.3) меж текучості підтверджує факт зниження об'єму утримання дисперсною фазою води та зниження загальної стабільності системи внаслідок зменшення ступеня стабільності коагуляційної структури системи.

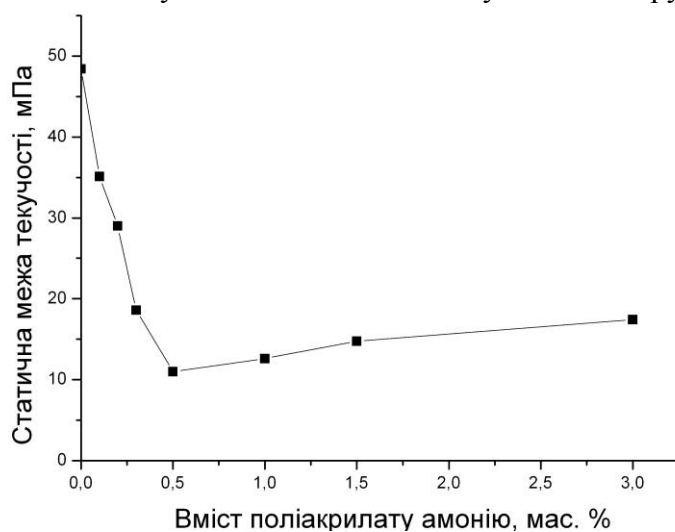


Рис.2. Залежність статичної меж текучості від вмісту модифікатора

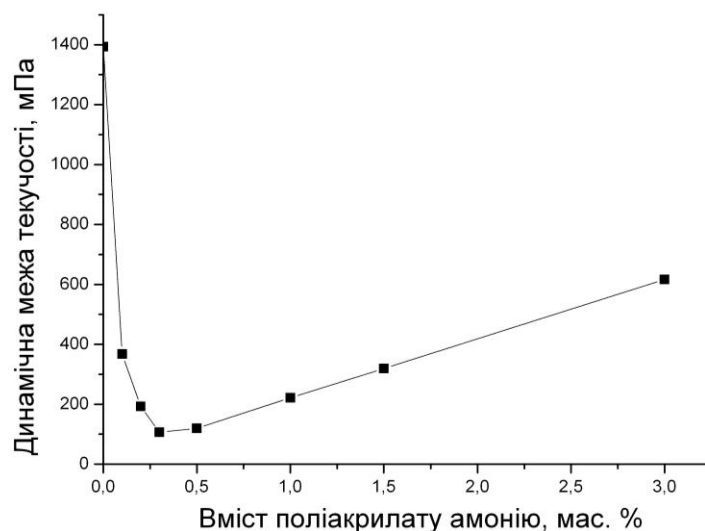


Рис.3. Залежність динамічної межі текучості від вмісту модифікатора

Мінімум для динамічної межі текучості лежить дещо нижче ніж для статичної (0,3 та 0,5 мас. % відповідно), що пояснюється більш сприятливими умовами для руйнування коагуляційної структури під дією значних зсувних зусиль.

Наявність збільшення як реологічних показників, так і стабільності систем після точки мінімуму пояснюється утворенням неупорядкованих шарів з надлишку модифікатора на поверхні частинок дисперсної фази, що призводить до підвищення їх сумісності з дисперсним середовищем та, як наслідок, зміцнення коагуляційної структури.

Таким чином, досліджено вплив поліаніонного поверхнево-активного модифікатора на реологічну поведінку водних суспензій карбонату кальцію. Показано, що введення модифікаторів даного типу в малих кількостях (0,3-0,5 мас. % від маси дисперсного карбонату кальцію) суттєво знижує водоутримання та стабільність систем, а також межі текучості матеріалів практично в 4-8 разів. Звертає на себе увагу той факт, що при перевищенні оптимальної концентрації ПАР в системі, ефективність модифікації помітно знижується.

Результати роботи можуть бути використані в паперовій, лакофарбовій та керамічній промисловості, зокрема, для вибору оптимальних концентрацій модифікаторів реологічних властивостей суспензій карбонатних матеріалів.

Література:

1. Mikanovic, N. Influence of Surfactant Chemical Admixtures on the Stability and Rheological Properties of Calcium Carbonate and Cement Pastes / N. Mikanovic, C. Jolicoeur and M. Page // Proceedings of conference "Recent developments in superplasticizers" 2006. – Vol. 239, october. – P. 321–344.
2. Koleske, J. V. Paint and Coating Testing Manual / J. V. Koleske. – ASTM International, 1995. – 925 p. .
3. Panya, P. The effects of ionic surfactant adsorption on the rheology of ceramic glaze suspensions/ P. Panya, E. Wanless, O. Arquero, G. Franks // Journal of the American Ceramic Society. – 2005. – vol. 88, No. 3. – P. 540–546.

В.В.ТОКАРЧУК, к.т.н., Н.А.ФАВАЗ, інженер, В.А.СВІДЕРСЬКИЙ, д.т.н.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут,
Україна, м.Київ

РОЗШИРЛИВА ДОБАВКА НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО ВАПНА

Наведені дані по впливу вапна модифікованого різною кількістю глиняного компонента на об'ємне розширення системи добавка – цемент при різних температурах

Приведены данные по влиянию извести, модифицированной разным количеством глиняного компонента на объёмное расширение системы добавка – цемент при разных температурах

Here is represented the data of effect CaO that is modified by different amount of clay component on the volume expansion of system cement – addition in different temperatures

Ключові слова: розширливий цемент, оксид кальцію, модифікування

Розширливі цементи та бетони, що виготовляються на їх основі пройшли довгий шлях розвитку і мають майже 100-річну історію. Думка про те, щоб знизити усадку цементу та бетону за рахунок збільшення домішки гіпсу, була вперше виказана А. Гуттманом (А. GUTTMANN) в його патенті 1920 року. В США на основі досліджень А. Кляйна (А. KLEIN) з середини 60-х років виготовляється цемент на основі C_4A_3 (розширливий цемент типу А) [1]. На сьогодні розширливі цементи набули якби «друге дихання»: з усіх спеціальних видів цементів вони користуються найбільшим попитом. Ця тенденція прослідковується і в інших розвинених країнах [3].

Такі цементи надають бетонам та розчинам водонепроникності, завдяки чому їх успішно використовують для омоноличування збірних і пошкоджених залізобетонних конструкцій, гідроізоляції стволів шахт і напірних залізобетонних труб, замурування фільтрувальних тріщин у різних бетонних і залізобетонних спорудах, заливання анкерних болтів, заповнення простору між станинами машин і фундаментами. Також їх використовують в метробудівництві та будівництві підземних споруджень в умовах багатоголівої мерзлоти товщиною до 200-300 м [4].

Відомо, що існує два основних вида розширення: оксидне і гідросульфоалюмінатне.

Вапно дуже часто використовується в промисловості для отримання розширливих цементів оксидної форми розширення. Процес розширення вапна, що гаситься, пов'язаний головним чином зі збільшенням кількості твердої фази.

Швидка гідратація оксиду кальцію та пов'язані з ним процеси зміни об'єму (розширення) в ранні строки утворення кристалічної структури тверднучого портландцементу не викликає руйнування новоутвореної кристалічної структури. На швидкість гасіння вапна впливає багато факторів такі як: мікроструктура, розмір кристалів, упорядкованість структури та найголовніше температури випалу та наявність домішок чи добавок.

Для отримання такого виду цементу на основі оксиду кальцію необхідно уповільнити його гідратацію так, щоб розширення відбулось в кінці процесу тужавіння і до початку інтенсивного формування кристалічної структури цементного каменю з метою запобігання тріщиноутворення та перетворення CaO в негативну складову.

Як відомо, гідратація вапна відбувається дуже швидко, тому для отримання CaO, яке б підходило для виробництва розширливих цементів, необхідна його пасивація. Цей процес може бути досягнений двома шляхами: високотемпературною обробкою вапна та утворенням на поверхні кристалів оксиду кальцію плівки мінералів, які сповільнили б доступ води до поверхні кристалів CaO.

Виготовлення добавок для розширливих цементів першим шляхом пов'язане з необхідністю випалу при дуже високих температурах (до 1400-1500 °С), що призводить до значного здорожчення кінцевого продукту.

Нами запропоновано інший шлях: випал суміші вапняку з легкоплавкими добавками. Температура випалу таких сумішей співставна с температурою випалу звичайного вапна (приблизно 1250 °С), при цьому, на поверхні кристалів утворюється плівка з силікатів кальцію, яка поступово гідратується після затворення добавки водою і, тим самим, не дозволяє відразу вступати в реакцію з водою кристалам оксиду кальцію.

Було вивчено кінетику об'ємного розширення цементів з добавками вапна з різним вмістом глиняної складової. В якості вихідних добавок використовували продукти випалу при температурі 1200 °С сумішей крейди відповідно з додаванням 10 і 20 мас.% глиняного компоненту.

Треба відзначити, що процес розширення добавок при звичайних температурах відбувався у відповідності з кількістю глини, яка була введена в вихідну суміш. Чим більше було введено в крейду глини, тим меншим було розширення. Тим не менш, розширення розтягувалося в часі (табл.1).

Таблиця 1 - Об'ємне розширення зразків при температурі 22 °С

№ п/п	Склад добавки, мас.%		Об'ємне розширення, %, у віці, хвилин						
	Оксид кальцію	Глина	20	40	60	80	100	120	140
1	100	0	35,2	46,8	46,8	46,8	46,8	46,8	46,8
2	90	10	2,5	5,3	7,5	14,3	17,2	17,6	17,8
3	80	20	0,0	0,2	2,3	5,2	6,3	7,8	8,1

Однак, при підвищених температурах картина розширення принципово змінюється (табл.2). Вже при 50 °С в контрольних зразках з добавкою вапна розширення практично відсутнє. Скоріше за все, це пов'язано з значною швидкістю взаємодії вільного оксиду кальцію з клінкерними мінералами при підвищених температурах. В той же час, добавки з більшим вмістом глини в вихідних сумішах дозволяють отримати композиції з достатньо значним розширенням.

Таблиця 2 - Об'ємне розширення зразків при температурі 50 °С

№ п/п	Склад добавки, мас.%		Об'ємне розширення, %, у віці, хвилин						
	Оксид кальцію	Глина	20	40	60	80	100	120	140
1	100	0	0,0	0,8	2,2	2,5	3,1	3,8	3,8
2	90	10	0,0	0,5	4,8	12,4	14,7	19,8	22,3
3	80	20	0,0	0,5	0,9	1,8	2,6	4,2	5,3

Таким чином, отримані розширливі добавки дозволяють ефективно впливати на швидкість та час розширення цементів, що дозволяє отримувати матеріали з різним коефіцієнтом розширення.

Література:

1. Йохан Штарк, Берндт Вихт. Цемент и известь. – К.: Вища шк., 2008. – 469с.
2. Железобетон в XXI веке. Состояние и перспектива развития бетона и железобетона в России / Госстрой России, НИИЖБ. – М.: Готика, 2001. – 684с.
3. Кузнецова Т.В., Кривобородов Ю.Р. Состояние и развитие специальных цементов. // Тр. Междун. научно-практич. конф. «Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее». – М., 2003. – Т.IV– С. 83-94.
4. Осокин А.П., Кривобородов Ю.Р. Свойства расширяющихся цементов и их применение/Цемент и его применение. Журнал. – 2004. - №6. – С. 43-46.

К.С. СТРУКОВА, В.М. МИХАСИК, інженери
Національний технічний університет України «Київський політехнічний Інститут»,
м.Київ

ВИКОРИСТАННЯ ВОЛЛАСТОНІТУ В ВИРОБНИЦТВІ БЕТОНІВ

Наведені загальні дані про волластоніт та його структуру, а також вплив добавки волластоніту на фізико-механічні властивості ніздрюватих бетонів.

Приведены общие данные о волластоните и его структуре, а также влияние добавки волластонита на физико-механические свойства ячеистых бетонов

General data about wollastonite and its structure is written here. Also given the effect of wollastonite addition on physical- mechanical properties of holed concret.

Ключові слова: волластоніт, ніздрюватий бетон, властивості

В наш час в будь-якій галузі здебільшого використовуються композиційні матеріали або композити. Композитами називають матеріали, отримані поєднанням двох або більше компонентів, які нерозчинні або малорозчинні один в одному і мають властивості, що сильно відрізняються. Один компонент пластичний (в'язуча речовина, або матриця), а другий має високі характеристики міцності (наповнювач). Таким чином, у композиційному матеріалі кожний компонент відіграє свою специфічну роль: матриця забезпечує пластичність, наповнювач – міцність матеріалу. Це дає можливість створювати абсолютно нові матеріали з заданими властивостям.

Найбільш поширеного застосування композиційні матеріали знайшли в будівельній галузі. Прикладом є різні види бетонів, будівельних розчинів, залізобетонних конструкцій та інші.

Одним з матеріалів, який можна використовувати в якості наповнювача при виробництві бетонних виробів є природний або технічний волластоніт.

Волластоніт - це природний силікат кальцію з молекулярною формулою CaSiO_3 . Будучи відомим як шаруватий шпат з кінця XVIII століття, в 1822 році він був названий волластонітом на честь англійського хіміка і філософа Вільяма Хайда Волластона (William Hyde Wollaston) [1].

Структура волластоніта характеризується повторюваними, переплетеними потрійними чотиригранниками кварцу. Ланцюжки, що формуються цими кварцовими чотиригранниками з'єднані по сторонам через кальцій, утворюючи восьмигранники. Завдяки такій структурі, волластоніт росте як голчастий кристал і зберігає цю голчасту структуру при розщепленні [2].

Поверхня волластоніта при контакті з водою гідролізується, утворюючи гідроксид кальцію, який забезпечує лужність дисперсій волластоніта [3].

Волластоніт не мав широкого промислового поширення аж до 50-х років XX століття, коли, під час післявоєнного будівельного буму, його почали використовувати для виробництва фарб, ґрунтівок, шпаклівок і керамічних виробів [2].

Відоме використання цього наповнювача і при виготовленні бетонів. Він зменшує осідання бетону, та надає йому додаткової міцності [4].

Результати дослідження газобетону і пінобетону з використанням в якості кремнеземистого компоненту метасилікат кальцію (природного волластоніту), свідчать про

підвищення міцності на розтяг та при згині. Встановлено, що волластоніт (метасилікат кальцію) стійкий в лужному середовищі і при підвищених температурах насиченої пари при автоклавної обробці та не втрачає своїх армуючих властивостей, істотно підвищуючи міцність на згин ніздрюватих бетонів [5].

Оптимальна кількість добавки волластоніту взамін частини цементу складала 4 мас.%, коли збільшення міцності при стиску і при згині були максимальними.

У неавтоклавного газобетону з добавкою волластоніту міцність при стиску і при згині зросли на 18,1 і 25,0 % відповідно (таблиця). А в автоклавного газобетону з добавкою волластоніту міцність при стиску і при згині збільшилася на 25,0 і 54,4 % відповідно.

Таблиця – Фізико-механічні властивості бетонів з добавкою волластоніту

Вид бетону	Густина, кг/м ³	Міцність без добавки, МПа		Міцність з добавкою волластоніту, МПа	
		при стиску	при згині	при стиску	при згині
Неавтоклавний	700	3,85	1,28	4,55	1,6
Автоклавний	700	4,28	1,36	5,35	2,1

Таким чином, за інших рівних умов, додавання волластоніту призводить до збільшення характеристик міцності, як неавтоклавного газобетону, так і автоклавного, причому міцність на стиск і при згині автоклавного газобетону більше на 6,9 і 29, 4 % відповідно.

Результати рентгенофазного і диференційно-термічних аналізів показали, що продукти гідратації зразків пропареного газобетону представлені, в основному, гідроксидом кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$, кальцитом CaCO_3 і гідросилікатами кальцію типу C_2SH_2 .

Відмічається невелике випередження зростання пластичної міцності ніздрюватої бетонної суміші з добавкою волластоніту. Це пов'язано з тим, що добавка волластоніту підвищує активність в'язучого, а також механічну міцність в початкові терміни тверднення.

Література:

1. Engelhardt, C.L. «Calcium Metasilicate-An Extender Pigment.» American Paint & Coatings J. September 10, 1979.
2. Hare, C.H. «The Evolution of Calcium Metasilicate in Paint and Coatings.» Mod. Paint and Coatings. November 1993. Volume 83(12).
3. Hare, C.H.; Wright, S.T. «An Examination of the Contribution of Functional Extender Pigments to Inhibitive Epoxy Metal Primers.» Private publication of Clive H. Hare Inc. 1983.
4. Hare, C.H. «Mechanisms of Corrosion Protection with Surface-Treated Wollastonite Pigments.» PCI March 1998
5. Hare, C.H. «Corrosion Control Using Chromate and Phosphate Pigments.» PCI August 1997.

В.В.ТОКАРЧУК, к.т.н., В.Ю.СОКОЛЬЦОВ, М.В.ШТЕМБЕРСЬКА, інженери
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», м.Київ

ВПЛИВ ТЕРМООБРОБЛЕНИХ АЛЮМОСИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦЕМЕНТІВ

Наведені дані впливу термооброблених алюмосилікатних матеріалів на властивості цементів. Запропоновано використовувати відходи вуглезбагачення в якості пуццоланової добавки

Приведены данные по влиянию термообработанных алюмосиликатных материалов на свойства цементов. Предложено использовать отходы углеобогачения в качестве пуццолановой добавки

The data of heat-treated aluminosilicate material impact on the properties of cement. An enrichment vuhillyya use waste as pozzolanic additives.

Ключові слова: алюмосилікатні матеріали, пуццоланова добавка, термоактивація, цемент

Останнім часом все більше уваги приділяють використанню спеціальних добавок для цементів. Це пов'язано з необхідністю регулювання властивостей цементів і бетонів, надання їм специфічних характеристик. Відомо використання відходів різних галузей промисловості, таких як зола-винос і гранульований домений шлак [1]. Але все більше з'являється добавок, які спеціально готують для використання в галузі будівельних матеріалів. Одними з таких добавок є пуццоланові добавки. Як відомо, пуццоланові матеріали це природні речовини силікатного, алюмосилікатного складу або їх комбінації. До пуццоланових матеріалів відносяться природні пуццолани і випалені пуццолани [2].

Метакаолін - це штучно виготовлена пуццоланова добавка, що володіє найбільш високою активністю серед наявних на ринку активних мінеральних добавок. Зокрема, метакаолін здатний зв'язувати вапна приблизно в 2,5 рази більше, ніж широко використовуваний в будівельній індустрії мікрокремнезем [3].

Позитивний вплив добавки метакаоліну на зниження загальної пористості системи здійснюється за рахунок зменшення об'єму крупних пор, що в свою чергу, за даними авторів [4], супроводжується зниженням водопоглинання та швидкості дифузії солей, зменшенням висолоутворення. Це підтверджується дослідженнями [5], згідно з якими при додаванні до портландцементу 20 % метакаоліну радіус крупних пор зменшується майже в 10 разів.

Породи, що йдуть у відвал, утворюються за рахунок проходження обробки (52 %) та їх ремонту (48 %). Такі "пусті" породи складаються у районі шахт у вигляді териконів висотою до 60 – 80 м і відвалів хребтової форми (у сумі 92 %), рідше – плоских відвалів (8 %). Середній літологічний склад відвалів відображає вміст вугленосної складової. Це аргіліти (60 – 80 %), алевроліти (10 – 30 %), пісковики (4 – 10 %), вапняки (рідко до 6 %, зазвичай менше), а також значні домішки вугілля (6 – 20 %).

Пропонується використовувати в якості штучної пуццоланової добавки термооброблені відходи збагачення териконових порід. Хімічний склад метакаоліну і відходів вуглевидобування наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад термооброблених алюмосилікатних добавок

Матеріал	Вміст оксидів, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	інші	п.п.п.
Метакаолін	52,6	39,8	1,9	1,0	-	0,1	2,0	2,0
Відходи вуглезбагачення	57,3	22,7	7,4	1,3	1,8	6,5	3,0	-

З метою порівняння впливу метаксаоліну і відходів збагачення териконових порід на фізико-механічні властивості цементів було вивчено міцність зразків з добавками вказаних матеріалів при введенні 10, 20, 30, 40 і 50 мас. %.

Порівняння міцності зразків цементів з добавками після 1 доби тверднення (табл.2) дозволяють зробити висновок при усіх вивчених концентраціях зразки з метаксаоліном мають більшу міцність. Крім того, із збільшенням вмісту добавок в цементі ця різниця збільшується. Введення 10 і 20 мас. % відходів вуглезбагачення призводить до зменшення міцності зразків, у порівнянні із зразками з добавками метаксаоліну на 7,9 і 14,2 % відповідно.

Таблиця 2 – Фізико-механічні властивості цементів з добавками у віці 1 доба

Вид добавки	Вміст добавки, мас. %				
	10	20	30	40	50
Метаксаолін	31,6	26,6	21,7	18,9	14,5
Відходи	29,1/7,9	23,3/14,2	18,1/16,5	14,3/24,9	9,9/31,7

Після трьох діб тверднення різниця в міцності зразків зменшується (табл.3). особливо це відчутно при введенні 50 мас. % добавок. Якщо після 1 доби тверднення різниця складала близько 30 %, то після 3 діб – тільки 7,2 %.

Таблиця 3 – Фізико-механічні властивості цементів з добавками у віці 3 доби

Вид добавки	Вміст добавки, мас. %				
	10	20	30	40	50
Метаксаолін	44,8	37,9	31,8	26,6	22,5
Відходи	41,3/7,8	35,1/7,4	29,1/8,5	23,1/13,2	18,5/7,2

Аналогічні дані отримані і після 28 діб тверднення (табл.4). Міцність зразків з добавками метаксаоліну і відходів вуглезбагачення значно наблизилися.

Таблиця 4 – Фізико-механічні властивості цементів з добавками у віці 28 діб

Вид добавки	Вміст добавки, мас. %				
	10	20	30	40	50
Метаксаолін	55,3	50,3	44,0	40,5	36,8
Відходи	54,8/0,9	48,6/3,3	41,3/6,1	37,3/7,9	33,4/9,2

Таким чином, якщо врахувати, що метаксаолін значно дорожчий, ніж термоактивовані відходи вуглезбагачення, вважаємо за доцільне використовувати ці відходи в якості пуцоланової добавки при виробництві цементів загальнобудівельного призначення.

Література:

1. Теория цемента / Пащенко А.А., Мясникова Е.А., Саницкий М.А. и др. / Под ред. А.А. Пащенко. - К.: Будівельник, 1991. - 169 с.
2. Резерви підвищення активності композиційних портландцементів / Х.С. Соболев, М.П. Петрук, Н.І. Петровська, Я.М. Захарко // Матеріали Міжнародної конференції „Композиційні матеріали”. - К. – 1998.- С 40-41.
3. Метаксаолін в будівельних розчинах і бетонах: [Монографія] / Л.Й. Дворкін, Н.В. Лушнікова, Р.Ф. Рунова, В.В. Троян – К.: Видавництво КНУБіА, 2007. – 216 с.
4. Bredy P., Chabannet M., Pera J. Microstructure and porosity of metakaolin blended cement // Material Research Society Symposium Proceedings, Boston. – 1989. – Vol. 137. – P. 431-436.
5. Oriol M., Pera J. Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment// Cement and Concrete Research.– 1995. – Vol. 25. – No. 2. – P. 265-270.

Т.П. НОСАНЧУК, бакалавр, Є.А. КРУШ, бакалавр, Н.О. ДОРОГАНЬ, аспірант,
Л.П. ЧЕРНЯК, д.т.н.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ОСОБЛИВОСТІ СКЛАДУ І НАПРЯМКИ ЗАСТОСУВАННЯ ЗОЛИ-ВИНОСУ БУРШТИНСЬКОЇ ТЕС

Наведено особливості хіміко-мінералогічного складу золи-виносу та показано можливості збільшення обсягів її застосування як техногенної сировини для виготовлення роман-цементу і портландцементу.

Приведены особенности химико-минералогического состава золы-уноса и показана возможность увеличения объемов ее использования как техногенного сырья для изготовления роман-цемента и портландцемента.

Features over of chemical and mineralogical composition of ash-carrying away are brought and possibility of increase of volumes of her use as technogenic raw material for making of roman cement and Portland cement is shown.

Ключові слова: зола-виносу, цемент, клінкер, склад, застосування.

Комплексне використання природної та техногенної сировини в хімічній технології силікатів сприяє вирішенню задач ресурсозбереження і підвищення ефективності виробництва [1-3]. Зола-виносу ТЕС знаходить певне застосування для виготовлення будівельних композиційних матеріалів. Проте обсяги накопичення таких відходів теплоенергетики значно перевищують кількість їх практичного використання. Це визначає актуальність науково-технічних розробок, спрямованих на використання золи-виносу як техногенної сировини у ресурсоемному виробництві мінеральних в'язучих матеріалів.

Характеристика об'єктів дослідження

Об'єктом дослідження в даній роботі стала зола-виносу Бурштинської ТЕС та сировинні суміші з її застосуванням для виготовлення романцементу і портландцементу. Такий вибір напрямків застосування щодо романцементу обумовлюється можливістю його створення з дотриманням вимог ресурсозбереження по утилізації відходів промисловості та енергозаощадженню при відносно меншій температурі випалу (<1200⁰С), а щодо портландцементу – можливістю суттєвого збільшення використання техногенної сировини у багатотоннажному виробництві.

Як карбонатні компоненти застосовували крейду Здолбунівського родовища Рівненської обл. та вапняк Дубовецького родовища Івано-Франківської обл., що використовуються вітчизняними цементними заводами.

Встановлено особливості хіміко-мінералогічного складу золи-виносу та карбонатних компонентів сировинних сумішей (табл. 1). За хімічним складом досліджувана зола-виносу із вмістом, мас. %: 46,12 SiO₂ і 4,03 CaO належить до типу кремнеземних або кислих. Наявність 2,5 мас. % вуглецю вказує на залишкову теплотворну здатність, підвищений вміст оксидів заліза обумовлює можливість зменшення максимальної температури спікання, що важливо для зменшення питомих витрат палива при випалі сировинних сумішей.

Таблиця 1. Хімічний склад сировини

Назва проби	Вміст оксидів, мас. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	MnO ₄	K ₂ O	C
Вапняк	3,13	0,06	1,05	-	52,82	0,52	0,10	-	-	-
Крейда	0,77	0,25	0,13	-	55,03	0,25	0,08	-	-	-
Зола – виносу	46,12	18,00	22,17	1,78	4,03	1,46	0,21	0,14	2,10	2,50

Аналіз мінералогічного складу досліджуваної сировини, проведений з застосуванням дифрактометру ДРОН – 3 [4] показав (рис. 1), що проба золи-виносу характеризується наявністю склофази та кристалічних фаз, головним чином - кварцу, муліту і домішками кальциту. Здолбунівська крейда і дубовецький вапняк переважно містять кальцит з домішками доломіту і кварцу, кількість якого суттєво вища у пробі вапняку.

Застосування золи-виносу для виготовлення романцементу

Критерієм визначення складу сировинної суміші для виготовлення романцементу є дотримання гідравлічного модулю НМ в межах 1,1-1,7. Відповідно до цього створені склади романцементу на основі композиції вапняку з золою-виносу які характеризуються вмістом, мас. %: 12-17 SiO₂, 4-6 Al₂O₃, 5-8 Fe₂O₃, 38-43 CaO (табл. 2).

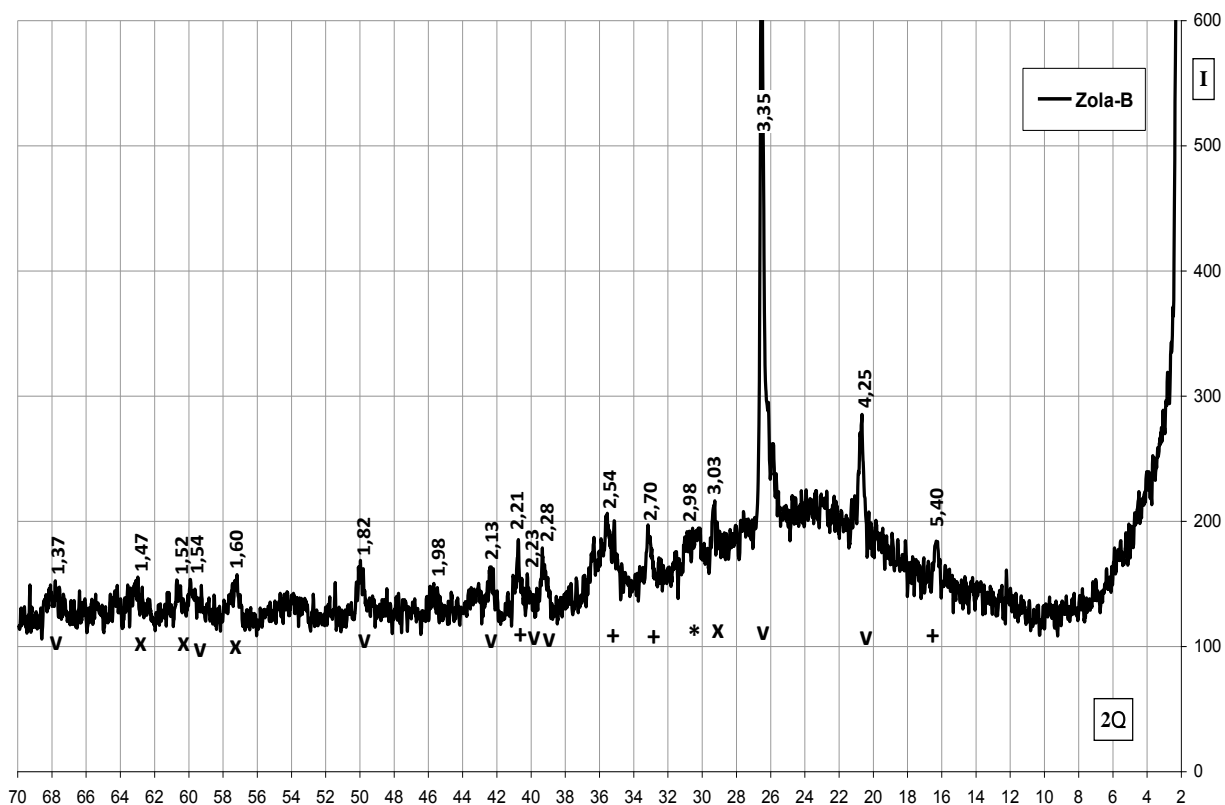


Рис.1. Дифрактограма проби золи-виносу Бурштинської ТЕС.
Позначення: v кварц, x кальцит, + муліт

Для романцементу із досліджуваних бінарних сумішей характерна наявність оборотньо пропорційної залежності між гідравлічним модулем і концентрацією золи-виносу: із збільшення частки золи-виносу в сировинній суміші від 20,0 до 35,0 мас.% значення НМ зменшується з 1,98 до 1,02.

Таблиця 2. Склади сировинних сумішей для виготовлення романцементу

Код сумішей	Гідравлічний модуль НМ	Вміст компонентів, мас. %	
		вапняк	Зола-виносу
T1	1,98	80,0	20,0
T2	1,55	75,0	25,0
T3	1,25	70,0	30,0
T4	1,02	65,0	35,

При підвищеному гідравлічному модулі, характерному для проби Т1, можливе додаткове введення при помелі понад 15,0 мас. % гідравлічних добавок з отриманням пуцоланового романцементу [5].

Застосування золи-виносу для виготовлення портландцементу

ДСТУ Б В.2.7-46:2010 передбачає використання золи-виносу для виробництва портландцементу як добавки до клінкеру при його помелі. Разом з тим, відзначений вміст оксидів кремнію, алюмінію та заліза вказує на можливість застосування такої техногенної сировини як компоненту сировинної суміші для виготовлення портландцементного клінкеру.

Якість цементного клінкеру може бути характеризовано: хімічним складом; числами модулів, що відображають кількісне співвідношення основних оксидів; структурою, вмістом і морфологією основних клінкерних мінералів [6-8].

Аналіз результатів розрахунків, отриманих із застосуванням створеної комп'ютерної програми «Клінкер», показав, що в інтервалі заданих значень коефіцієнту насичення КН від 0,80 до 0,95 можлива концентрація золи-виносу в бінарних сумішах із здолбунівською крейдою становить 24,0-26,5 мас. %, проте при цьому показники кремнеземного модулю $n = 1,17$ значно поступаються рекомендованій нижній межі 1,90 [9]. Використання трикомпонентних сумішей дозволяє забезпечити рекомендовані показники клінкеру (табл. 3).

Таблиця 3. Склад сировинних сумішей і показники клінкеру

Код проби	Вміст компонентів, мас. %			Показники клінкеру			Фазовий склад клінкеру, %			
	крейда	зола-виносу	пісок кварцовий	КН	n	p	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
1	73,4	26,6	-	0,80	1,17	0,83	30,7	34,7	6,0	8,7
2	76,0	24,0	-	0,95	1,17	0,83	60,2	8,0	4,4	6,4
3	76,0	17,3	6,7	0,80	2,0	0,86	35,8	40,5	3,6	12,9
4	76,9	14,1	9,0	0,80	2,50	0,87	37,5	42,4	3,3	10,7
5	78,7	15,3	6,0	0,95	2,0	0,86	69,2	9,2	3,4	11,7
6	79,5	12,5	8,0	0,95	2,5	0,88	72,1	9,6	3,0	9,7

Так, суміш на основі здолбунівської крейди ((76,0-79,5 мас. %) і золи-виносу з добавкою кварцового піску (6,0-9,0 мас. %) відповідає заданим значенням коефіцієнту насичення, кремнеземного і глиноземного модулів. Проте можливий вміст золи-виносу зменшується до рівня 12,5-17,3 мас. %, при цьому відносно більшою її концентрацією характеризуються склади трикомпонентних сумішей з меншими заданими числами коефіцієнту насичення та кремнеземного модулю.

Щодо прогнозного мінерального складу клінкеру, розрахованого згідно ДСТУ Б В.2.7-46:2010 визначено значну залежність вірогідної кількості основних кристалічних фаз від заданих характеристик клінкеру

Так, клінкер з дослідних бінарних сумішей 1,2 при зростанні числа коефіцієнту насичення характеризується зміною кількісного співвідношення C₃S і C₂S з превалюванням трикальцієвого силікату.

Аналогічні залежності спостерігаються і в випадку трикомпонентних сумішей 3-6: із зростанням КН від 0,80 до 0,95 вдвічі збільшується прогнозна кількість C_3S та в понад 4 раз зменшується прогнозна кількість C_2S . Тобто із сумішей 3,4 можливо отримати клінкер із приблизно рівним вмістом аліту і беліту, із сумішей 5,6 – клінкер з превалюючою фазою аліту.

Висновки

1. Виконані дослідження та розробки вказують на можливість збільшення обсягів практичного використання золи-виносу ТЕС, як техногенної сировини для виготовлення мінеральних в'язучих матеріалів, комплексно вирішуючи при цьому питання ресурсозбереження, екології та хімічної технології силікатів.
2. За умови значно більшої розповсюдженості в Україні родовищ вапняків, ніж мергелів, доцільне застосування бінарних сировинних сумішей вапняку з золю-виносу (20,0-35,0 мас.%) для отримання в'язучого матеріалу типу романцементу для виготовлення будівельних розчинів і бетонів низьких марок.
3. Збільшення обсягів використання золи-виносу у виробництві цементу досягається при введенні її як кремнезем, глинозем і залізовмісного компоненту сировинної суміші для виготовлення клінкеру з можливістю регулювання кількісного співвідношення фаз аліту і беліту та мінеральної добавки при помелі.

Література:

1. Комплексное развитие сырьевой базы промышленности строительных материалов / Удачкин И.Б., Пашенко А.А., Черняк Л.П., Захарченко П.В., Семидидько А.С., Мясникова Е.А. – К.: Будівельник, 1988. – 104 с.
2. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справочное пособие. - Ростов н/Д: Феникс. - 2007. - 363 с.
3. Техногенные материалы в производстве цемента: монография/ В.К. Классен, И.Н. Борисов, В.Е. Мануйлов; под общ. ред. В.К. Классена. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2008. –126 с.
4. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев - М.: Высшая школа, 1981.-334
5. Технология вяжущих веществ. Под общ. ред. Юнга В.Н. / Боков А.Н., Бутт Ю.М., Дейнека В.К., Окороков С.Д., Юнг В.Н. – М.: Госстройиздат, 1947. – 327 с.
6. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. - М.: Высшая школа, 1980. - 460 с.
7. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1986.- 463 с.
8. Теория цемента / под ред. А.А.Пашенко. – К.: Будівельник, 1991. -168 с.
9. Зозуля П.В., Никифоров Ю.А. Проектирование цементных заводов. – С.-Петербург: Синтез. - 1994.- 444с.

А.А.ШАПОВАЛ, к.т.н., Ю.В.САУЛІНА, інж., О.М.ЛЕВКІВСЬКА, магістрант,
Б.В.РОМАНЧУК, магістрант, Арт.А.ШАПОВАЛ, інж.

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", м. Київ

ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ПОРИСТИХ МЕТАЛОВОЛОКНИСТИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ХІМІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ: ДОСЛІДЖЕННЯ І МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ

Робота присвячена дослідженням впливу характеристик і параметрів металевих волокнистих пористих матеріалів, які застосовуються у двофазних теплопередаючих пристроях, на величину каркасної теплопровідності (λ_k , Вт/(м·К)) таких матеріалів. Проаналізовано відомі результати аналогічних досліджень. Показано, що істотно на каркасну теплопровідність впливає пористість (Θ , %) металоволокнистих матеріалів. Для проведення експериментальних досліджень розроблено і створено спеціальне обладнання, у якому для підвищення точності вимірювань застосовані оригінальні дровові датчики теплового потоку. Результати відомих та отриманих у роботі експериментальних досліджень представлені у вигляді графічних залежностей. Для узагальнення та інженерного застосування відомих та експериментально отриманих результатів створено емпіричні формули. Запропоновані формули дозволяють розраховувати значення каркасної теплопровідності λ_k металоволокнистих матеріалів з врахуванням таких характеристик як пористість Θ , довжина L та діаметр d вихідних волокон. Отримані формули є простими для виконання відповідних теплофізичних розрахунків, які необхідні для конструювання двофазних теплопередаючих пристроїв, зокрема – теплових труб і термосифонів.

Работа посвящена исследованием влияния характеристик и параметров металлических волокнистых пористых материалов, которые применяются в двухфазных теплопередающих устройствах, на величину каркасной теплопроводности (λ_k , Вт/(м·К)) таких материалов. Проанализированы известные результаты аналогичных исследований. Показано, что существенным образом на каркасную теплопроводность влияет пористость (Θ , %) металоволокнистых материалов. Для проведения экспериментальных исследований разработано и создано специальное оборудование, в котором для повышения точности измерений применены оригинальные проволоочные датчики теплового потока. Результаты известных и полученных в работе экспериментальных исследований представлены в виде графических зависимостей. Для обобщения и инженерного применения известных и экспериментально полученных результатов созданы эмпирические формулы. Предложенные формулы позволяют рассчитывать значения каркасной теплопроводности λ_k металоволокнистых материалов с учётом таких характеристик как пористость Θ , длина L и диаметр d исходных волокон. Полученные формулы являются простыми для выполнения соответствующих теплофизических расчетов, которые необходимы для конструирования двухфазных теплопередающих устройств, в частности – тепловых труб и термосифонов.

Given investigation is devoted to the influence of characteristics and parameters of metal fiber porous materials applying in two-phase heat-transmitting devices on the value of skeletal heat conductivity (λ_{sc} , W/(m·K)) for such materials. The known before results of similar researches have been analysed. It is shown, that metal fiber materials porosity (Θ , %) influences significantly skeletal heat conductivity. Special equipment increasing the accuracy of measurements by means of original heat flow wire sensors is developed and created for carrying out experimental researches. The results known before and received in experimental researches are presented in form of graphic dependences. The empirical formulas are created for generalization and engineering application of known and experimentally received results. Offered formulas allow to calculate the values of skeletal heat conductivity λ_{sc} of metal fiber materials in view of such characteristics as porosity Θ , length L and diameter d of given fibres. Received formulas are simple and easy-to-use for the appropriate thermophysical calculations, which are necessary for designing biphasic heat-transmitting devices, in particular, heat pipes and thermosyphons.

Розробка нового хімічного обладнання, зокрема – теплообмінників-рекуператорів, створюваних на основі теплових труб (ТТ) і термосифонів, пов'язана із застосуванням високопроникних пористих матеріалів, що виконують у ТТ роль капілярних структур (КС) [1,2]. Рішення таких задач досягається за рахунок застосування ефективних КС із високими значеннями гідродинамічних і теплофізичних характеристик. Однією з фізичних характеристик КС, що суттєво впливає на процеси теплообміну і теплопереносу в ТТ, є теплопровідність капілярних структур. У пористих матеріалах розрізняють каркасну (λ_k) та ефективну (λ_{ef}) умовні теплопровідності КС [3-5]. При розрахунках характеристик ТТ у першу чергу використовують коефіцієнти каркасної теплопровідності λ_k , тому що вони не залежать від ступеня заповнення КС рідиною або парогазовою сумішшю.

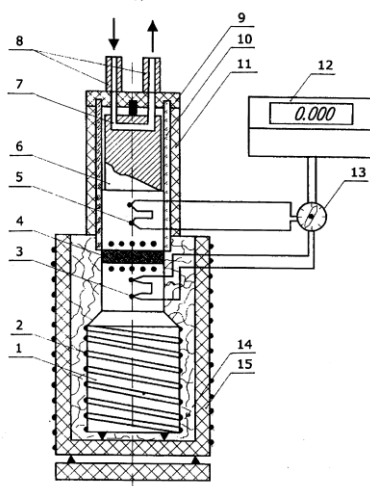
Вплив ряду параметрів фракцій металоволокнистих структур (довжини волокон l_b , діаметра волокон d_b , співвідношення l_b/d_b) на теплопровідність КС досліджено в роботах [6-

8]. Проте розробка нових типів модернізованих КС (композиційних, градієнтних), створюваних на основі волокнистих структур, зумовлює необхідність проведення подальших досліджень. Для цього створено експериментальне устаткування і ряд робочих зразків високопроникних КС, з широким діапазоном зміни значень теплопровідності λ_k .

Одними із цілей досліджень було одержання експериментальних даних щодо нових пористих матеріалів та створення формул, які є необхідними для інженерних розрахунків коефіцієнтів каркасної теплопровідності λ_k металоволокнистих структур.

Експериментальна установка для досліджень впливу параметрів і характеристик капілярних структур на коефіцієнти теплопровідності λ_k пористих матеріалів, схема-конструкція робочої ділянки якої представлена на рис.1, побудована за принципом "плоскої пластини" [9]. Тепловий потік, створюваний електронагрівачем 2, проходить через мідний блок 1, дослідний зразок КС 4; потім тепло відводиться охолоджуючою водою (вузол 7-8). Суттєвою відмінністю установки у порівнянні з відомими аналогічними конструкціями стало застосування дротових датчиків теплового потоку нового типу, що дозволило істотно підвищити точність теплофізичних вимірів.

Методика експериментів полягала у встановленні дослідного зразка КС, досягненні стаціонарного теплового режиму при заданому рівні теплового потоку Q [Вт], вимірюванні температур у контрольних точках робочої ділянки, розрахунках значень коефіцієнта теплопровідності КС λ_k . Отримані значення λ_k порівнювали з відомими результатами [3,5-8,10-12]. Основні параметри металоволокнистих структур – наступні: матеріали волокон – мідь М1 та корозійностійка сталь 9Х18Н10Т, пористість $\Theta = 40-90\%$, довжина фракцій (волокон) $L = 3-9$ мм; діаметр волокон $d = 30-50$ мікронів, діаметр дослідного зразка КС – 20 мм, товщина КС – 1-3 мм.



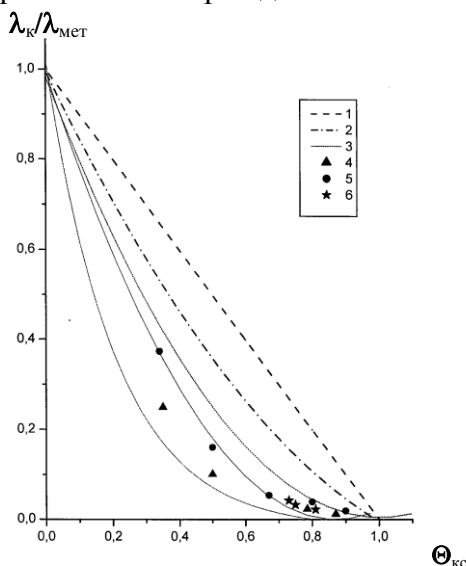
1 – мідний стрижень; 2 – основний електронагрівач; 3,5 – диференціальні термопари; 4 – дослідний зразок КС; 6 – притискний пристрій; 7 – канал водяного охолодження; 8 – штуцери підведення і відведення води; 9 – фланець; 10,11 – теплоізоляційні циліндри; 12 – мілівольтметр; 13 – перемикач термопар; 14 – тепла ізоляція; 15 – термостійкий кожух; • – дротові датчики теплового потоку

Рис. 1. Конструкція установки для досліджень теплопровідності пористих металів

Вплив структурних характеристик металоволокнистих матеріалів (пористості Θ , розмірів фракцій (діаметра волокон) на значення каркасної теплопровідності λ_k представлено на рис. 2. Теоретичні залежності авторів робіт [10-12] (криві 1-3) та відомі експериментальні дані дослідників [6-8] (нижні криві) свідчать, що зазначені характеристики (особливо – пористість Θ) істотно впливають на теплопровідність пористих матеріалів, виготовлених із високотеплопровідних металів (зокрема, з міді). Зі зменшенням значень коефіцієнтів теплопровідності λ вихідних металів (наприклад, корозійностійкої сталі типу 09Х18Н10Т) вплив вищезазначених характеристик КС на їх каркасну теплопровідність λ_k зменшується. У ряді теоретичних розрахункових залежностей [5,10] не враховуються контактні явища між

фракціями (волокнами); в той же час якість контактів здатна покращувати або, навпаки, погіршувати процеси теплопровідності всередині КС.

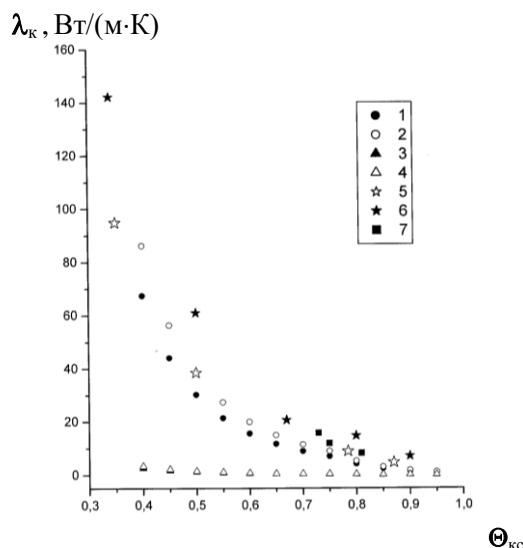
Результати авторів [6-8] певним чином враховують міжволокнові контакти (для якісно та неякісно спечених пористих волокнистих КС). Однак отримані у працях [6,8] розрахункові залежності є непростими для інженерних розрахунків та, відповідно, для практичного застосування. Існує необхідність отримання простіших для використання формул, які повинні (з достатньою точністю) узагальнювати відомі та отримувані експериментальні результати, що стосуються каркасної теплопровідності КС.



1 – за формулою з [11]; 2 – за даними [10]; 3 – розрахунки [12]; дані [3,7], мідні МВКС: 4 – $d_b = 20$ мкм; 5 – 40 мкм; 6 – дані авторів, $d_b = 30$ мкм

Рис. 2 – Вплив пористості капілярних структур на їх каркасну теплопровідність

Ряд експериментальних даних, що ілюструють вплив пористості, теплофізичних характеристик (теплопровідності) та розмірів фракцій металоволокнистих КС на їх каркасну теплопровідність (відомих у сучасній літературі та отриманих авторами), представлено на рис. 3.



Результати розрахунків за формулами (1) та (2): мідь; 1 – $1/d = 43$; 2 – $1/d = 200$; 3-4 – корозійностійка сталь; експеримент: мідь; 5 – дані [7]; 6 – дані [6,8]; 7 – дані авторів

Рис. 3. Результати розрахунків та експериментальних досліджень впливу характеристик металоволокнистих капілярних структур на їх каркасну теплопровідність

Отримані у роботі результати розрахунків та досліджень дозволяють констатувати, що каркасна теплопровідність λ_k металоволокнистих структур залежить від 3-х чинників: 1) пористості; 2) відношення довжини дискретних волокон L_B до їх діаметра d_B (L_B/d_B); 3) якості контактів між волокнами-фракціями.

Запропоновані для розрахунків каркасної теплопровідності λ_k металевих волокнистих капілярних структур емпіричні формули (1,2) враховують вищезгадані фактори, простим чином узагальнюють результати як відомих, так і власних досліджень. Вони мають наступний вигляд:

$$1) \text{ для МВКС із пористістю } \Theta = 35-75 \%: \quad \lambda_k = 0,0045 \cdot \Theta^{-1,6} \cdot \lambda_{\text{мет}}^{-2} \cdot (l/d)^{0,1}; \quad (1)$$

$$2) \text{ для МВКС із пористістю } Q = 75-90 \%: \quad \lambda_k = 0,001 \cdot \Theta^{-7} \cdot \lambda_{\text{мет}}^{-2} \cdot (l/d)^{0,1}. \quad (2)$$

Результати розрахунків λ_k металоволокнистих КС, виконані для вищезазначених діапазонів пористості КС та відношення $L_B/d_B = 43-200$ із використанням формул 1,2, представлено на рис. 3. Вони задовільно кореспондуються з відомими літературними даними. Отримані розрахункові та експериментальні дані підтверджують, що вплив на λ_k розмірів моноволокон є більш-менш істотним лише для високотеплопровідних (мідних) КС (особливо – в діапазоні середніх значень пористості ($\Theta = 40-60$ %)). Для структур із корозійностійкої сталі вплив як пористості, так і розмірів вихідних фракцій на каркасну теплопровідність є незначним. Формули (1,2) можуть бути рекомендовані для практичних інженерних розрахунків, необхідних для розробок і конструювання теплопередаючих пристроїв, що функціонують у режимах двофазного теплообміну. Похибки розрахунків величин каркасної теплопровідності металоволокнистих КС за формулами (1,2) не перевищують ± 12 % (за оцінками авторів).

Література:

1. Chi, S. Heat Pipe Theory and Practice [Текст] / S.W.Chi – A. Source Book, Hemisphere, Washington, D.C., 1976.
2. Справочник по теплообменникам в 2-х т. Т. 2 [Текст] / Пер. с англ. под ред. О.Г.Мартыненко. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 352 с.: ил.
3. Косторнов, А.Г. Проницаемые металлические волокновые материалы [Текст] / А.Г.Косторнов – К.: Техніка, 1983. – 128 с.
4. Косторнов, А.Г. Материаловедение дисперсных и пористых металлов и сплавов [Текст] / А.Г.Косторнов – К.: Наукова думка, Т. 2, 2003. – 550 с.
5. Дульнев, Г.Н. Теплопроводность смесей и композиционных материалов [Текст] / Г.Н.Дульнев, Ю.П.Заричняк [Текст] – Л.: Энергия, 1974. – 264 с.
6. Семена, М.Г. Каркасная теплопроводность металловолокнистых фитилей тепловых труб [Текст] / М.Г.Семена, А.Г.Косторнов, В.К.Зарипов, А.Л.Мороз, М.С.Шевчук // Порошковая металлургия. – 1976. – № 4. – С. 581-586.
7. Косторнов, А.Г. Теплофизические свойства пористых волокновых материалов [Текст] / А.Г.Косторнов, Л.Г.Галстян // Порошковая металлургия. – 1984. – № 3. – С. 88-92.
8. Семена, М.Г. Тепловые трубы с металловолокнистыми структурами [Текст] / М.Г.Семена, А.Н.Гершуни, В.К.Зарипов – К.: Техніка, 1984. – 282 с.
9. Вишенский, С.А. Характеристики капиллярно-пористых материалов [Текст] / С.А.Вишенский, В.С.Каштан В.С. – К.: Вища школа, 1988. – 168 с.
10. Lichtenecker. Zur Widerstandsberechnung der kristallfreier Legierungen [Текст] / Lichtenecker. – Physic. Zeit., 1929, Bd 30, N 22, s. 805-810.
11. Скороход, В.В. Некоторые физические свойства высокопористых тел [Текст] / В.В.Скороход // Порошковая металлургия. – 1967. – № 6. – С. 33-38.
12. Дульнев, Г.Н. Теплопроводность упорядоченных волокнистых систем [Текст] / Г.Н.Дульнев, Ю.П.Заричняк, Б.Л.Муратова // В кн.: Тепло- и массоперенос. – Минск: 1968, 7, с. 82-89.

СЕКЦІЯ №2

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРІВ
(МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ, ОБЛАДНАННЯ, ВИРОБИ)

В.В. ГОНЧАРЕНКО, к.т.н., доц., П.И. ЛОБОДА, д.т.н., проф., чл.-кор. НАНУ, М.В.
ГОНЧАРЕНКО, И.О. МИКУЛЁНОК, д.т.н., проф.,
С.О. ПРИСТАЙЛОВ, к.т.н., доц., А.О. ТКАЧЕНКО

Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт", г.
Киев

ТЕРМОРЕЗИСТОРНЫЕ ЛЕНТОЧНЫЕ АКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ИЗ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ В РЕЖИМЕ ВЫПОЛНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ РАБОТЫ

Наведені результати досліджень запатентованих терморезисторних стрічкових активних елементів з металополімерного композита з пам'яттю форми. Показано, що запропоновані елементи можуть бути успішно застосовані в обладнанні різного призначення, наприклад, для приведення в дію систем пожежогасіння.

Приведены результаты исследований запатентованных терморезисторных ленточных активных элементов из металлополимерного композита с памятью формы. Показано, что предложенные элементы могут быть успешно использованы в устройствах различного назначения, например, для приведения в действие систем пожаротушения.

Results of researches patented thermistor tape-type active elements from a metal-polymeric composite with memory of the form are resulted. It is shown that the offered elements can be successfully used in devices of different function, for example, for actuating of firefighting systems.

Ключові слова: нерознімне з'єднання, термопластичний матеріал, терморезисторний елемент, конструкція, розрахунок.

Терморезисторные элементы, в полимерных стенках которых размещены электропроводные закладные детали, применяются предпочтительно в виде муфт для неразъемного соединения элементов трубопроводов с использованием электрического разогрева. Когезионные и адгезионные связи между муфтой и элементами трубопроводов возникают в результате теплового объемного расширения полимерной матрицы композита, что в традиционных случаях предполагает необходимость точной подгонки посадочных размеров муфты и соединяемых деталей и обычно является причиной образования дефектов.

Решение этой проблемы заключается в придании закладным деталям эффекта памяти формы путём их изготовления в виде предельно выпрямленных армирующих пружин. В этом случае закладные детали выполняют функции армирующих электропроводных терморезисторных термоусаживающихся элементов, которые при электрическом нагревании металлополимерного композита (МПК) плотно обжимают соединяемые элементы трубопровода в области образования сварных швов.

При выполнении ремонтных работ в трассовых (траншейных) условиях сборка терморезисторных термоусадочных муфт из МПК происходит непосредственно в зоне дефекта без разрезания трубопровода, т.е. без остановки процесса перекачки транспортируемого продукта. В таком случае в качестве препрега применяются терморезисторные ленточные элементы из МПК с эффектом памяти формы (ЭПФ). Наиболее важной эксплуатационной характеристикой таких ленточных элементов является зависимость степени их термической усадки от величины внешнего растягивающего усилия, которая характеризует термомеханические свойства ленточного элемента в условиях выполнения механической работы.

В случае, когда внешнее растягивающее усилие равно нулю, свободная максимальная термическая усадка ленточного элемента проходит λ_{\max} раз. По мере увеличения внешнего растягивающего усилия F всё большая часть внутренних суммарных растягивающих усилий F_c , накопленных в армирующих предельно выпрямленных пружинах, оказывается

сбалансированной внешним растягивающим усилием F . В таком случае оставшаяся активная часть усилия $F_a = F_c - F$ приводит к термической усадке в $\lambda_{\max} < \lambda$ раз.

Рассмотрим последовательность и пример расчёта внешнего растягивающего усилия для снижения в два раза термической усадки ленточного элемента из МПК с ЭПФ.

Исходные данные для расчёта:

1) количество армирующих предельно выпрямленных спиральных пружин в ленточном элементе: $z=10$;

2) диаметр пружинной проволоки: $d=0,45$ мм;

3) индекс пружин: $J=44,2$;

4) максимальная степень вытяжки предварительно выпрямленной пружины: $\lambda_{\max}=1,08$;

5) максимальное растягивающее усилие в предельно выпрямленной пружине: $F_{\max}=24$ Н;

6) степень вытяжки армирующих пружин в ленточном элементе, нагруженном внешним растягивающим усилием F : $\lambda=1,04$;

Ниже приведены результаты расчёта.

1) Константа пружины

$$A = 0,127Gd^2J^{-2} = 3,3H,$$

где G – модуль упругости пружинной стали, Па;

2) угол подъёма винтовой линии нагруженной пружины

$$\alpha_0 + \Delta\alpha = \arcsin(\lambda / \lambda_{\max}) = 1,51;$$

где $\Delta\alpha$ – декремент угла подъёма: $\Delta\alpha=0,118$;

α_0 – начальный угол подъёма разгруженной пружины

$$\alpha_0 = \arcsin(\lambda_{\max})^{-1} = 1,182$$

3) Нелинейная функция декремента

$$S(\Delta\alpha) = \Delta\alpha \square \sec(\alpha_0 + \Delta\alpha) = 0,441;$$

4) Активное растягивающее усилие F_a , вызывающее термическую усадку растянутого усилием F ленточного элемента

$$F_a = A \square S(\Delta\alpha) = 14,6 \text{ Н};$$

5) внешнее растягивающее усилие, приложенное к ленточному элементу

$$F = zF_{\max} - F_a = 225,4 \text{ Н}.$$

Экспериментальные исследования ленточного элемента из МПК с ЭПФ в условиях выполнения механической работы проводились на установке, представленной на рис. 1. Испытуемый элемент обдувался горячим воздухом только в средней части на участке АВ, а в местах установки зажимов 2 и 3 нагревание не проводилось. Внешнее растягивающее нагружение на элемент 1 осуществлялось грузом 6. Деформация элемента определялась по результатам измерения расстояния АВ. Степень термической усадки образца λ определялась как отношение l_t/l_0 , где l_t – длина образца на участке АВ после его термической усадки под нагрузкой, м; l_0 – первоначальная длина образца на участке АВ.

Результаты экспериментальных исследований термической усадки ленточных элементов в условиях выполнения механической работы представлены на рис. 2.

Когда ленточный элемент был разгружен, то его свободная термическая усадка достигала 6 %, хотя сокращение разгруженных армирующих пружин достигало 8 %. Такое расхождение может быть вызвано тем, что не окончательно разрушенная при высоких температурах структурная сетка в расплаве матричного полимера создавала препятствия для малых реактивных напряжений, остающихся в армирующих пружинах.

По той же причине, расчётное внешнее растягивающее усилие 225,4 Н, приложенное к ленточному элементу вместо расчётной степени термической усадки 1,04, вызвало снижение экспериментального значения степени термической усадки только до 1,01.

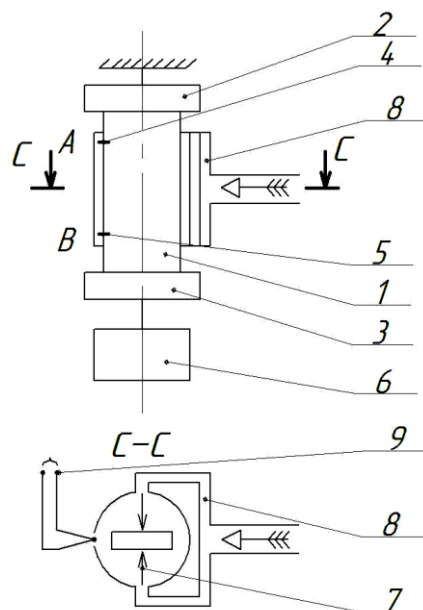


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для испытания терморезисторных ленточных элементов из МПК с ЭПФ в условиях механической работы: 1 – терморезисторный ленточный элемент; 2, 3 – верхний и нижний зажимы элемента; 4, 5 – реперные точки А и В на элементе; 6 – груз; 7 – струя горячего воздуха, подаваемого на терморезисторный элемент от калорифера; 8 – пневмокамера; 9 – термоэлектрический преобразователь

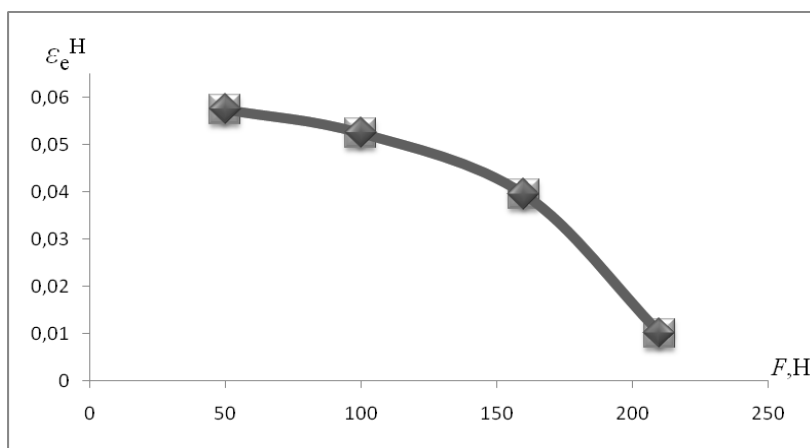


Рис. 2. Зависимость обратной деформации ε_e^H терморезисторного ленточного элемента от величины внешнего растягивающего усилия F в процессе термической усадки в условиях выполнения механической работы

Литература:

1. Goncharenko V.V. Non-linear elasticity of spiral springs / V.V. Goncharenko, M. V. Goncharenko, A.Ya. Malkin // *Int. J. of Appl. Mechanics and Engineering*. – 2008. – Vol. 13, № 3. – P. 373–381.
2. Goncharenko V.V. Ultimately straightened spiral springs for reinforcing thermally shrinking polymer composites / V.V. Goncharenko, P.I. Loboda, M.V. Goncharenko, A.O. Tkachenko, M. Heilmaier // *J. of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2012. – Vol. 85, № 4. – P. 939–942.

П.В. ЛЮТИЙ, к.т.н.
Національний лісотехнічний університет України, м. Львів

ВИГОТОВЛЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ ПОЛІМЕРІВ ТА ПОДРІБНЕНИХ ПАЧОК З-ПІД СОКУ

У даній роботі запропоновано виготовлення композиційних матеріалів на основі відходів термопластичних полімерів (подрібнені відходи термозбіжної поліетиленової плівки та подрібнені обгортки з-під цукерок) та подрібнених використаних пачок з-під соку (упаковка Тетрапак). Композиційні матеріали отримували плоским способом пресування в гарячому гідравлічному пресі за температурою – 200 °С, тривалістю – 1,2 хв / мм товщини плити та тиску пресування – 3,5 МПа. Встановлено, що показники межі міцності під час статичного згинання композиційних матеріалів на основі подрібнених обгортки з-під цукерок є значно вищими порівняно з композиційними матеріалами на основі термозбіжної поліетиленової плівки. Необхідно зауважити, що з підвищенням вмісту термопластичного полімеру в композиції водопоглинання та набрякання за товщиною значно зменшується.

В данной работе предложено изготовления композиционных материалов на основе отходов термопластичных полимеров (измельченные отходы термоусадочной полиэтиленовой пленки и измельченные обертки из-под конфет) и измельченных использованных пачек из-под сока (упаковка Тетрапак). Композиционные материалы получали плоским способом прессования в горячем гидравлическом прессе при температуре – 200 °С, продолжительности – 1,2 мин / мм толщины плиты и давления прессования – 3,5 МПа. Установлено, что показатели предела прочности при статическом изгибе композиционных материалах на основе измельченных оберток из-под конфет значительно выше по сравнению с композиционными материалами на основе термоусадочной полиэтиленовой пленки. Необходимо заметить, что с повышением содержания термопластичного полимера в композиции водопоглощение и разбухание по толщине значительно уменьшается.

In this paper the production of composite materials based on waste polymers (shredded waste plastic film and shrink wrap crushed out of candy) and shredded used packs from the juice (TetraPak packaging) were proposed. Composite materials manufacture by flat pressing in a hot hydraulic press at a temperature of – 200 °C, duration – 1.2 min / mm of thickness boards and compacting pressure – 3.5 MPa. The tensile strength composite material on basis of shredded wrappers from the candy is much higher compared to composite materials in the case of polyethylene shrink film. It should be noted that with increasing content of thermoplastic polymer composition of water absorption and thickness swelling is significantly reduced.

Ключові слова: композиційний матеріал, межа міцності під час статичного згинання, водопоглинення, набрякання за товщиною

У процесі життєдіяльності людини постійно утворюються мільйони тон відходів виробництва та споживання. Громадськість та державні органи влади розвинутих країн світу уже давно прийшли до висновку, що без вирішення проблеми утилізації побутових та промислових відходів подальше існування людини є неможливим.

В Україні щорічно утворюється більше 35 мільйонів тон твердих побутових відходів, що на 20...40% складаються з паперу та картону, 4...5% текстилю, 2...5% металобрухту, 2...3% деревини, 1...5% полімерних матеріалів, а також харчових та інших відходів [1].

Більше 95% всієї маси відходів вивозяться на звалища або спалюються. Полігони сміття в основному не відповідають санітарним вимогам, що призводить до вилучення із сільськогосподарського користування значних земельних площ, забруднення ґрунтів, атмосфери, підземних і поверхневих вод. Тому такий спосіб утилізації твердих побутових відходів є неприйнятним і постає завдання пошуку інших шляхів вирішення цієї проблеми, одним із яких є виготовлення композиційних матеріалів на їх основі.

Мета роботи – утилізація твердих побутових відходів шляхом виготовлення композиційних матеріалів.

Методика досліджень. Для виконання експериментальних досліджень було використано такі матеріали: подрібнені відходи термозбіжної поліетиленової плівки, подрібнені відходи обгортки з-під цукерок, подрібнені відходи пачок з-під соку. Співвідношення між компонентами композиції змінювали, а саме: подрібнені відходи термозбіжної поліетиленової плівки (подрібнені обгортки з-під цукерок) : подрібнені відходи пачок з-під соку – 20:80; 40:60; 60:40. Композиційний матеріал виготовляли у вигляді плоских плит товщиною 8 мм способом плоского пресування в гарячому гідравлічному пресі за таких режимних параметрів пресування: тиск – 3,5 МПа, температура – 200°C, тривалість – 1,2 хв/мм, тиск допресування (охолодження) – 1,5 МПа. Критеріями оцінювання якості композиційних матеріалів обрано такі показники: межа міцності під час статичного згинання, водопоглинання та набрякання за товщиною.

Результати досліджень. Композиційні матеріали виготовлені з полімерних відходів і пачок з-під соку характеризуються досить високими фізико-механічними властивостями, зокрема значення їх межі міцності під час статичного згинання (рис. 1) є рівним, а в деяких випадках навіть перевищує нормативні значення цього показника для стружкових плит (для товщини 8 мм вимоги становлять 12,5 МПа [2]). Однак слід зауважити, що показники межі міцності під час статичного згинання у композиційних матеріал на основі подрібнених обгортки з-під цукерок є значно вищими, зокрема для співвідношення 20:80 ця перевага становить 1,2 раза; для 40:60 – 1,1 раза; для 60:40 – 1,8 раза. Це можна пояснити наявністю в композиції обгортки з-під цукерок різного роду пластифікаторів, що дає змогу полімеру мати більшу текучість і відповідно змочити більшу кількість поверхонь подрібнених частинок пачок з-під соку.

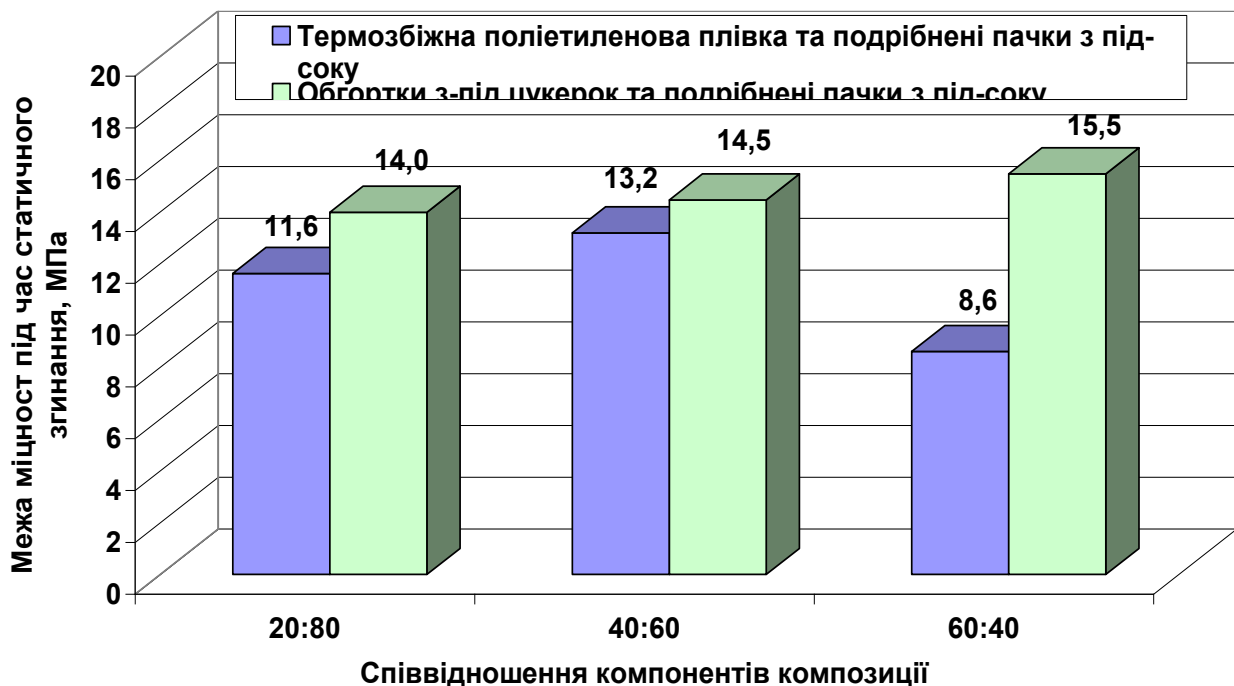


Рис. 1. Залежність межі міцності під час статичного згинання від співвідношення компонентів композиції та типу матриці

Окрім межі міцності під час статичного згинання важливе значення при експлуатації матеріалів відіграє й їх водостійкість. Необхідно зауважити, що з підвищенням вмісту термопластичного полімеру в композиції водопоглинання та набрякання за товщиною значно зменшується. Зокрема, із зміною співвідношення від 20:80 до 60:40 водопоглинання композиційних матеріалів на основі подрібнених відходів термозбіжної поліетиленової плівки знижується на 43,9%, а на основі подрібнених обгортки з-під цукерок – на 122,2% (рис. 2). Залежність зміни набрякання композиційних матеріалів за товщиною від змінних факторів є подібним до зміни водопоглинання (рис. 3).

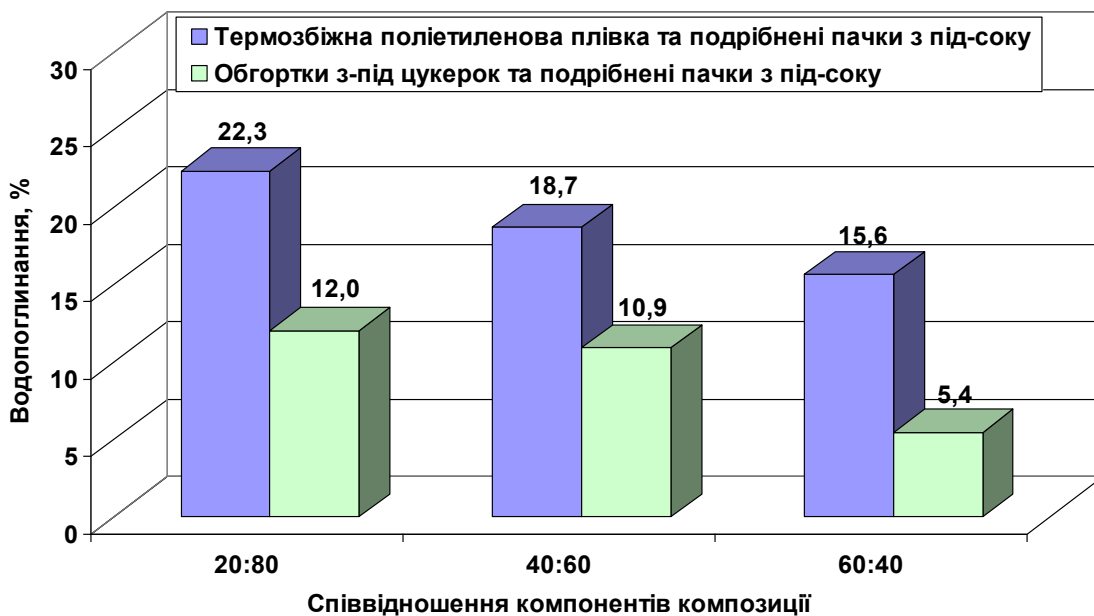


Рис. 2. Залежність водопоглинання від співвідношення компонентів композиції та типу матриці

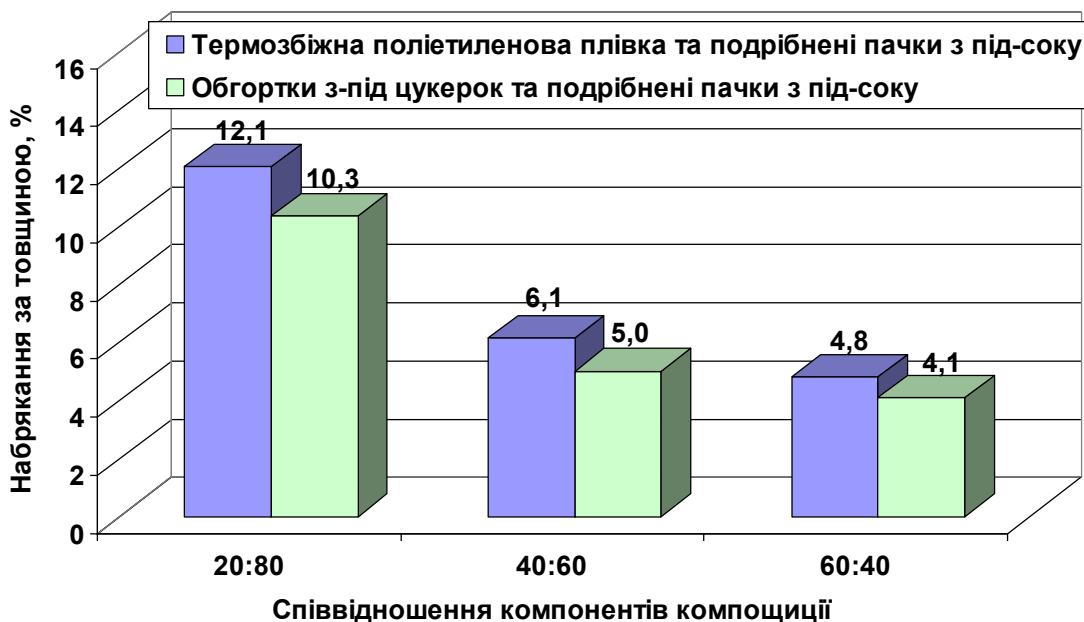


Рис. 3. Залежність набрякання за товщиною від співвідношення компонентів композиції та типу матриці

Порівнюючи водостійкість отриманих композиційних матеріалів із стружковими та волокнистими плитами, слід зауважити, що отриманий матеріал характеризується значно вищими показниками водостійкості (зокрема набрякання за товщиною для стружкових плит товщиною 8 мм повинно становити не більше 16% [3], а для волокнистих – 12% [4]). Окрім того, значною перевагою таких матеріалів порівняно з вище переліченими є їх нетоксичність, що значно розширює сфери використання отриманого композиційного матеріалу.

Висновки. Утилізація твердих побутових відходів шляхом виготовлення композиційних матеріалів є перспективним і актуальним напрямком. Отримані композиційні матеріали характеризуються досить високими фізико-механічними властивостями, що дає змогу їм конкурувати з стружковими та волокнистими плитами. Основною перевагою таких композиційних матеріалів є їх нетоксичність, що значно розширює сфери їх використання.

Література:

1. Плити деревинностружкові. Частина 1. Вимоги до плит загального призначення, використовуваних у сухих умовах експлуатації. Технічні умови (EN 312-2: 1996, IDT) ДСТУ EN 312-2: 2003. – К. : Держспоживстандарт України, 2005. – 4 с.
2. Плити деревинностружкові. Частина 2. Вимоги до плит загального призначення, використовуваних у сухих умовах експлуатації. Технічні умови (EN 312-2: 1996, IDT) ДСТУ EN 312-2: 2003. – К. : Держспоживстандарт України, 2005. – 4 с.
3. Плити деревинностружкові. Частина 4. Вимоги до плит, які застосовуються у тримильних конструкціях, використовуваних у сухих умовах експлуатації. Технічні умови (EN 312-4: 1996, IDT) ДСТУ EN 312-4: 2003. – К. : Держспоживстандарт України, 2005. – 5 с.
4. Плити деревинноволокнисті. Технічні умови. Частина 2. Вимоги до твердих плит (EN 622-2: 2004, IDT) ДСТУ EN 622-2: 2006. – К. : Держспоживстандарт України, 2008 – 14 с.

І.О. МІКУЛЬОНОК, д.т.н., проф., Л.В. СІЦІНСЬКА, О.О. ШАЛЬКЕВИЧ,
В.С. ШЕВЧЕНКО

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", м. Київ

КОМПОЗИЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ МІШЕНЕВИХ ЩИТІВ

Запропоновано матеріал для виготовлення мішеневих щитів, які можна використовувати як в тирах, так і на відкритих стрільбищах. Зазначений матеріал не лише запобігає забрудненню навколишнього середовища, але й дає змогу багаторазово відновлювати мішеневі щити.

Предложен материал для изготовления щитов для мишеней, которые можно использовать как в тирах, так и на открытых стрельбищах. Указанный материал не только предотвращает загрязнение окружающей среды, но и позволяет многократно восстанавливать указанные щиты.

The material for manufacturing of boards for targets which can be used both in shooting galleries and on open shooting ranges is offered. The specified material not only prevents environment from pollution, but also allows restoring the specified boards repeatedly.

Ключові слова: мішеневий щит, термопластичний матеріал, біорозкладення, склад.

У всіх країнах з власними збройними силами й широким розповсюдженням стрілецького спорту досить гострою є проблема раціонального використання мішеневих щитів.

Зазвичай для виготовлення мішеневих щитів застосовують фанеру, яка складається з декількох склеєних між собою листів лущеного деревного шпону [1]. Цей матеріал, незважаючи на його широке використання, відрізняється незначним терміном служби, легко розтріскується й має водовбирання до 32% (за добу), що робить його дуже незручним для виготовлення мішеневих щитів на відкритих стрільбищах. Крім того, він має значну вартість і майже не піддається утилізації.

На початку третього тисячоліття було запропоновано матеріал для виготовлення мішеневих щитів, що містить термопластичний полімер та органічний наповнювач у вигляді деревних частинок [2]. Застосування цього матеріалу дало змогу виготовляти мішеневі щити на більш простому та компактному обладнанні (валковому, екструзійному) і за рахунок цього зменшити собівартість матеріалу, зробити виготовлені з нього мішеневі щити відновлюваними (ремонтпридатними) з наданням можливості їх подальшої утилізації. Основний недолік цього матеріалу – практична неможливість утилізації частинок матеріалу, відділених від мішеневих щитів у результаті потрапляння в них куль, а отже і забруднення навколишнього середовища внаслідок значного терміну розкладання матеріалу в природних умовах.

Тому було запропоновано застосовувати матеріал, що містить термопластичний полімер та органічний наповнювач, при цьому як термопластичний полімер він містить вторинний поліолефін, а як органічний наповнювач – крохмаль (за вмісту від 20 до 40 мас. %) [3]. Склад цього матеріалу забезпечує розкладання частинок, відокремлених від щитів у результаті стрільби, у природних умовах під дією світла, вологи, повітря і мікроорганізмів до небезпечних речовин, а отже – надійний захист довкілля. У той же час такі щити залишаються ремонтпридатними, оскільки дають змогу легко замінити пошкоджені ділянки (наплавленням, приварюванням «заплат» тощо).

Застосування матеріалу для виготовлення мішеневих щитів із зазначеними ознаками забезпечує його розкладання в природних умовах на безпечні для живої й неживої природи речовини. Використання для виготовлення матеріалу вторинного поліолефіну (поліетилену високого й низького тиску, поліпропілену) з додаванням крохмалю (з кукурудзи, картоплі, пшениці, рису) забезпечує не лише можливість утилізації відходів найбільш поширених

термопластичних полімерів, а і суттєво знижує вартість матеріалу (крохмаль – полісахарид, широко розповсюджений у харчовій, папероробній та інших галузях промисловості). Крім того, вторинний полімер порівняно з первинним має підвищену термічну, хімічну і механічну чутливість, що сприяє більш швидкому його розкладанню в природних умовах.

Поступове руйнування відокремлених від мішеневих щитів частинок матеріалу в природних умовах з подальшим їх розкладанням відбувається протягом не більше одного–двох років. При цьому в природних умовах під дією крохмалю в частинках, відділених від мішеневого щита, утворюються мікротріщини, після чого зазначені частинки поступово руйнуються на фрагменти. Утворені фрагменти у ґрунті піддаються інтенсивній дії мікроорганізмів, під дією яких у полімері починають проходити гідролітичні та окислювально-відновлювальні реакції, у результаті яких макромолекули полімеру інтенсивно руйнуються. Далі фрагменти полімеру зі зниженою молекулярною масою засвоюються певними мікроорганізмами з виділенням вуглекислоти, води та інших сполук, які у свою чергу стають поживним середовищем для мікрофлори ґрунту.

За вмісту крохмалю менше 20 % (мас.) істотно знижується його здатність руйнувати вторинні поліолефіни у природних умовах, а за його вмісту понад 40 % (мас.) – погіршуються технологічні властивості матеріалу, зокрема його здатність піддаватися формуванню в листові вироби.

Матеріал можна одержати в такий спосіб.

Вторинний поліолефін у вигляді гранул, порошку або безформених подрібнених частинок подається в розплавлювач полімеру (наприклад, у черв'ячний або дисковий екструдер). У розплавлювачі полімер за рахунок теплоти нагрівників та енергії дисипації внаслідок в'язкого тертя плавиться. Далі одержаний розплав і крохмаль подають до змішувача, виконаного, наприклад, у вигляді двочерв'ячного екструдера, після чого одержувана композиція надходить до плоскощільної екструзійної головки. Сформований у головці лист може бути відкалібрований на гладильному каландрі, після чого він охолоджується, ріжеться на мірні куски на різальному пристрої та вкладається в стопи.

Випробування мішеневих щитів, виготовлених з пропонованого матеріалу (сумішей вторинних поліетилену високого тиску, поліетилену низького тиску, поліпропілену з кукурудзяним крохмалем), показали задовільні результати під час стрільби: цільовими набоями кільцевого запалювання калібру 5,6 мм зі спортивного стандартного пістолета ИЖ-35М на дистанції 25 м і з цільового пістолета ТОЗ-35М на дистанції 50 м, спортивної довільної малокаліберної гвинтівки Урал-6-1 на дистанції 50 м, а також патронами калібру 7,62 мм зі спортивного револьвера ТОЗ-36. Фрагменти мішеневих щитів, які після стрільби потрапили у відкритий ґрунт, після перебування в ньому протягом 18 місяців не були виявлені, що свідчить про їх повне розкладання у природних умовах.

Таким чином, пропонований біорозкладаваний матеріал може замінити в тирах і особливо на відкритих стрільбищах широко використовувану фанеру.

Література

1. ГОСТ 3916.1–89. Фанера общего назначения с наружными слоями из шпона листовых пород. Технические условия.
2. Пат. № 35881 А Україна, МПК F41J1/10. Матеріал для виготовлення мішеневих щитів / Ю.Ю. Лукач, П.М. Магазій, І.О. Мікульонок, М.В. Сезонов. – Бюл. № 3, 2001.
3. Пат. № 42652 U Україна, МПК F41J1/10. Матеріал для виготовлення мішеневих щитів / І.О. Мікульонок. – Бюл. № 13, 2009.

В.В. ГОНЧАРЕНКО, к.т.н., доц., І.О. МІКУЛЬОНОК, д.т.н., проф.,
П.І. ЛОБОДА, д.т.н., проф., чл.-кор. НАНУ, С.О. ПРИСТАЙЛОВ, к.т.н., доц.,
М.В. ГОНЧАРЕНКО, А.О. ТКАЧЕНКО
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», м. Київ

СПОСІБ УТВОРЕННЯ НЕРОЗНІМНОГО З'ЄДНАННЯ ЕЛЕМЕНТІВ РІЗНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ З ПОЛІМЕРНИХ І КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Запропоновано спосіб нерознімного з'єднання між собою елементів різного призначення, переважно циліндричної форми, наприклад, полімерних труб та елементів трубопроводів, а також елементів конструкцій. Спосіб ґрунтується на застосуванні терморезисторних муфт, які на відміну від традиційних мають властивість термоусадження й гарантують утворення надійного щільноміцного з'єднання.

Предложен способ неразъемного соединения между собой элементов различного назначения, преимущественно цилиндрической формы, например, полимерных труб и элементов трубопроводов, а также элементов конструкций. Способ основывается на применении терморезисторных муфт, которые в отличие от традиционных имеют свойство термоусадки и гарантируют образование надежного плотнопрочного соединения.

The method of a closed-type connection of an different elements, mainly cylindrical form, for example, polymeric pipes and elements of pipelines, and also elements of designs is offered. The method is based on application thermistor couplings which unlike the traditional have property of heat shrinkage and guarantee formation reliable hermetic and hard, connections.

Ключові слова: термопластичний матеріал, конструкція, нерознімне з'єднання, терморезисторний елемент.

Одним з актуальних питань експлуатації трубопроводів різного призначення є швидкий і надійний ремонт зруйнованих або дефектних ділянок трубопроводів різного призначення, виготовлених у першу чергу з полімерних труб. З цією метою достатньо широко використовують терморезисторної муфти, які забезпечують утворення нерознімних з'єднань елементів трубопроводів між собою.

Традиційні терморезисторні муфти містять струмопровідний дріт, розміщений всередині стінки виготовленого з полімерного матеріалу корпуса муфти. Проте ці муфти передбачають ретельне дотримання внутрішнього діаметра її корпуса та діаметра з'єднуваних між собою циліндричних елементів. Отже, застосування таких муфт стає абсолютно неможливим за умови навіть незначного відхилення форми з'єднуваних елементів від циліндричної.

Нами було проведено відповідні дослідження й запропоновано як струмопровідний дріт застосовувати дріт, виготовлений з матеріалу, який має не лише великий електричний опір, а й характеризується наявністю в нього пам'яті форми. Це дає змогу під час пропускання електричного струму по струмопровідному дроту не лише розм'якшувати термопластичний матеріал муфти і з'єднуваних елементів, а й щільне їх обтискання терморезисторною муфтою. Таким чином забезпечується надійне скріплення терморезисторної муфти зі з'єднуваними елементами з утворенням нерознімного з'єднання високої жорсткості, герметичності й міцності навіть за умови істотного відхилення посадкових розмірів і форми як самої муфти, так і з'єднуваних елементів.

Отже, було запропоновано в способі виготовлення терморезисторної муфти, що включає розміщення струмопровідного дроту всередині стінки циліндричного корпуса з полімерного матеріалу, згідно з запропонованою корисною моделлю новим є те, що на струмопровідний дріт наносять ізоляцію з полімерного матеріалу, одержаний заізольований дріт після його охолодження скручують у вигляді циліндричної спіралі, яку потім витягують і випрямляють, на жорстку циліндричну оправку навивають першу полімерну термоусадочну плівку, на яку накручують випрямлений заізольований дріт за умови контакту його витків один з одним, навивають на заізольований дріт другу термоусадочну полімерну стрічку, пропусканням по струмопровідному дроту електричного струму сплавляють ізоляцію заізольованого дроту з полімерними термоусадочними стрічками між собою, після чого одержаний терморезисторний стрічковий елемент охолоджують і знімають з жорсткої

циліндричної оправки, сусідні виходи кінців дроту на кожному кінці стрічкового елемента попарно електрично з'єднують між собою для одержання єдиного електричного провідника, після цього на жорстку циліндричну форму, зовнішній діаметр якої відповідає внутрішньому діаметру виготовлюваної терморезисторної муфти, укладають антиадгезійну металеву фольгу, на яку накручують щонайменше два шари одержаного терморезисторного стрічкового елемента, сплавляють зазначені шари між собою пропусканням по струмопровідному дроту терморезисторного стрічкового елемента електричного струму, утворену терморезисторну муфту разом з антиадгезійною металеву фольгою охолоджують і знімають з жорсткої циліндричної форми, після чого з внутрішньої поверхні терморезисторної муфти видаляють антиадгезійну металеву фольгу. При цьому в найприйнятнішому прикладі реалізації способу кожний наступний шар терморезисторного стрічкового елемента намотують на жорстку циліндричну форму з перехресчуванням відносно попереднього шару [1].

Реалізація пропонованого способу із зазначеними відмітними ознаками забезпечує одержання терморезисторної муфти, що має властивість термоусаджуватися під час утворення за її допомогою нерознімного з'єднання. Так, внаслідок попереднього скручування заізолюваного дроту у вигляді циліндричної спіралі і наступного її випрямлення заізолюваний дріт матиме властивість пам'яті форми. Зазначена властивість заізолюваного дроту в готовій терморезисторній муфті під час пропускання по ньому електричного струму сприятиме його нагріванню й частковому відновленню форми циліндричної спіралі. Оскільки часткове відновлення заізолюваним дротом форми циліндричної спіралі приводить до її усадки в тангенціальному напрямі (відносно з'єднаних елементів), то терморезисторна муфта починає щільно обтискати з'єднані деталі. Цьому сприятимуть і обидві полімерні стрічки, виготовлені термоусадочними. Таким чином, вся конструкція терморезисторної муфти сприяє утворенню міцнощільного нерознімного з'єднання. Перехресчування ж кожного наступного шару терморезисторного стрічкового елемента відносно попереднього шару (під час намотування на жорстку циліндричну форму) підвищує міцнісні характеристики муфти.

Для утворення нерознімних з'єднань за допомогою терморезисторної муфти безпосередньо «за місцем», що має неабияке значення для швидкого ремонту трубопроводів, було запропоновано спосіб виготовлення терморезисторного стрічкового елемента (рис. 1; [2]). У цьому способі, що включає нанесення ізоляції з полімерного матеріалу на струмопровідний дріт, розміщення витків отриманого заізолюваного дроту в одній площині за умови контакту його витків один з одним між двома полімерними стрічками, а також сплавлення ізоляції заізолюваного дроту з обома полімерними стрічками, полімерні стрічки виконують термоусадочними, заізолюваний дріт скручують у вигляді циліндричної спіралі, першу полімерну стрічку укладають на жорстку циліндричну оправку, заізолюваний дріт перед укладанням його витків на першу полімерну стрічку випрямляють, після чого на витки заізолюваного дроту укладають другу полімерну стрічку, при цьому сплавлення ізоляції заізолюваного дроту з обома полімерними стрічками здійснюють пропусканням по ньому електричного струму, після чого одержаний стрічковий елемент охолоджують і знімають з жорсткої циліндричної оправки.

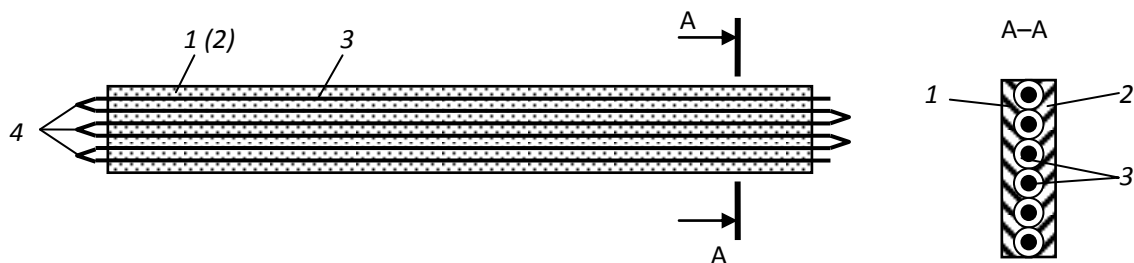


Рис. 1. Терморезисторний стрічковий елемент: 1, 2 – полімерні стрічки; 3 – заізолюваний дріт; 4 – з'єднання сусідніх відрізків заізолюваного дроту

У найприйнятніших прикладах реалізації цього способу використовують один заізолюваний дріт, стрічковий елемент після його охолодження розрізають у поперечному

напрямку і знімають з жорсткої циліндричної оправки, після чого сусідні відрізки дроту на кожному кінці стрічкового елемента попарно електрично з'єднують між собою для одержання єдиного електричного провідника або використовують декілька заізольованих дротів, кількість яких відповідає кількості заізольованих дротів готового терморезисторного стрічкового елемента, при цьому першу полімерну стрічку укладають на жорстку циліндричну оправку у вигляді спіралі, стрічковий елемент після його охолодження знімають з жорсткої циліндричної оправки, після чого сусідні дроти на кожному кінці стрічкового елемента попарно електрично з'єднують між собою для одержання єдиного електричного провідника.

Певним недоліком останнього способу внаслідок розм'якшення термопластичного полімерного матеріалу і скорочення витків дроту, виготовленого із матеріалу з пам'яттю форми, є існування ймовірності короткого замикання і формування внаслідок цього з'єднання низької якості (у разі формування терморезисторного елемента у вигляді багатошарової конструкції, що складається із витків заізольованого дроту, які укладені один на одній із взаємним перехрещуванням).

Через це було запропоновано вдосконалити спосіб виготовлення терморезисторного стрічкового елемента, у якому застосування нових компонентів зазначеного елемента забезпечує надійне ізолювання струмопровідного дроту навіть після розплавлення ізоляції з термопластичного полімерного матеріалу під час застосування заізольованого дроту для формування нерознімного з'єднання, а отже виключається можливість електричного контакту сусідніх витків струмопровідного дроту, погіршення температурного режиму роботи терморезисторного елемента і якості утворюваного нерознімного з'єднання.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі виготовлення заізольованого струмопровідного дроту терморезисторного елемента для формування нерознімного з'єднання деталей і складальних одиниць різного призначення, що включає нанесення ізоляції з термопластичного полімерного матеріалу на струмопровідний дріт, виготовлений з матеріалу з пам'яттю форми, згідно з пропонованою корисною моделлю новим є те, що на струмопровідний дріт наносять шар термостійкого електроізоляційного матеріалу, а нанесення ізоляції з термопластичного полімерного матеріалу здійснюють на зазначений шар термостійкого електроізоляційного матеріалу ([3]; рис. 2).

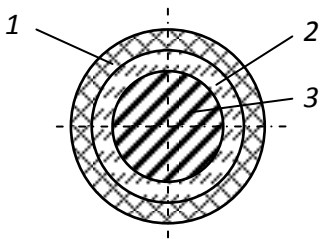


Рис. 2. Поперечний розріз заізольованого дроту терморезисторного елемента: 1 – термопластичний полімерний матеріал; 2 – термостійкий електроізоляційний матеріал; 3 – струмопровідний дріт

У найприйнятнішому прикладі виконання способу як термостійкий електроізоляційний матеріал використовують скляне волокно або скляну нитку, або скляний ровінг, або скляну стрічку, або базальтове волокно, або базальтову нитку, або базальтовий ровінг, або базальтову стрічку, які наносять на струмопровідний дріт намотуванням.

Література:

1. Пат. № 70098 У Україна, МПК Н05В 3/48. Спосіб виготовлення терморезисторної муфти для нерознімного з'єднання між собою циліндричних елементів. – Бюл. № 10, 2012.
2. Пат. № 70691 У Україна, МПК Н05В 3/20. Спосіб виготовлення терморезисторного стрічкового елемента. – Бюл. № 12, 2012.
3. Пат. № 76289 У Україна, МПК Н05В 3/48. Спосіб виготовлення заізольованого струмопровідного дроту терморезисторного елемента для формування нерознімного з'єднання деталей і складальних одиниць різного призначення. – Бюл. № 24, 2012.

Д.А. КАЗАРИН, Н.П. ВОЛКОТРУБ, к.т.н., доц., М.И. ПРИЛУЦКИЙ
Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт", г.
Киев

НОВЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Показані переваги композиційних матеріалів, для отримання яких використовується шихта, яка містить ферротитан з вмістом титану 60 – 70 мас.%. Проведено досліди та запропоновано спосіб отримання ферротитану за допомогою електрошлакової технології із ільменітового концентрату.

Показаны преимущества композиционных материалов, для получения которых используется шихта, содержащая ферротитан с содержанием титана 60 – 70 мас.%. Проведены эксперименты и предложен способ получения ферротитана с помощью электрошлаковой технологии из ильменитового концентрата.

Advantages of composition materials are shown, for the receipt of which a charge, containing a ferrotitanium with maintenance of titan of 60 – 70 mas. %, is used. Experiments are conducted and the method of receipt of ferrotitanium is offered by electro slag technology from an il'menit concentrate.

Ключевые слова: композиционные материалы, легирование, ферротитан, электрошлаковая технология, ильменит

К преимуществам композиционных материалов (КМ) можно отнести высокую удельную прочность, высокую жёсткость (модуль упругости 130 – 140 ГПа), высокую износостойкость, высокую усталостную прочность; из КМ возможно изготовить размеростабильные конструкции [1, 2].

КМ могут применяться для легирования стали. Например, разработан [3, 4] и успешно применяется на производстве **борид ферротитана** – композиционный сплав "железо – диборид титана", в котором бор находится в связанном состоянии, что предотвращает его окисление и азотирование, тем самым позволяя проводить микролегирование стали бором. Кроме того данная лигатура содержит высокоактивные элементы, такие как Al, Ti и др., которые используются для раскисления стали.

Очень широкое применение КМ нашли в электротехнической промышленности. где они могут быть использованы для изготовления электропроводящих покрытий, пленочных нагревательных элементов [5].

Актуальной задачей является создание новых электропроводящих композиционных материалов. В качестве перспективных наполнителей для создания электропроводящих полимерных композитов, способных заменить порошки драгоценных металлов, предлагаются нестехиометрические соединения титана - карбиды TiC_x , нитриды TiN_x и карбинитриды TiC_xN_y (где $0.5 < x$ или $x+y \leq 1.0$), полученные по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). По сравнению с порошками Au, Ag, посеребренными Ni и Fe, которые используются для создания электропроводящих композитов, эти наполнители обладают рядом преимуществ. Кроме их меньшей стоимости и возможности простого получения по технологии СВС нестехиометрические соединения титана характеризуются тугоплавкостью, высокой механической прочностью и достаточной электропроводностью.

Такой электропроводящий композиционный материал содержит в мас. %: нитрид титана TiN – 65...70 и железо Fe – 30...35. Для его получения (как и для получения борида

ферротитана) используют шихту, содержащую в мас. %: ферротитан 60...70, предварительно азотированный ферротитан 30...40. В качестве связующего используют кремнийорганическое соединение (30...70 мас %). Данный КМ обладает расширенным рабочим интервалом температур, при его высокой температурной стабильности.

Авторы данной работы хотят обратить внимание на производство шихты для такого электропроводящего КМ. Основную массу ферротитана (FeTi) в Украине получают печным и внепечным алюмотермическим методом [6]. Недостатком данной технологии является получение FeTi с содержанием титана до 43%. Целью данной работы является проведение исследований для получения FeTi с содержанием титана до 70% с помощью электрошлаковой технологии. Такой сплав в дальнейшем может быть использован в качестве шихты для производства композиционных материалов.

Температура плавления (1320...1350°C) и вязкость (рис. 1, б) исходного ильменита близки к некоторым шлакам, которые используются в электрошлаковых процессах. Поэтому поставленная задача решалась плавкой в электрошлаковой печи типа А-550 мощностью 180 кВт·А. Для снижения температуры плавления образовавшегося шлака в шихту добавляли флюсующие (известь или соду).

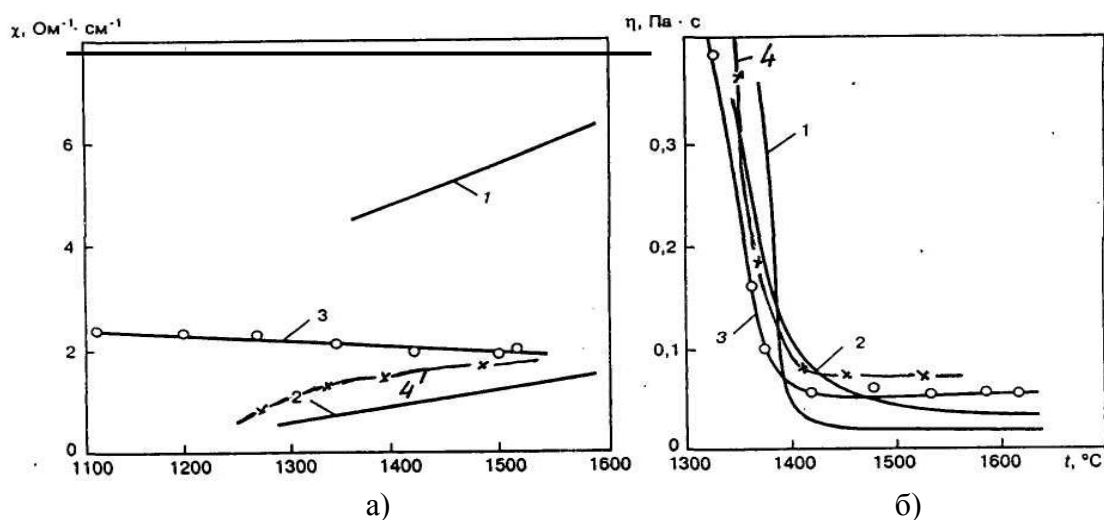


Рис. 1. Физические свойства концентрата и некоторых шлаков ЕШП: а - электропроводность, χ ; б - вязкость, η . 1 - АНФ-1П; 2 - АНФ-6; 3 - ильменит; 4 - ильменитовый концентрат с содержанием TiO_2 60...63%.

Результаты исследований

Электрошлаковая плавка минерального [7] сырья с целью получения ферросплавов и лигатур может использоваться в тех случаях, когда при переработке шихты образуется большое количество шлакового расплава, нагрев которого можно осуществить в режиме сопротивления. Анализ диаграммы состояния системы FeO – TiO_2 [6] показывает, что ильменитовый концентрат с содержанием TiO_2 60...63% имеет температуру плавления в пределах 1430...1450°C и электропроводность 45...50 $\text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Перовскит (60% TiO_2 , 40% CaO) имеет температуру плавления $\approx 1900^\circ\text{C}$, что усложняет наведение шлаковой ванны в печи и разделение металла и шлака. Низкую температуру плавления имеет соединение состава 78...82% TiO_2 , 18...22% CaO. Исходя из этого, при расчетах шихты для достижения необходимых физико-химических свойств шлакового расплава, был выбран состав шихты, которая состояла из 50% ильменитового концентрата и 50% перовскита. В экспериментах использовался ильменитовый концентрат

Верхнеднепровского горно-обогатительного комбината, вязкость и электропроводность которого показана на рис. 1.

Шихта для наведения шлаковой ванны состояла из 60% TiO_2 , 20% FeO и 20% CaO.

Полученные результаты экспериментов (табл. 1, табл. 2) показывают, что ЭШП позволяет получать из ильменитового концентрата FeTi с содержанием титана в сплаве на уровне 64...70%. При этом кратность шлака составляет 4.5...5.5, а степень выхода титана составляет 77%.

Таблица 1 – Химический состав сплава экспериментальной электрошлаковой плавки, %

Ti	Fe	Al	Ca	Si	п.п.
68.7	19.44	8.3	0,34	3,1	0,12

Таблица 2 – Химический состав шлака экспериментальной электрошлаковой плавки, %

Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	п.п.
35,2	32,1	4,5	5,3	0,094	21,8	1,1

Выводы

1. Преимущества при работе в экстремальных условиях имеют электропроводящие покрытия из КМ содержащих в масс. %: нитрид титана TiN – 65...70 и железо Fe – 30...35. Для их получения используют шихту, содержащую в масс. %: ферротитан 60...70, предварительно азотированный ферротитан 30...40.

2. Ферротитан с содержанием титана 60...70 мас. % применяется для приготовления композиционной лигатуры – борида ферротитана, которая широко применяется для микролегирования стали бором.

3. Анализ полученных результатов показывает, что ЭШ процесс может быть использован для получения обогащенного FeTi с содержанием титана 60...70 мас. % из ильменитового концентрата при выдержке соответствующих технологических и электрических параметров процесса.

Литература:

1. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.sampe.org/>
2. Фролов К.В. Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов. / К.В. Фролов – М.: Знание, 2006.
3. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.ntpf-etalon.ru/>
4. Патент 2375486 РФ МПК7 С22С 35/00 Лигатура для микролегирования стали бором / Шатохин И.М., Манашев И.Р., Зияудинов М.Х. // Заявлено 02.12.08; опубл. 10.12.09, бюл. № 34. – 8 с.
5. Патент RU 2390863 С1, 27.05.2010.
6. Гасик М.И. Теория и технология производства ферросплавов / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.И. Емлин – М.: Металлургия, 1988. – 784 с.
7. Жадкевич М.Л. Применение электрошлаковой плавки для производства ферросплавов из минерального сырья. / М.Л. Жадкевич, Ф.К. Биктагиров, В.А. Валяльщикова, А.П. Игнатов, А.В. Гнатушенко // СЭМ. – 2005. № 1. – С. 12–16.

К.В. БЕРЛАДИР¹, В.А. СВИДЕРСКИЙ¹, проф., д.т.н.,
А.А. ТОМАС², П.В. РУДЕНКО², А.Ф. БУДНИК² к.т.н.

¹Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт",
г. Киев

²Сумский государственный университет, г. Сумы

СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ФТОРОПЛАСТА-4 С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

В статті розглядається вплив різних наповнювачів-модифікаторів на структуру та експлуатаційно-технологічні властивості політетрафторетилену. Введення структурно-активних наповнювачів до складу ПТФЕ супроводжується істотною зміною фізико-механічних властивостей і підвищенням зносостійкості композиційних матеріалів на основі ПТФЕ.

В статье рассматривается влияние различных наполнителей-модификаторов на структуру и эксплуатационно-технологические свойства политетрафторэтилена. Введение структурно-активных наполнителей в состав ПТФЭ сопровождается существенным изменением физико-механических свойств и повышением износостойкости композиционных материалов на основе ПТФЭ.

The influence of different fillers-modifiers on the structure and in-use performance of polytetrafluoroethylene is investigated in this article. The introduction of structural-active fillers in the PTFE compound is accompanied by the substantial change of physical and mechanical properties and increase of the wearability of the composites on the bases of PTFE.

Ключевые слова: наполнители-модификаторы, политетрафторэтилен, износостойкость, эксплуатационно-технологические свойства.

Унікальні властивості фторсодержащих полимеризационных пластмасс выдвинули их в число ведущих полимерных материалов. Производство и потребление фторсодержащих полимеров и изделий на их основе постоянно расширяются в связи с возрастанием потребности в этих материалах различными отраслями промышленности [1].

Широкое применение политетрафторэтилена (ПТФЭ) в машиностроении обусловлено, прежде всего, двумя уникальными свойствами: низким коэффициентом трения и отсутствием налипания других материалов, включая и адгезивы, к поверхности изделий из ПТФЭ. Немаловажное значение имеют для этой области такие свойства ПТФЭ, как высокая теплостойкость, возможность применения при криогенных температурах, химическая стойкость в большинстве агрессивных сред при температурах от -269 до 260°C и долговечность [2]. Вместе с тем, имеются существенные недостатки, касающиеся применения данного фторполимера. Первый связан с его высокой ползучестью (хладотекучестью). Вторым недостатком является низкая износостойкость – несмотря на очень малый коэффициент трения, интенсивность износа оказывается недопустимо высокой. Оба отмеченных фактора приводят к необходимости частого ремонта уплотнительных и направляюще-опорных элементов узлов трения, где применяют этот полимер [3].

Для устранения указанных недостатков в мировой практике был выработан физический способ модифицирования, который основан на создании композиционных материалов путем введения в ПТФЭ мелкодисперсных наполнителей (графита, кокса, оксидов металлов, углеродного волокна, нанодIAMAZOV и др.) [4].

Повышение износостойкости и срока службы металлополимерных узлов трения зависит в первую очередь от триботехнических и физико-механических свойств композиционных материалов на основе ПТФЭ.

Введение структурно-активных наполнителей в состав ПТФЭ улучшает его механические свойства, уменьшает усадку во время формирования композита, снижает стоимость полимерных материалов [5]. Причиной такого значительного влияния являются структурно-фазовые превращения с формированием модифицированных структур, сопровождающихся существенным изменением физико-механических свойств и повышением износостойкости композиционных материалов на основе ПТФЭ [6].

Основная задача структурной модификации политетрафторэтилена наполнителями – улучшение эксплуатационно-технологических свойств полученной полимерной композиции. Подбором соответствующих наполнителей удастся регулировать химическую стойкость, теплостойкость, теплопроводность, плотность и другие характеристики.

Литература

1. Паншин, Ю.А. Фторопласты / Ю.А. Паншин, С.Г. Малкевич, Ц.С. Дунаевская. – Л. : Химия, 1978. – 232 с.
2. Пугачев, А.К. Переработка фторопластов в изделия / А.К. Пугачев, О.А. Росляков. – Л. : Химия, 1987. – 182 с.
3. Адаменко, Н.А. Конструкционные полимерные композиты / Н.А. Адаменко, А.В. Фетисов, Г.В. Агафонова. – Волгоград : Волг, 2010. – 103 с.
4. Машков Ю.К. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена / Ю.К. Машков, З.Н. Овчар, В.И. Суриков, Л.Ф. Калистратова. – М. : Машиностроение, 2005, – 239 с.
5. Шевцов, Г.А. Технология переработки пластических масс / Г.А. Шевцов, Д.У. Алимова, М.Д. Барышникова. – М. : Химия, 1988. – 512 с.
6. Шевченко, В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов / В.Г. Шевченко. – М. : Изд-во МГУ, 2010. – 98 с.

УДК 629.124

Ю.О. МОЖЕЄНКО

Національний Університет кораблебудування, м. Миколаїв

ЗАЛЕЖНІСТЬ КОЕФІЦІЄНТУ ДИНАМІЧНОСТІ ВІД ФОРМИ ТА КУТА АРМУВАННЯ ОРТОТРОПНОЇ ПЛАСТИНИ

Розглядається удар пластини, виготовленої з полімерного композиційного матеріалу, о хвилю. Приведено аналіз величини максимального коефіцієнту динамічності при різних кутах армування пластини.

Рассматривается удар пластины, изготовленной из полимерного композиционного материала, о волну. Приведен анализ максимального коэффициента динамичности при разных углах армирования пластины.

A wave impact of composite plate are considered. The analyses of the maximum dynamic coefficient at different angles of the reinforcement plate is given.

Ключові слова: коефіцієнт динамічності, кути армування пластини, жорсткість ортотропної пластини.

Теперішнім часом в суднобудуванні застосовуються все більше і більше композиційні матеріали. Композиційна пластина, яка розглядається статті, є частиною високошвидкісного судна, яке б'ється о хвилю. При розрахунку динаміки удару пластини важливою складовою є

коефіцієнт динамічності. Розглянемо вплив ортотропії матеріалу пластини на коефіцієнт динамічності.

В якості прикладу візьмемо матеріал пластини – армований склопластик. Вихідні дані: геометричні параметри пластини $h = 5$ мм, $a = 2$ м, $b = 1$ м. Скловолокно: $E_b = 72,4$ ГПа, епоксидна смола $E_m = 3$ ГПа, $\mu_m = 0.3$ [3], коефіцієнт заповнення об'єму волокнами $\chi = 0,45$, кут армування пластини $\varphi = 0 \dots \pi/2$.

$$\text{Визначимо частоту вільних коливань пластини: } \lambda(\varphi) = \sqrt{\frac{c(\varphi)}{M_c}}, \quad (1)$$

$c(\varphi)$ – жорсткість пластини визначається як:

$$c(\varphi) := \frac{b \cdot \beta^3 \cdot \pi^4 \cdot \left[E_x(\varphi) + 2 \cdot \gamma^2 \cdot \left[E_x(\varphi) \cdot \mu_{yx}(\varphi) + 2 \cdot G_{xy}(\varphi) \cdot (1 - \mu_{xy}(\varphi) \cdot \mu_{yx}(\varphi)) \right] + E_y(\varphi) \cdot \gamma^4 \right]}{48 \cdot (1 - \mu_{xy}(\varphi) \cdot \mu_{yx}(\varphi))}, \quad (2)$$

де $E_x(\varphi)$, $E_y(\varphi)$, $G_{xy}(\varphi)$, $\mu_{xy}(\varphi)$, $\mu_{yx}(\varphi)$ – пружні константи композиційних матеріалів, які складаються з шарів.

де M_c – приведена маса пластини з урахуванням приєднаної рідини:

$$M_c = M_{\text{пр}} + M_{\text{пр.ж.}}, \quad (3)$$

де $M_{\text{пр}} = h \rho_{\text{пл}} \frac{ab}{4}$, $M_{\text{пр.ж.}} = X\left(\frac{b}{a}\right) \frac{\gamma_1 a}{\gamma h}$, $X\left(\frac{b}{a}\right) = 0.28$ – для пластини з відношенням сторін $a/b=2$, $X\left(\frac{b}{a}\right) = 0.41$ – для пластини з відношенням сторін $a/b=1$ [5].

Максимальне значення коефіцієнту динамічності визначається за формулою[2]:

$$k(\varphi) = \frac{c_0}{\sqrt{\Theta(\varphi)}} \cdot \sqrt{Y(\varphi) - \Psi(\varphi) + \nu(\varphi)^2}, \quad (4)$$

де $c_0 = \sqrt{1 + \mu^2} \cdot e^{\mu(\pi - \varepsilon)}$, $\mu = \frac{k}{\pi}$, $\Theta = \nu^4 \cdot (\mu^2 + 1) + 2 \cdot \nu^2 \cdot (\mu^2 - 1) + 1$, $\nu = \frac{\pi}{\lambda \cdot T}$, T – тривалість дії навантаження хвилі.

$$\Theta(\varphi) = \nu(\varphi)^4 \cdot (\mu^2 + 1) + 2 \cdot \nu(\varphi)^2 \cdot (\mu^2 - 1) + 1$$

$$Y(\varphi) = e^{-2 \cdot \mu \cdot \pi} \cdot \left[\sin(\varepsilon_1(\varphi))^2 + \nu(\varphi)^2 (1 + \mu^2) \cdot \sin(\varepsilon + \varepsilon_1(\varphi))^2 \right],$$

$$\Psi(\varphi) = 2 \cdot \nu(\varphi) \cdot e^{-\mu \pi} \cdot \left[\sin(\varepsilon_1(\varphi)) \cdot \left(\sin\left(\frac{\pi}{\nu(\varphi)} + \varepsilon_2(\varphi)\right) \right) + \nu(\varphi) \cdot \sqrt{1 + \mu^2} \cdot \sin(\varepsilon + \varepsilon_1(\varphi)) \times \right. \\ \left. \times \cos\left(\frac{\pi}{\nu(\varphi)} + \varepsilon_2(\varphi)\right) \right]$$

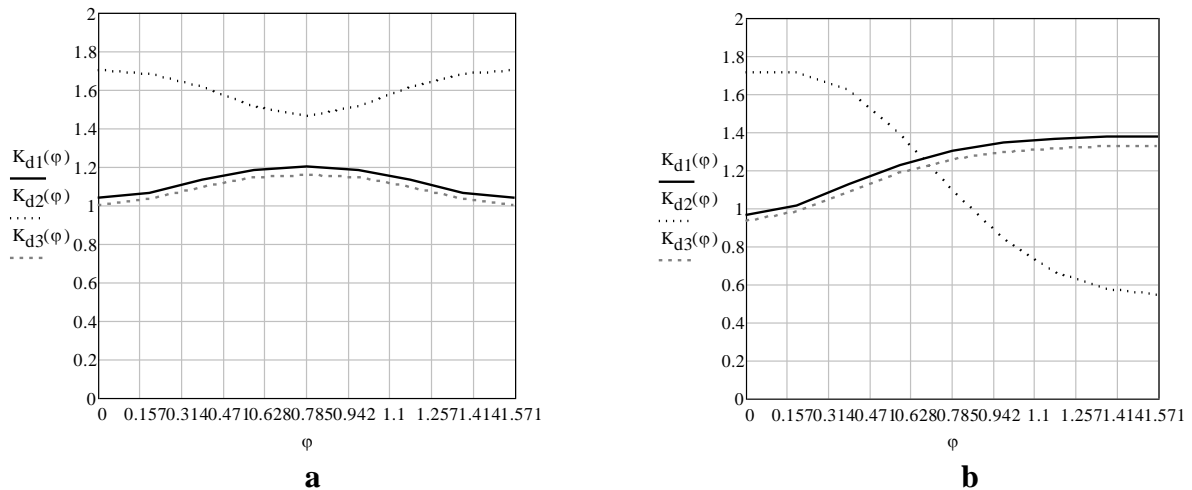


Рис. 1. Залежність коефіцієнту динамічності від кута армування пластини:
a – з відношенням сторін $a/b=2$, **b** – $a/b=1$

З отриманих результатів видно, що максимальний коефіцієнт динамічності для пластини з співвідношенням сторін $a/b=2$ (Рис. 1, а) отримано при дії на пластину сили, яка змінюється по одній напівхвилі синусоїди ($\kappa=0$) при куті армування пластини $\varphi=0^0$. При $\kappa=\pm 10$ величина коефіцієнту динамічності плавно зростає до свого максимуму при куті армування пластини $\varphi=\pi/2$.

Для квадратної пластини (Рис. 1, б) при $\kappa=0$ величина коефіцієнту динамічності досягає свого максимуму при кутах армування пластини $\varphi=0$ і $\pi/2$.

Література:

1. Карпов Я.С. Проектирование деталей и агрегатов из композитов: учебник / Я.С. Карпов. – Х.: Нац. аэрокосм. ун-т «Харьк. авиац. ин-т», 2010, – 768 с.
2. Ивчик В.К. Динамический расчет судовых конструкций на действие нагрузок, возникающих при ударах о волны НТО «Прочность скоростных судов с новыми режимами движения». / В.К. Ивчик – Л., 1965 – С. 34 – 43.
3. Геллера А.Б. Справочник по композиционным материалам: в 2-х кн. Кн. 1 / под ред. Дж. Любина; пер. с англ. А.Б. Геллера, М.М. Гельмонта; под ред. Б.Э. Геллера. – М.: Машиностроение, 1988. – 448 с
4. Соломенко Н.С. Прочность и устойчивость пластин и оболочек судового корпуса. / Н.С. Соломенко – Л.: Судостроение, 1967.
5. Шиманский Ю.А. Динамический расчет судовых конструкций. / Ю.А. Шиманский – Л.: Государственное союзное издательство судостроительной промышленности, 1963 – 444 с.

Skripinets A.V., Barabash E.S., Saenko N.V., Ph.D., Blokha N.N.
Kharkiv National University of Civil Engineering and Architecture, Kharkiv

INFLUENCE OF THE OF FILLERS ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE VIBRATION ABSORBING COMPOSITIONS

Concerning the influence of the degree of filling of highly dispersed mineral fillers with different chemicals nature of the surface on the rheological properties of vibration absorbing compositions based on epoxy and oligester cyclo-cab oligomers.

Рассмотрено влияние степени наполнения высокодисперсных минеральных наполнителей, отличающихся химической природой поверхности на реологические свойства вибропоглощающих композиций на основе эпоксидного и олигоэфирциклокабонатного олигомеров.

Розглянуто вплив ступеня наповнення високодисперсних мінеральних наповнювачів, що відрізняються хімічною природою поверхні на реологічні властивості вібропоглинаючих композицій на основі епоксидного і олигоэфірциклокабонатного олігомерів.

Keywords: epoxy, oligester cyclo-cab oligomers, fine-grained mineral fillers, structural and rheological properties.

Rheological characteristics are important in the development of polymer mastic coatings used to reduce the noise and vibration of building structures. The study of the rheological properties of filled oligomer-oligomer composition is interesting for both scientific and practical purposes because the filling affects the nature of structure, and predetermines the technology of coating, respectively.

To obtain the necessary technological, physical and mechanical properties and special epoxy, urethane, and other polymers are introduced in various fumed silica and carbon black.

On the surface of black carbon in general, including that which contains a small amount of oxygen-containing functional groups, the surface is hydrophobic. The chemical nature of the silica is characterized by a large number of polar silanol groups, and therefore it is characterized as hydrophilic. The surface of precipitated silicas is more saturated with silanol groups than pyrogenic silicas.

Therefore it was interesting to evaluate the effect of the fillers' filling degree, with different surfaces on the rheological properties of oligomer-oligomer compositions.

This research studied a composition of epoxy oligomer ED-20 (epoxy groups content – 21,8%) and cyclo-cab oligomers based on propylene oxide (cyclo-cab groups content – 27,1% and epoxy groups content - 2,17%) in a ratio of 20:80 wt.%. As fillers used were fumed silica (Aerosil) A-175 and precipitated silica (white soot) BS-50, that represented the dispersed phase with a hydrophilic surface. Fillers with the hydrophobic surface were surface-modified Aerosil AM-1-300 and carbon PM-234.

Dynamic viscosity of both original oligomers and filled compositions were determined on the Heplers reoviskozimetr. Meterages were carried out in the 293-313 K temperature range.

The dispersion of the different fillers was evaluated based on whether the oligomer layers between the particles of the dispersed phase had an approximately equal thickness, which was estimated, as follows:

$$\delta = \frac{2m_1}{m_2 \cdot S \cdot \rho}, \quad (1)$$

where m_1 and m_2 are mass content of the oligomer and filler composition, respectively; ρ - density of the oligomer, S - surface area of the filler.

The temperature dependence of the viscosity was measured with a constant shear stress in the steady Newtonian flow. Data obtained by Arrhenius-Eyring-Frenkel [1] identified the values of the effective activation energy of filled compositions' viscous flow:

Values of the effective activation energy (E_a) of viscous flow for filled compositions were identified by the following Arrhenius-Eyring-Frenkel equation:

$$\eta = B \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2)$$

where B - is an empirical parameter with the dimension of the constant viscosity, R - gas constant, T - the absolute temperature.

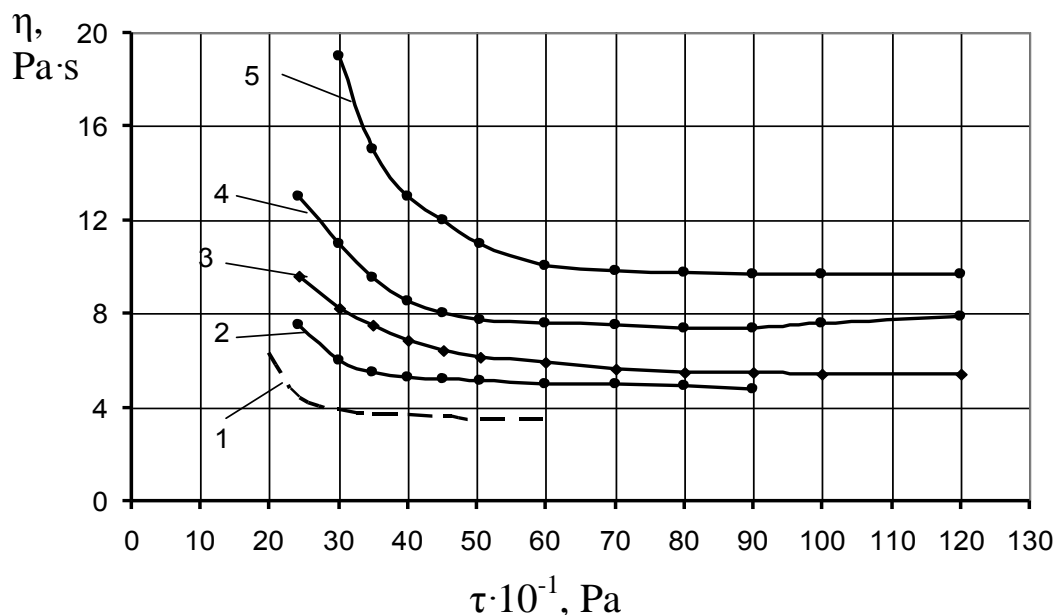


Figure 1 – The effective viscosity dependence of the shear stress for the unfilled composition (1), and compositions containing the PM-234 (2), AM-1-300 (3), A-175 (4), BS-50 (5) with a thickness of dispersion medium layer $\delta = 0,18-0,2$ mcm.

Unfilled systems based on epoxy resin and cyclo-cab oligomers is a semistructured pseudoplastic fluid. The injection of fine-grade fillers in the original composition allows forregulating the structure and the effective viscosity of the filled compositions with in a wide range.

The use of hydrophobized Aerosil AM-1-300 can improve the fillers' distribution and reduce the viscosity of the composition, compared with the A-175. It is shown that compositions' level of structuring in the presence of white soot increases 1.35 times while the Newtonian viscosity increased 2.5 times.

It was determined that among the studied composition of the systems, black carbon-filled PM-234 has a low level of structuring, the lowest values of Newtonian viscosity (3.6 - 5.0 Pa·s) and the effective activation energy of viscous flow (16.3-21 kJ / mol).

It was found that the best combination of structural and rheological properties of the composition is characterized by the presence of fillers with a water-repellant surface, allowing an increase in their level of structuring with a small increase of the effective viscosity.

Literature:

1. Vinogradov G.V. Rheology of polymers / G.V. Vinogradov, A.Y. Malkin. – M.: Chemistry, 1977. – 438 p.

Г.В. ГЕРАСИМОВ, с.н.с., В.В. ГОНЧАРЕНКО, доц., А.В. КУЛИНИЧ, доц.,
В.М. ВИТВИЦКИЙ, Н.С. МАЛАЩУК
Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический
институт", г. Киев

О ПРОМЫШЛЕННОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СТАНДАРТНОЙ МАГНИТНОЙ ЛЕНТЫ

У статті пропонується замінити фінішну обробку в технології машинобудування, здійснювану твердими брусками, композиційною тонкою стрічкою.

В статье предлагается заменить финишную обработку в технологии машиностроения, осуществляемую твердыми брусками, композиционной тонкой лентой.

In the article it is offered to replace finish treatment in engineering technology, which is carried out by solid bars, on composition thin tape.

Ключевые слова - металлополимерная лента, информационные носители, материалы, абразивность, зеркало износа

Лентой называется длинная узкая полоса из какого-либо приемливого материала. В технике широкое распространение получила ленточная деталь в виде инструмента, гибкой связи, информационного накопителя, конвейерного полотна и многого другого. Например, абразивная лента является гибким абразивным инструментом, представляющим собой специально подготовленную тканевую или бумажную основу с нанесенным и закрепленным на ней, при помощи клеящих веществ, абразивным слоем. Абразивная лента предназначена для машинного шлифования всевозможных материалов. В условиях современного машиностроения процесс ленточного шлифования приобретает особое значение еще и потому, что заменяет ручные слесарные работы. Абразивная лента располагается на упругом основании – контактном ролике, благодаря чему увеличивается поверхность контакта между ней и обрабатываемой поверхностью. Абразивные ленты изготавливают шириной от 6,3 мм до 2,2 м и длиной от 280 мм до 15,2 м. Основой ленты обычно являются определенные сорта бумаги и ткани. Абразивом является электрокорунд, монокорунд, карбид кремния, алмаз. К недостаткам ленточного шлифования относятся: удлинение ленты, трудность получения высокой точности формы и размеров, необеспечиваемость тонкого шлифования, невозможность финишной обработки [1].

Мы считаем, что такой возможностью может обладать магнитная лента (МЛ). Известен период широкого применения магнитной ленты в акустике и видеотехнике, в течении 60 – 90 г.г. МЛ-ой является гибкое композиционное тело, состоящее из металлического порошка ($\gamma - Fe_2O_3$, $Co \cdot Fe_2O_3$, GrO_2 и др.) и полимера (зачастую - полиэтилентерефталата), применяемых в звукозаписи (тип А), видеозаписи (- Т), вычислительной технике (- В), точной магнитной записи (- И). Поперечное сечение, например, ленты (А) составляет $6,25 \text{ мм} \times 30^{\pm 20} \text{ мкм}$ [2]. На одном, только, Шосткинском комбинате в 1974 году было выпущено 4 600 000 погонных метров МЛ, что почти в 80 раз больше окружности Земли!.. После замены МЛ-ы гибкими и жесткими дисками, а после - USB-флеш-накопителями, они остались невостребованными. Наши исследования фрикционных свойств, проведенные в 60 – 70 г.г, показали их высокую абразивность – $\approx 0,06 \frac{\text{мкм}}{\text{м}}$ [3].

На рис. 1. представлена реальная магнитная головка (МГ) – электромагнитное устройство, состоящее из корпуса прямоугольной формы и сердечников с коммутацией, размером $12,5 \times 12 \times 21 \text{ мм}$ и углом обхвата $\alpha = 143^\circ$.

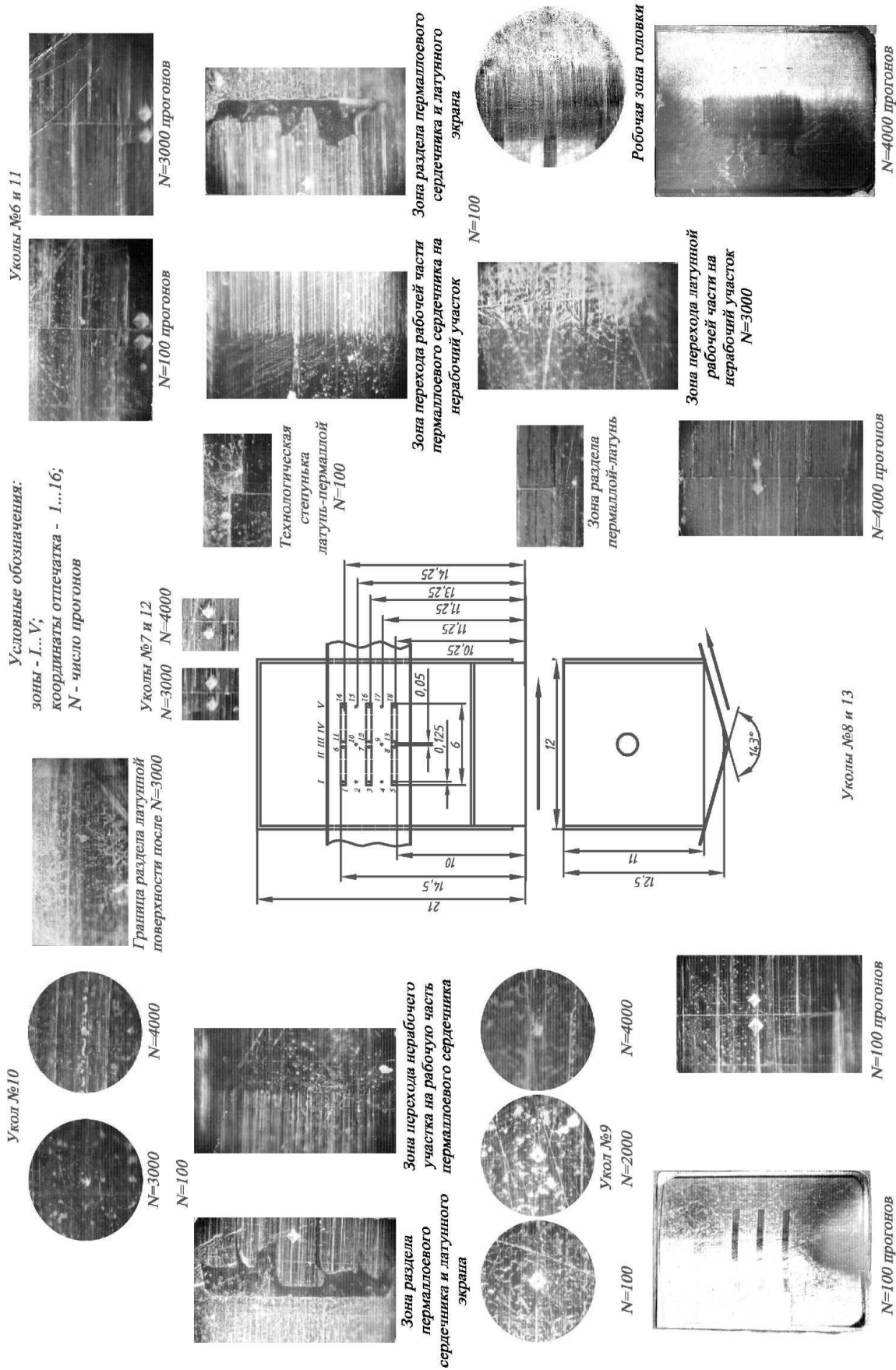


Рис. 1. ГМ-2 с нанесенной сеткой искусственных баз и микрофотографиями фрагментов, изношенных МЛ

Зачастую, корпус выполняется из латуни, а сердечники – из пермаллоя (никелемолебденового сплава с железом – $\approx 80\%$, 40% , 16%) [4]. Чертеж МГ выполнен в масштабе $\approx 2,5:1$ с сетчатым полем уколов на приборе ПМТ-3, определяющим износ рабочего зеркала головки, с более чем двадцатью микрофотографиями картин износа путем замера высоты отпечатков пирамиды, согласно апробированного метода искусственных баз (Хрущова М.М. – Берковича Е.С.). Уколы на МГ имели определенные координаты, расположенные в пяти вертикальных зонах и пяти горизонтальных уровнях, охватываемых МЛ. Соответственно видна изнашиваемость корпуса и сердечников. Отметим, что МГ изнашивалось полутораметровым кольцом МЛ, с учетом чисел его прогонов. Прогоном называется длина кольца МЛ, соответствующая одному его обороту. Фотографии иллюстрируют более изношенную правую часть головки, как кинематически более нагруженную, чем левую. Отметим № наших авторских свидетельств МГ с автоматизированным контролем их износа (712831, 1979 г.; 836668, 1981 г.; 77875, 2013 г.). Абразивность магнитных лент не является константой. Она существенно зависит от натяжения и числа прогонов. С возрастанием натяжения абразивность магнитных лент увеличивается, причем эта зависимость имеет линейный характер. С увеличением числа прогонов абразивность лент снижается и особенно интенсивно в начальный период. После 180...200 прогонов абразивность лент изменяется менее значительно.

Изложенное выше позволяет рекомендовать МЛ для применения в качестве абразивного инструмента в технологии машиностроения, для суперфинишных операций, уменьшающих шероховатость поверхностей, остающуюся от предыдущих обработок до среднеарифметического отклонения профиля Ra – равного 0,08; 0,05; 0,04; 0,025 мкм.

Как нам кажется, стоит шире применять МЛ для финишной обработки, чем используемые бруски из кварца, алмазов, электрокорунда, карбида кремния, окислов хрома и алюминия, имеющих скорость обработки на много меньше.

Литература:

1. Лурье Г.Б. Шлифование абразивными лентами. / Г.Б. Лурье – М., “Высшая школа”, 1980 – 46 с.
2. Василевский Ю.А. Носители магнитной записи. / Ю.А. Василевский – М., “Искусство”, 1989 – 288 с.
3. Ефимов Е.Г. Магнитные головки. Издание второе, переработанное и дополненное. / Е.Г. Ефимов – М., “Энергия”, 1976 – 102 с.
4. Тривайло М.С. Некоторые результаты исследования абразивности магнитных лент. / М.С. Тривайло, Г.В. Герасимов, И.Э. Ильюшек // Вопросы радиоэлектроники. Научно-технический сборник. Серия общетехническая (ОТ). Вып. 9, 1971 – С 98 – 104.
5. Дальского А.М. Технология конструкционных материалов. / Под редакцией А.М. Дальского. Учебник для вузов. Второе издание. М., “Машиностроение”, 1985 – 448 с.

¹І.А. БУРТНА, к.т.н., О.О. ГАЧЕЧЛАДЗЕ, к.фіз.мат.н., ¹М.М. МУРАШКО
¹Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут",
²"Valentis int.ltd", м.Київ

ПЕРСПЕКТИВА ОЧИЩЕННЯ БІОГАЗУ ЗА ДОПОМОГОЮ ПЕРВАПОРАЦІЙНИХ ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАН

Застосування біогазу як альтернативного енергоносія потребує поглибленого його очищення. Сьогодні відомі та використовуються різні способи очищення, а саме криогенна дистиляція, хемосорбція, абсорбція тощо. Разом з тим найбільш перспективним напрямком очищення є використання мембранних технологій, зокрема первапорації. В літературі наведені дані щодо виділення CO₂ з природного газу на полімерних мембранах.

Применение биогаза как альтернативного энергоносителя требует более тщательной его очистки. Сегодня известны и используются различные способы очистки, а именно криогенная дистилляция, хемосорбция, абсорбция и т.д.. Вместе с тем наиболее перспективным направлением очистки является использование мембранных технологий, в частности первапорации. В литературе приведены данные о выделении CO₂ из природного газа на полимерных мембранах.

The use of biogas as an alternative energy source requires a more deep cleaning. The various purification methods, namely, cryogenic distillation, chemisorption, absorption, etc., presently has been known. However, the most promising direction of treatment are the using of membrane technology, frequently the pervaporation. The data about allocation of CO₂ from natural gas by polymeric membranes has been given in some reports.

Ключові слова: полімерна мембрана, первапорація, очищення біогазу.

Мембрани є своєрідними "фільтрами", одною з основних відмінностей мембран від інших фільтруючих матеріалів є те, що в залежності від структури і складу матриці мембрани вона може "відрізнати" в суміші, що подається на мембрану молекули різних речовин, частину з них пропускати через себе, частину розчиняти в собі й у такий спосіб затримувати, а інші узагалі "відбивати".

Особливо широке застосування для поділу газів знайшли полімерні мембрани з різних мономерів, різної морфології і геометрії.

Розчинність газу у полімерах, в основному, збільшується з конденсуванням, що характеризується критичною температурою T_{ск}, температурою кипіння T_б і силовими постійними Ленарда-Джонса ϵ/k при відсутності специфічних взаємодій з газом та розчинником. Відомо, що в ряді вуглеводнів послідовно зі збільшенням конденсування спостерігається збільшення розміру молекул [1].

На рис. 1 представлені порівняння ефективності поділу CO₂/CH₄ для різних полімерів, базовані на експериментальних дослідженнях проникності чистих газів. Тестувалися полімери: AD80 при 35°C і 4,4 атм і три полімери на базі вуглеводнів з гарними властивостями виділення вуглекислого газу із природного.

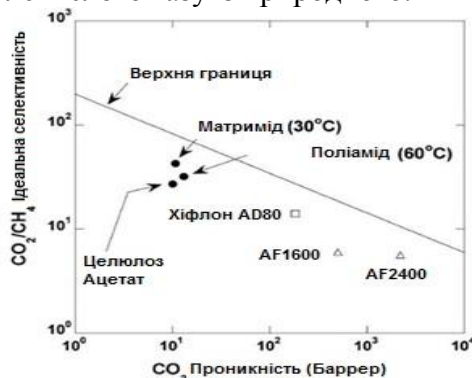


Рис. 1. Порівняння ефективності поділу CO₂/CH₄, яке базується на проникності чистих газів у хіфлоні AD80, в вуглеводневих полімерах (•) і фторполімерах з високим вільним об'ємом при 35°C

На цьому малюнку також показана ефективність сепарації для двох фторполімерів AF2400 і AF1600 з високим вмістом вільних об'ємів. Верхня гранична лінія позначає граничні і кращі показники полімерів, розраховані для даної сепарації. Проникність по CO_2 у AD80 на порядок більше, ніж в вуглеводневих полімерів, однак селективність CO_2/CH_4 у 2...3-рази менша [2].

На рис. 2 показана залежність дифузійної селективності або здатності "відсіювання за розмірами" від критичного об'єму для хіфлону AD80, для типового каучукоподібного (PDMS) і склоподібного (полісульфону) полімерів.

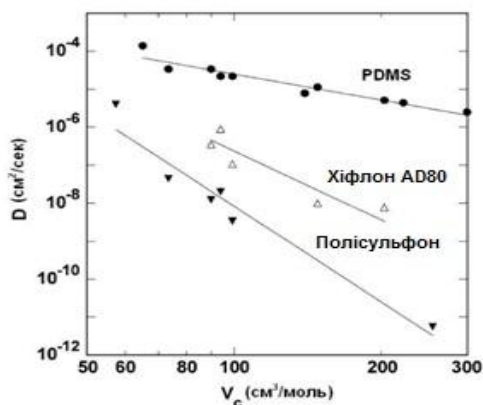


Рис. 2. Порівняння змін коефіцієнтів дифузії при нескінченному розчиненні зі зміною критичного об'єму в AD80 до таких у типових каучукоподібних (PDMS) і склоподібних (полісульфон) мембранах

У полісульфоні спостерігається більше зменшення коефіцієнта дифузії зі збільшенням розмірів молекул пенетрантів, чим у PDMS полімері: для полісульфону $\eta \approx 8,4$ проти η (PDMS) $\approx 2,3$. Таким чином, склоподібні полімери можуть розділяти молекули за розмірами краще. Для AD80 $\eta \approx 6$, що трохи нижче, ніж для ароматичних склоподібних полімерів.

Таким чином, високопродуктивні полімери для успішного поділу газових сумішей за розмірами молекул пенетрантів у більшості мають ароматичний характер, однак, як уже відзначалося вище, можна успішно використовувати також фторовані полімери [2].

З аналізу представлених результатів випливає, що зі збільшенням об'єму групи-заступника як у бічному, так і в основному ланцюзі спостерігається збільшення твердості полімерів і ущільнення їх структури. Це виражається в підвищенні температур скловання полімерів і збільшенні їх щільності. При чому, уведення бічних груп-заступників набагато більш ефективно впливає на зміну цих параметрів, чим уведення груп-заступників в основний ланцюг полімеру. Зміна гнучкості полімерного ланцюга також істотно позначається на проникності. У цьому зв'язку цікаве порівняння полімерів будови $[-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}_2-]$ та $[-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_8-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]$. Відносно низька проникність першого з цих полімерів пояснюється відсутністю в основному ланцюзі гнучких силосанових $-\text{Si}-\text{O}-$ зв'язків. Наявність тільки одного силосанового зв'язку на вісьмох повторюваних $-\text{CH}_2-$ груп у другому полімері істотно збільшує гнучкість ланцюгів і приводить до більш ніж двохразового збільшення проникності в порівнянні з першим полімером [3].

Ряд полімерів, наприклад, полімери з $R_1 = -\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CF}_3$; $R_2 = -m(p)\text{C}_6\text{H}_4-$ виявляють більш високу проникність до CO_2 , чим до інших газів. Це пояснюється здатністю квадруполя CO_2 до специфічних взаємодій з полярними групами і з ароматичними ядрами. Так, у випадку з полімерами, що мають бічні $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ групи, висока розчинність CO_2 забезпечується за рахунок диполь-дипольної взаємодії молекул CO_2 з електронегативним атомом фтору.

Зміна структури кремнійорганічного полімеру набагато сильніше позначається на зміні дифузійної, чим сорбційної складової проникності. Так, наприклад, підвищення температури скловання T_g з -123°C у полідиметилсилоксані до -28°C у поліметилфенілсилоксані приводить до зменшення коефіцієнта дифузії D пропану з $10,1 \cdot 10^{-6}$ до $0,29 \cdot 10^{-6}$ cm^2/c , відповідно, тобто більш, ніж у 30 разів, а коефіцієнт сорбції S пропану при цьому змінюється з $8,49 \cdot 10^{-2}$ до $4,87 \cdot 10^{-2}$ $\text{cm}^3/\text{cm}^3 \text{ cm Hg}$, відповідно, тобто менш, ніж у 2 рази.

У селективності поділу вуглеводневих пар превалює сорбційна складова, а сорбція вуглеводневих пар високоеластичними полімерами визначається здатністю конденсувати пари. Наприклад, в кремнійорганічних полімерах величина сорбційної селективності пропан/метан складає $a^s=10,5-16,2$, у той час як дифузійна селективність відповідає лише $a^d=0,16-0,41$.

Отже, при оцінюванні перспектив використання полімерних мембранних матеріалів для розділення газових сумішей, необхідно враховувати співвідношення сорбційної і дифузійної селективності.

Алифатичні й ароматичні вуглеводні, представлені в малих кількостях, як у природному, так і в біогазах мають високу розчинність у полімерних мембранах на базі вуглеводнів і тим самим можуть викликати ефект пластифікації мембран, зменшуючи дифузійну селективність.

У проникності високоеластичних полімерів (кремнійорганічних) превалює сорбційна селективність, тоді як у проникності склоподібних полімерів превалює дифузійна селективність.

Вуглеводні, наприклад метан, етан, пропан значно менш розчиняються у фтористих полімерах і тим самим такі мембрани показують тенденцію до зниження пластифікації у відмінності від полімерів на базі вуглеводнів.

Пластифікація викликає ефект "набрякання" і збільшує проникність у склоподібних полімерах.

Полімерні мембрани є аморфними матеріалами із широко розосередженими мікропорами (вільний об'єм). Такі полімери не ефективно блокують великі молекули. Більш компактні упакування збільшують селективність по розмірам молекул, однак зменшують потік через мембрану. У випадку "невеликих" молекул у високоеластичних полімерах явища дифузії можна описати законами Фіка.

Після проведення аналізу виявлено, що полімерні мембрани можна використовувати для очищення біогазу. Але для поділу багатокомпонентних газових сумішей необхідно модифікувати високоеластичні мембрани на базі кремнійорганічних з'єднань шляхом введення в них різних сополімерів, а також видозмінити геометричну і морфологічну структуру мембран.

Явища проходження багатокомпонентних газових сумішей через полімерну мембрану описуються відомими теоріями поведінки газів у твердих і рідких речовинах тому всі залежності носять емпіричний характер.

Література:

1. Семенова С.И. Мембранные методы разделения и выделения углеводородов: II Выделение и разделение углеводородов с использованием мембран на основе стеклообразных и высокоэластичных полимеров / С.И. Семенова // Серия: Критические технологии. Мембраны, 2001 – № 13 – С.37 – 51.
2. Rajeev S. Prabhakar Gas and Vapor Sorption and Permeation. / S. Rajeev Prabhakar, D. Benny Freeman, Ian Roman // Macromolecules, 2004 – 37.7688 – 7697.
3. Stem S.A. Polymers for gas separation: the next decade / S.A. Stem // J. Membr. Sci. 1994 – V. – 94, P. 1 – 65.

О.В. ГОЛОВКО, А.П. ПІДНЕБЕСНИЙ, к.е.н.,
Л.О. ЯКОВЕНКО, О.О. КОЗЛОВСЬКА

Державне підприємство «Науково-дослідний інститут «Еластик», м. Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСНОВНИХ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ПАРАМЕТРІВ ВИРОБІВ, ЯКІ ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ У ВНУТРІШНЬОМУ СЕРЕДОВИЩІ ОРГАНІЗМУ ЛЮДИНИ

Визначено матеріал, який може бути використаний для виготовлення виробу, що експлуатується у порожнинах організму людини з зовнішнім контролем через опромінення і одержання невидимого назовні зображення на моніторі.

Определен материал, который может быть использован для изготовления изделия, эксплуатируемого в полостях организма человека с внешним контролем посредством излучения и получения невидимого извне изображения на мониторе.

The materials, which can be used for creating products, which use in cavities in the human body controlled outside with help of emitting was defined. Such technology creates the image on screen, which is invisible from outside.

Ключові слова: експлуатаційні параметри, внутрішнє середовище організму людини, опромінення.

Ендоскопічна хірургія в Україні сьогодні є одним з тих напрямків медицини, які найбільш всього потребують динамічного розвитку. Прилади для ендохірургії є імпорними, і одноразові складові до них є певним дефіцитом. Одним з них є контейнер для евакуації з порожнини хворого ампутованих під час операції тканин.

При розробленні конструкції вітчизняних контейнерів, зокрема, при виборі матеріалу для їх виготовлення, досліджувались основні вимоги до виробів, які використовуються у внутрішньому середовищі організму людини під час лапароскопічного хірургічного втручання.

Підвищення якості ендохірургічних втручань пов'язане з розробками в двох напрямках - з удосконаленням інструментів та покращенням передавання зображення. Щоб одержати зображення внутрішнього органу на моніторі лапароскопу, промінь випромінювання повинен пройти через тканини та рідину (ексудат), які мають кожний шар свою оптичну щільність, відбитися на від потрібного органу і, повернувшись назад, утворити на моніторі конфігурацію, ідентичну оригіналу; спотворення при цьому повинне бути мінімальним і фіксованим. При введенні в черевну порожнину евакуатора ампутованої тканини останній потрапляє в траєкторію променя випромінювання і, щоб не спотворювати уже зафіксоване зображення внутрішнього органу на екрані монітора, евакуатор повинен бути виготовленим з матеріалу, який має оптичну щільність однакову з тканинами, через яку проходить промінь; конкретніше, однаковий з ним показник поглинання для фіксованої довжини хвилі λ . Для серійних лапароскопів визначена довжина хвилі $\lambda = 0,55$ мкм.

Отже, основним експлуатаційним параметром евакуатора лапароскопу є оптична щільність матеріалу, з якого він виготовлений, а також коефіцієнт поглинання. Забезпечити стабільний показник оптичної щільності можна, підбравши матеріал, товщину матеріалу та метод перед стерилізаційної обробки поверхні виробу. Для вибору оптимального значення оптичної густини матеріалу для виготовлення евакуатора зразки плівок занурювали в модельне середовище і вимірювали оптичну густину системи плівка – модельне середовище та оптичну густину модельного середовища. Для досліджень використовували фотоелектричний концентраційний колориметр КФК-2.

В якості досліджуваного матеріалу використовувались зразки плівки з поліетилену високого тиску товщиною 30 мкм, латексної плівки товщиною 0,2 мм (а), латексної плівки товщиною 0,4 мм (б), латексної плівки товщиною 0,4 мм, поверхня якої оброблена хлоруванням (в), та латексної плівки товщиною 0,5 мм, поверхня якої оброблена антиадгезивом (г).

Результати вимірювань наведені у таблиці.

№ п/п	Досліджувана система	$\tau, \%$	Д	$D-D_0/D_0, \%$
1	Модельне середовище	66,2	0,42	-
2	Модельне середовище + плівка з ПЕ	58,4	0,41	35,7
3	Модельне середовище + латексна плівка а)	65,3	0,41	2,4
4	Модельне середовище + латексна плівка б)	52,1	0,53	26,2
5	Модельне середовище + латексна плівка в)	45,2	0,73	73,5
6	Модельне середовище + латексна плівка г)	58,2	0,57	35

Примітка. При вимірюванні коефіцієнту пропускання τ використовувались світлофільтри з $\lambda = 490$ та $\lambda = 540$ нм.

Величина $D-D_0/D_0$ характеризує зміну оптичної густини середовища, в якому знаходиться плівка з якого-небудь матеріалу, значить, і ступінь спотворення зображення на екрані монітору. Отже, мінімальне спотворення очікується при використанні в якості матеріалу латексної плівки а). Враховуючи те, що під час лапароскопічного втручання у черевній порожнині має місце підтримуючий тиск вуглекислого газу, який коливається від 1 до 30 мм рт.ст. зі швидкістю його додавання від 1 до 20 л/хв., діапазон варіювання значення оптичної щільності середовища можна встановити від 3 до 5 %. Товщина плівки також впливає на показник оптичної щільності, тому бажано для досягнення необхідного результату використовувати плівку товщиною $(0,2^{+0,1})$ мм.

Таким чином, основним експлуатаційним параметром виробів, які використовуються у внутрішньому середовищі організму людини з зовнішнім контролем через опромінення і одержання невидимого зовні зображення на моніторі, є стабільність оптичної щільності системи «виріб – середовище» з варіюванням $\pm (3...5) \%$ у конкретному спектрі поглинання та пропускання; латексні плівки товщиною 0,2 мм, витримані у дистильованій воді протягом 24 годин при температурі $(36 \pm 2) ^\circ\text{C}$, з подальшою обробкою поверхні водною емульсією ПМС-400, не викликають зміни оптичної щільності системи «плівка-модельне середовище» у порівнянні з системою «модельне середовище» і можуть слугувати матеріалом для виготовлення контейнерів для евакуації ампутованих тканин з черевної порожнини при лапароскопічних втручаннях.

А.А. ГРУБСЬКИЙ, І.М. КИМАК, Ю.В. ГУСАРЬ, В.І. МЕДВЕДЕВА,
А.П. ПІДНЕБЕСНИЙ, к.е.н.
Державне підприємство «Науково-дослідний інститут «Еластик», м. Київ

КОНТРОЛЬ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛАСТОМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДАМИ РУЙНАЦІЇ

Відпрацьована технологія створення гумових композиційних матеріалів та дослідних зразків з них з гомогенним розподілом властивостей умовної міцності та відносного подовження при розриві. Розроблено автоматизовані алгоритми обробки отриманих даних і аналізу дисперсій на викиди та квазивикиди.

Отработана технология создания резиновых композиционных материалов и испытательных образцов из них с гомогенным распределением показателей условной прочности и относительного удлинения при разрыве. Разработаны автоматизированные алгоритмы обработки полученных данных и анализа дисперсий на выбросы и квазивыбросы.

The technology of creation polymeric compositional materials (rubbers) and test samples with homogeneous distribution of relative set and relative elongation indexes were worked on. Automatic algorithmes of processing data and analysis of dispersions for emissions were created.

Ключові слова: контроль якості, гума, умовна міцність, відносне подовження при розриві.

Дослідження контролю показників якості полімерних композиційних еластомерних матеріалів базується на особливостях руйнівного контролю, тобто неможливості підтвердити чи спростувати будь-який вимір повторним, адже зразок руйнується.

Оскільки кожен матеріал може бути перевірений за великою кількістю показників, а також виходячи із особливих методів контролю цільовим результатом буде матеріал, в якому гомогенно розподіляється хоча б один з показників якості, тобто, в кожній елементарній частині об'єму матеріалу значення показника якості буде сталим, і даний розподіл встановлено і доведено.

Для можливості створення гомогенних зразків полімерних композиційних еластомерних матеріалів (далі по тексту гум) необхідною умовою є стабільність усіх технологічних ланок, що мають місце в процесі виготовлення гуми.

Відправною точкою є стабільність вихідної сировини. Бажано щоб сировина постачалась одним постачальником, супроводжувалась реальними паспортами якості, що відображають будь-які зміни від партії до партії однотипної сировини. Умови зберігання сировини мають відповідати заявленим у паспорті чи будь-якій іншій супровідній документації, інших НД на сировину не залежно від пори року, зовнішніх атмосферних впливів та ін.

Технологія виготовлення гуми, що визнана придатною для створення гомогенних матеріалів, має відтворюватись кожен раз у повному об'ємі, якщо метою є створення гомогенного матеріалу чи зразків з нього. Подальші процеси, такі як пресування, шприцювання, режим вулканізації – також мають відтворюватись повністю.

Дослідження, обробка даних та статистичний аналіз здійснювались відповідно до вимог, що висуваються документами, які регламентують методики та способи опрацювання даних [1-3].

При дослідженні гомогенності випробувальних зразків та при аналізі отриманих даних було враховано декілька основних складних моментів:

- еластичність;
- багатокомпонентність матеріалу;
- руйнівний контроль;

- відсутність математичного апарату;
- широкий діапазон варіації.

Практично, встановлення гомогенності випробувальних зразків здійснювалось шляхом послідовного випробування за показниками всіх проб з зразків гумової суміші, які були спеціально виготовлені згідно спеціальної методики.

Випробування проводились за показниками, що вказані в таблиці.

Таблиця – Перелік методів випробувань показників гум

№ пор.	Найменування методу випробування (показник якості)	НД на метод	Зразок, розміри мм
1	Умовна міцність	ГОСТ 270-75	Пластина гумова 2x137x176
2	Відносне подовження		

Основною метою дослідження гомогенності є:

- встановлення атестованого (первинного атестованого) значення показників якості за конкретною методикою виконання вимірів;
- аналіз генеральної дисперсії значень та встановлення допустимих границь відхилень, відповідно до нормативних документів, встановлення емпіричних особливостей (якщо вони мають місце);
- дослідження тенденцій зміни гомогенності властивостей матеріалів та зразків з плином часу.

В ході експерименту було досліджено вплив стабільності процесу виготовлення випробувальних зразків на стабільність та гомогенність показників якості зразків.

Дослідження закону розподілу результатів показало, що при порівнянні якісних характеристик різних зразків, що неможливо поєднувати отримані від різних зразків результати (рис. 1, 2) в генеральну дисперсію. Оскільки таке поєднання призводить до спотворення статистичної картини через нераціональні інтервали значень характеристик. При оперуванні з середніми значеннями є змога більш жорстко відкинути сумнівні результати. Тому статистична картина набуває іншого вигляду (рис. 3, 4).

Як видно у другому випадку (рис. 3, 4), хоча аналіз проведено для меншої кількості вхідних даних, їх розподіл дає більш адекватне описання параметрів зразків, що досліджувались. Для більшої певності у вірному виборі інтервалів побудови та достовірності включених у розрахунок результатів створено автоматичний алгоритм розрахунку. Даний алгоритм перевіряє отримані результати за робастними та не робастними методами опрацювання даних, з урахуванням окремих статистичних особливостей для малих вибірок (зокрема статистична модель Госсета, поправка Басселя).

З урахуванням вищезазначених особливостей, отриманий розподіл, на відміну від первинного, описується більш адекватними математичними рівняннями. Окрім того загальний вигляд наближується до нормального розподілу, що в загальному вигляді може бути описане рівнянням:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} G_{X_{\sigma}}(n)dn = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(n-X)^2}{2\sigma^2}} dn = 1 \quad (1)$$

Або, якщо розглядати отримані дані з точки зору статистичних моделей Госсета для малих вибірок, то рівняння матиме іншу варіацію:

$$\int_{-\infty}^t f(u)du = 1 - \frac{1}{2} I_{x(t)}\left(\frac{\nu}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad (2)$$

Як відомо, загалом щільність t розподілу схожа на дзвоноподібну функцію щільності нормального розподілу, з тією відмінністю, що у t розподілу вона трохи нижча і ширша. За кількості ступенів свободи, що прямує до нескінченності, t розподіл прямує до нормального розподілу з математичним сподіванням 0 і дисперсією 1.

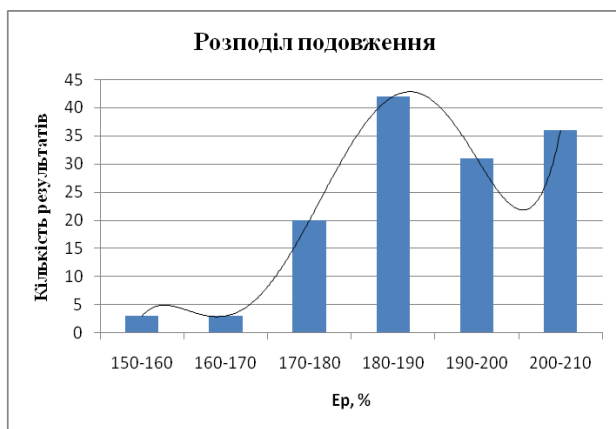


Рис. 1 – Розподіл показників відносного умовного подовження при розриві (загальний)



Рис. 2 – Розподіл показників міцності при розриві(загальний)

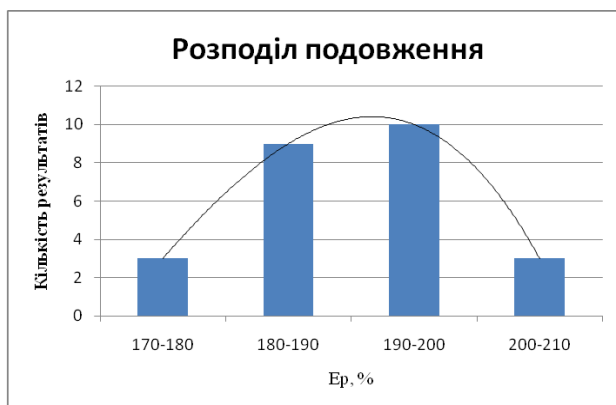


Рис. 3 – Розподіл показників відносного умовного подовження при розриві (за середнім)



Рис. 4 – Розподіл показників міцності при розриві(за середнім)

Хоча на великій кількості випробувальних зразків дані закони розподілу співпадають, у випадках малих вибірок відмінності все ж існують, що наглядно показано.

Отримані в ході експерименту дані підтвердили ефективність методики створення зразків та довели ефективність обраного математичного апарату для опрацювання та аналізу отриманих даних.

Література:

- ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений».
- ISO 13528-2005 «Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons».
- JCGM 100:2008 Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement

¹Л.П. ДРЕБЕЗОВА, ¹Н.И. ПАСЬКО, ¹Н.В. САВЕЛЬЕВА, к.т.н.,

¹А.П. ПОДНЕБЕСНЫЙ, к.э.н., ¹С.Ю. МИЩЕНКО, ²О.Г. ОСЬМАКОВ доц.

¹Государственное предприятие «Научно-исследовательский институт «Эластик», г. Киев

²Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт", г. Киев

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА С ПРИМЕНЕНИЕМ ТАУРИТА ТС-Д

Проводили исследования экологически чистого наполнителя – таурита ТС-Д в рецептурах резин на основе каучука марки СКН-18 в разных дозировках взамен технического углерода П-803.

Установлены оптимальные дозировки таурита в смесях, при которых получают вулканизаты с физико-механическими показателями на уровне серийных резин и при этом снижается их себестоимость.

Проводили дослідження екологічно чистого наповнювача – тауриту ТС-Д у рецептурах гум на основі каучуку марки СКН-18 в різних дозуваннях замість технічного вуглецю П-803.

Встановлено оптимальні дозування тауриту в сумішах при яких отримують вулканізати з фізико-механічними показниками на рівні з серійними гумами, при цьому значно знижується їх собівартість.

The eco-friendly filling agent taurit TS-D in compositions based of rubber mark SKN-18 in different doses instead of technical carbon P-803 was tested. Optimal doses of taurit in compositions getting vulcanize vulcanisates with properties, which are the same to serial rubbers were set. As a result the cost is redusing.

Ключевые слова: исследования, резины, бутадиен-нитрильный каучук СКН-18, таурит ТС-Д.

Изделия из маслобензостойких резин применяются во всех отраслях народного хозяйства Украины: это судостроение, автомобилестроение, железнодорожный транспорт, атомная энергетика, авиация, сельскохозяйственное машиностроение. При выборе рецептур резин для исследований с экологически чистым наполнителем тауритом ТС-Д использовали резины на основе каучука СКН-18 (маслобензостойкая резина). Таурит представляет собой природный минерал, входящий в группу шунгитов.

В таблице 1 приведен класс опасности таурита ТС-Д по компонентам, входящим в его состав.

Таблица 1 – Класс опасности таурита марки ТС-Д

Компоненты состава (таурита)	Массовая доля (средний химический состав), %	Класс
Кремния диоксид кристаллический при содержании в пыли от 10 до 70%, в виде аэрозоля конденсации, фиброгенного действия	Основное вещество	4 (малоопасное вещество)
Аммония оксид, в виде аэрозоля, фиброгенного действия	До 5,0	4 (малоопасное вещество)
Железа оксид, в виде аэрозоля конденсации, фиброгенного действия	До 2,1 (примесь)	4 (малоопасное вещество)
Углерода пыль, в виде аэрозоля конденсации, фиброгенного действия	До 12	4 (малоопасное вещество)
Кальция оксид, в виде аэрозоля	До 2,5 (примесь)	2 (опасное вещество)
Магния оксид, в виде аэрозоля	До 2,5 (примесь)	4 (малоопасное вещество)
Диоксид титана, в виде аэрозоля, фиброгенного действия	0,7 (примесь)	4 (малоопасное вещество)

Минерал содержит 5-15% углерода и 80-90% алюмосиликатов.

Как видно из данных таблицы 1, таурит относится к малоопасным веществам (класс 4).

Исследование с тауритом ТС-Д проводили на бутадиен-нитрильном каучуке марки СКН-18 с заменой технического углерода П-803 на таурит на 5, 10, 20 мас.ч., а также полной заменой.

Были проведены физико-механические испытания опытных резин с наполнителем тауритом ТС-Д, которые приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Свойства резин на основе каучука СКН-18

Показатели	Серийная резина	0-1	0-2	0-3	0-4
Условная прочность при растяжении, МПа	9,6	9,4	8,6	7,8	2,9
Относительное удлинение при разрыве, %	296	298	302	352	623
Относительное остаточное удлинение, %	4	4	4	10	23
Твердость по Шору А, усл.ед.	68	68	68	67	50
Изменение массы после набухания в СЖР-3 при 100 ⁰ С на протяжении (24 часа±1), % ($\Delta m\%$)	22,8	22,2	22,0	22,4	25,9
Изменение объема после набухания в СЖР-3 при 100 ⁰ С на протяжении (24 часа±1), % ($\Delta m\%$)	31,2	30,1	29,8	31,5	40,1

Примечание:

0-1 – замена технического углерода П-803 на 5 мас.ч. таурита;

0-2 – замена технического углерода П-803 на 10 мас.ч. таурита;

0-3 – замена технического углерода П-803 на 20 мас.ч. таурита;

0-4 – полная замена технического углерода П-803 на таурит.

Анализ данных физико-механических показателей показал, что целесообразна частичная замена технического углерода П-803 (стоимость которого 9,45 грн) на 5 и 10 мас.ч. таурита, при этом физико-механические показатели остаются на уровне серийных, а резиновые смеси удешевляются, так как стоимость 1 кг таурита до 5 грн за 1 кг. При полной замене технического углерода на таурит ухудшаются прочностные показатели, набухание, значительно снижается твердость резин в сравнении с серийными резинами.

Как показали исследования, таурит легко вводится в резиновые смеси, хорошо смешивается, диспергуется и равномерно распределяется в смесях.

Таким образом, применяя в рецептурах резиновых смесей на основе нитрильного каучука марки СКН-18 наполнителя таурита ТС-Д в дозировках от 5 до 10 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука взамен технического углерода П-803 можно получить вулканизаты с физико-механическими показателями на уровне серийных резин, и при этом снижается себестоимость резин.

¹Л.О. МЕЛЬНИК, к.т.н, ¹О.О. БОГАТИРЕНКО, ¹Н.В. САВЕЛЬЕВА, к.т.н,
¹Ю.В.ЗУБЕНКО, ²О.Г. ОСЬМАКОВ
¹Державне підприємство «Науково-дослідний інститут «Еластик» м. Київ
²Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"
м. Київ

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ АНТИСТРУКТУРУЮЧОЇ ДОБАВКИ НА ВЛАСТИВОСТІ СИЛКОНОВОЇ ГУМИ

Вивчено вплив α , ω – дигідроксиполідиметилсилоксану (продукту НД-8) на фізико–механічні і технологічні властивості силоксанових гум на основі каучуку СКТВ.

Изучено влияние α , ω - дигидроксидиметилсилоксана (продукта НД-8) на физико-механические и технологические свойства силоксановых резин на основе каучука СКТВ.

The influence of α , ω – dihydroxydimethylsiloxane (the product ND – 8) on physical-mechanical and technological properties of siloxane rubber based on rubber СКТВ was studied.

Ключові слова: антиструктуруючі добавки, силіконова гума, технологічні властивості.

Метою роботи є вивчення впливу вмісту НД-8 на фізико-механічні і технологічні властивості силоксанових гум на основі каучуку СКТВ. При введенні аеросилу гума суміш структурується, тому переробка практично неможлива. Було знайдено сполуки, які здатні в процесі виготовлення і зберігання гумових сумішей затримувати структурування каучука аеросилом, наприклад, силоксандіоли.

Одним з застосованих сполук цього ряду є α , ω – дигідроксидиметилсилоксан. Фізико-механічні показники гум з різним вмістом НД-8 наведені в таблиці 1 [1].

Таблиця 1 – Фізико-механічні показники силоксанових гум з різним вмістом НД-8

Показники	Вміст НД-8, мас.ч. на 100мас.ч. СКТВ			
	4	6	8	12
1. Умовна міцність, МПа	5,8	5,7	5,8	5,8
2. Відносне видовження при розриві, %	296	336	340	426
3. Залишкове видовження, %	0	0	0	0

Як видно з даних таблиці 1, збільшення вмісту НД-8 в гумовій суміші не впливає на умовну міцність, а також на залишкове видовження.

При цьому спостерігається залежність відносного видовження від дозування цього продукту – даний показник збільшується при збільшенні вмісту НД-8. Очевидно, це пов'язано зі зменшенням еластичної деформації макромолекул каучука за рахунок зниження взаємодії полімер-аеросил при екрануванні продуктом НД-8 активних центрів на поверхні наповнювача. По цій же причині спостерігається пониження твердості вулканізованої гуми [2].

Показники, що характеризують технологічні властивості гумових сумішей в залежності від вмісту α , ω – дигідроксидиметилсилоксану, наведені в таблиці 2.

Аналіз даних таблиці 2 свідчить про те, що збільшення вмісту НД-8 призводить до поліпшення здатності гумової суміші до переробки. Критерієм технологічності є вміст сажо-каучукового гелю, що характеризує ступінь структурування каучука аеросилом. Наприклад, для гуми з 4 і 12 мас.ч. НД-8 величина сажо-каучукового гелю дорівнює 66 та 38% відповідно (після 3 діб зберігання гумової суміші). З часом вміст сажо-каучукового гелю

збільшується незалежно від кількості НД-8, так як екрануюча здатність цього продукту послаблюється [3].

Таблиця 2 – Технологічні властивості гумових сумішей з різним вмістом НД-8

Вміст НД-8, мас.ч	Час зберігання суміші, доба	Вміст саже-каучукового гелю, %	Пластичність по Карреру, ум.од.	Здатність до розвальцювання гумових сумішей	
				Якість поверхні	Час розвальцювання, хв
4	3	66,0	0,28	Гладка	7
	10	79,0	0,24	Шагренева	20
	20	82,0	0,11	Шагренева	27
	40	88	-	Розсипалась	-
6	3	61,0	0,34	Гладка	5
	10	76,0	0,30	Шагренева	18
	20	80,0	0,19	Шагренева	20
	40	85,0	-	Розсипалась	-
8	3	0,39	0,39	Гладка	4
	10	0,38	0,38	Гладка	7
	20	0,21	0,21	Гладка	12
	40	-	-	Шагренева	30
12	3	0,5	0,5	Гладка	1
	10	0,57	0,57	Гладка	5
	20	0,45	0,45	Гладка	7
	40	-	-	Шагренева	8

Такий важливий показник технологічності гумових сумішей, як здатність до розвальцювання, також залежить від вмісту α , ω – дигідроксидиметилсилоксану. При збільшенні дозування НД-8 зменшується час розвальцювання, необхідний для отримання з гумової суміші плівки, зокрема, з гладенькою поверхнею. Так, при невеликому вмісті НД-8 в суміші (4 мас.ч.) для отримання гладенької плівки необхідно розвальцювати суміш 7 хв (після 3 діб зберігання), а при 12 мас.ч. НД-8 – 1 хв.

Пластичність гумової суміші збільшується при збільшенні вмісту НД-8 і зменшується при зростанні часу зберігання гумової суміші [4].

Таким чином, збільшення вмісту продукту НД-8 призводить до зростання відносного видовження, пластичності, незначного зниження твердості. Такі показники, як умовна міцність, залишкове видовження, – не залежать від вмісту цього ігредієнту.

При збільшенні дозування НД-8 покращуються технологічні властивості, здатність гумової суміші до переробки.

Література:

1. Нудельман З. Н. О механизме антиструктурирующего действия алкоксиланов в смесях на основе силоксановых каучуков с аэросилом. / З.Н. Нудельман, Ф.А. Галил-Оглы, Т.А. Санкина // Каучук и резина, 1976 – №6, – С. 4-6.
2. Фомичева М.М. Влияние некоторых силоксандиолов на свойства резиновых смесей и вулканизаторов из силиконовых каучуков. / М.М. Фомичева С.Н Борисова // Каучук и резина, 1970, №–2, – С. 21-23.
3. Нудельман З. Н. Влияние дифенилсиландиола на свойства резиновых смесей на основе силоксанового каучука с аэросилом и их вулканизаторов. / З.Н. Нудельман, Ф.А. Галил-Оглы, Л.М. Чебышева // Каучук и резина, 1968 – №12, – С. 2-4.
4. Фомичева М.М. Зависимость технических свойств резиновых смесей от образования саже-каучукового геля. / М.М. Фомичева, Н.Е. Гордиенко // Каучук и резина, 1966, – №1, – С. 2-4.

¹К.Д. ПИЖОВА, ¹А.П. ПІДНЕБЕСНИЙ, к.е.н., ¹Н.В. САВЄЛЬЄВА, к.т.н.,
¹І.М. ГРИНЬКО, ²В. А. СВДЕРСЬКИЙ, д.т.н., проф.

¹Державне підприємство «Науково-дослідний інститут «Еластик», м. Київ

²Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", м. Київ

МОДИФІКАЦІЯ ВТОРИННИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЕРЕВИНОЮ ТА КАОЛІНОМ

Проводили дослідження модифікуючої дії каоліну та деревної муки в композиціях на основі етилен-пропіленового каучука (СКЕПТ). Встановлено, що дані добавки покращують властивості композиційних матеріалів та одночасно зменшують собівартість.

Проводили испытания модифицирующего действия каолина и древесной муки в композициях на основе этилен-пропиленового каучука (СКЭПТ). Установлено, что данные добавки улучшают свойства композиционных материалов и одновременно уменьшают себестоимость.

The modifying action of kaolin (clay) and wood flour in compositions based on ethelene-propylene rubber was tasted. The fact, that such additives improve properties of the composite material and also reduce the cost was claimed.

Ключові слова: модифікація, вторинні композиційні матеріали, деревина, каолін.

Переробка вторинних композиційних матеріалів і одержання на їх основі різних виробів набуває все більшої популярності серед виробників. Такого роду інтерес диктується, перш за все, відносною дешевизною і доступністю вторинної полімерної сировини. На жаль, поки що переробка таких матеріалів в Україні не стимулюється на законодавчому рівні, на відміну від Європейських країн. Проте наша держава рано чи пізно прийде до прийняття законів або директив, спрямованих на стимуляцію переробки відходів композиційних матеріалів і поліпшення екологічної ситуації.

Останнім часом процес витіснення первинних полімерів на виробництвах настільки інтенсифікувався, що тільки в США проводиться більш 1400 найменувань виробів із вторинних пластмас, які раніше проводилися тільки з використанням первинної сировини. Разом з тим в Україні поки використовується в основному вторинна сировина на основі поліетилену і поліпропілену (СКЕП). В даний час у вітчизняній і зарубіжній практиці одним з основних технічних рішень використання вторинних полімерів є їх вторинна переробка.

Найбільш широке поширення одержали наступні методи переробки :

- подрібнення та використання одержаної крихти в чистому вигляді або як добавку до первинної сировини;
- подрібнення і агломерування, використання агломерату як добавку до первинної сировини;
- подрібнення, пластикацію і гранулювання.

Одним з шляхів використання вторинних термопластів, в тому числі змішаних, є створення високонаповнених полімер-деревних матеріалів. Висока жорсткість і міцність деревного наповнювача дозволяє одержувати композиційні матеріали з високими фізико-механічними властивостями. У більшості випадків, з метою поліпшення властивостей полімер-деревних композицій, вводяться різні добавки, як правило, неорганічні.

Аналіз численних експериментальних результатів дозволяє виділити два основних технологічних процесу одержання полімер-деревних матеріалів: пресовий і екструзійний. Їх порівняльний аналіз показує, що найбільш перспективним є пресовий. Він простий у виконанні, не потребує створення спеціального устаткування, що забезпечує одержання полімер-деревних матеріалів з високими фізико-механічними показниками, різного профілю і розмірів. Пресовий метод дозволяє використовувати деревний наповнювач різного фракційного складу, а в якості полімерної матриці використовувати як первинні

так і термопластичні вторинні полімери, в тому числі їх суміші. Екструзійний метод вимагає високоякісної, в основному первинної полімерної сировини і визначеного фракційного складу деревного наповнювача. Існують і інші методи одержання полімер-деревних матеріалів – екструзійно – пресовий і інтрузійний.

Технологія передбачає одержання полімер-деревного матеріалу в три етапи. На першому етапі проводиться змішування компонентів і гаряче підпресування композиції з метою розплавлення полімеру і створення контакту з деревиною. Температура плит преса, при цьому, становить 433 К, тиск – 20 МПа. На другому етапі проводиться пресування пластику при тиску 40...50 МПа і зниженні температури до 373 К. На третьому етапі проводиться охолодження пресформи з деталлю до температури 313...323 К. Загальний цикл пресування складає 45 хв. Фізико-механічні властивості одержаного ПДМ залежать від кількості деревного наповнювача в композиції, а показники водостійкості і розбухання матеріалу залежать від розподілу термопластичного полімеру на поверхні часток наповнювача. Полімер-деревні композиції на основі етилен-пропіленового каучуку були виготовлені дослідні зразки полімер-деревних композицій.

Таблиця 1 – Склад дослідних зразків полімер-деревних композицій:

№ композиції	Склад зразків		Вторинний поліетилен		Деревна мука		Каолін	
	%	г	%	г	%	г	%	г
1	60	12	37	7,4	3	0,6		
2	60	12	35	7	5	1		
3	60	12	30	6	10	2		

Модифікація каоліном етилен-пропіленового каучуку призводить до утворення фізичної просторової структури і викликає суттєві зміни фізико – механічних і адгезійних властивостей.

Таблиця 2 – Середнє значення на розривну напругу (σ) і відносне подовження (ϵ_0)

Номер композиції	σ , МПа	ϵ_0 , %
1	9,274	88,269
2	9,988	87,113
3	10,311	86,057

Отже, дана залежність розривної напруги від вмісту каоліну і деревної муки в композиціях на основі етилен-пропіленового каучуку показує (рис.1), що введення каоліну в поліетиленову матрицю призводить до істотного підвищення розривної міцності.

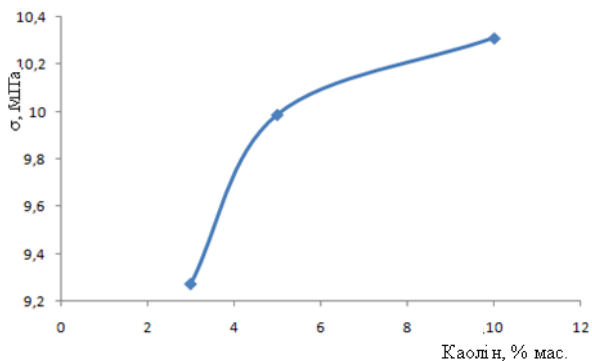


Рис. 1. Вплив добавок каоліну на розривну напругу (σ , МПа) полімер-деревної композиції на основі етилен-пропіленового каучуку

Показники водопоглинання і набухання зростають при збільшенні вмісту деревини і каоліну. Модифікація каоліном вторинного полімеру призводить до утворення фізичної просторової структури і викликає суттєві зміни фізико–механічних і адгезійних властивостей.

Дослідження модифікуючої дії каоліну на властивості зразків на основі етилен-пропіленового каучуку показують, що каолін, маючи низьку в'язкість, в першу чергу покриває часточки деревини тонким шаром у процесі гомогенізації композиції і відіграє роль проміжного шару між поверхнею деревини і шаром ВПЕ, що повинно забезпечити підвищення водостійкості і міцності матеріалу.

З досліджених властивостей полімер-деревної композиції найкращим зразком є №2 і з даних водопоглинання і водонабухання.

УДК 536.2.088

А.В. ЮРЧЕНКО, А.В. КРИВЕНКО, О.С. ПАСТУХ,
О.Г. ОСЬМАКОВ, доц., О.М. ШНИРУК

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", м.Київ

ОХОЛОДЖЕННЯ ВУЗЬКОФОРМАТНОГО ПОЛІМЕРНОГО РУКАВА СТІКАЮЧИМ ШАРОМ ВОДИ

Розглянуто процес і пристрої охолодження вузькоформатного полімерного рукава стікаючим шаром води. Приведені переваги процесу.

Рассмотрено процесс и приборы охлаждения узкоформатного полимерного рукава стекающим шаром воды. Приведены преимущества процесса.

Process and cooling appliances narrow screen polymeric sleeve running down layer of water were reviewed. The advantages of process were given.

Ключові слова: поліетилен високого тиску охолодження стікаючим шаром води, рукавна плівка.

В наш час найбільше розповсюдження в світовій практиці отримав екструзійний спосіб виробництва рукавних плівок з використанням систем повітряного охолодження (зовнішнього і внутрішнього). Проте, не дивлячись на ряд беззаперечних переваг (простота, економічність, отримання широкого асортименту плівок із різних термопластів), цей спосіб має суттєвий недолік - обмежену ефективність системи охолодження через порівняно невисокі значення коефіцієнта тепловіддачі від полімеру до повітря, що стримує підвищення продуктивності обладнання. Вказаний недолік особливо проявляється при виробництві вузькоформатних плівок, що мають порівняно велику товщину ($\Delta = 0,2 \dots 0,3$ мм), плівок для виготовлення, наприклад, герметичних мішків для затарювання хімічної продукції.

Виробництво рукавної полімерної плівки з використанням рідинного охолодження (води) у вигляді рідинної плівки, що стікає вниз по рукаву, здійснюється за схемою "зверху-вниз" і включає в себе наступні операції: підготовка розплаву, формування кільцевої заготовки, її роздув до наявних розмірів, потім подача на рукав суцільного кільцевого потоку води, яка тече по рукаву у вигляді суцільної плівки і охолоджує її до заданої температури, плавне переведення охолодженого циліндричного рукава в плоске полотно (рис. 1).

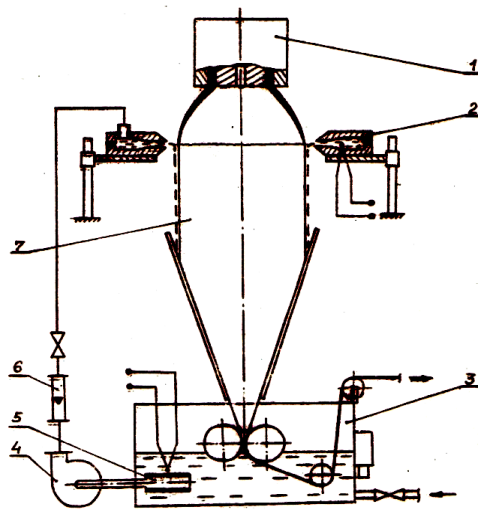


Рис. 1. Схема формоутворення рукава: 1 – екструзійна головка; 2 – плоскопаралельний розподільувач рідини; 3 – тягнучий пристрій з ванною охолодження; 4 – відцентровий насос; 5 – фільтр; 6 – ротаметр; 7 – полімерний рукав.

При дослідженні формоутворення рукава розглядаємо полімерний рукав як той, що складається із трьох послідовно розміщених зон (рис. 2): зони роздуву, довжиною H_1 ; зони охолодження стікаючою плівкою води H_2 і зони складання H_3 (переведення циліндричного рукава в плоский) [2].

Зона роздуву H_1 визначається відстанню від екструзійної головки до лінії контакту рукава з кільцевим потоком рідини, що подається із розподільного пристрою. В цій зоні полімерна заготовка знаходиться у в'язкотекучому стані, її геометричні розміри і температура змінні, охолодження – природна конвекція.

Зона охолодження стікаючою плівкою рідини H_2 починається від лінії контакту рідини з полімерним рукавом (рис. 3) і закінчується з появою локальних розривів суцільності рідинної плівки. На практиці, як правило, локальні розриви співпадають з лінією дотику направляючих пластин (рис. 2), хоча в загальному випадку довжина зони суцільності рідинної плівки змінна і залежить від багатьох факторів.

В цій зоні проходить охолодження полімерного рукава до кінцевих значень температури, заданої технологічним регламентом. Інтенсивність процесу охолодження залежить як від теплофізичних властивостей полімеру і рідини, так і гідродинамічної ситуації на границі розділу: полімер - рідина.

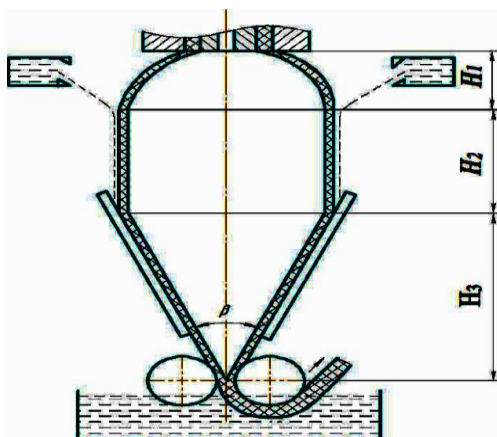


Рис. 2. Схема виробництва рукавної полімерної плівки з рідинним охолодженням

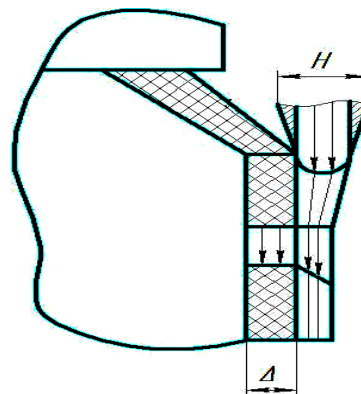


Рис. 3. Схема процесу охолодження полімерного рукава стікаючою плівкою води: H – величина кільцевого зазору для витікання рідини; Δ - товщина плівки

Варто відмітити, що на лінії контакту рідини з рукавом внаслідок високих значень коефіцієнта тепловіддачі від полімеру і рідини ($\alpha \geq 1000 \text{ Вт/м}^2 \times \text{°C}$) відбувається різке охолодження ("заморожування") поверхневих шарів полімеру і рукав при русі вниз не міняє своїх геометричних розмірів. Отже, виходячи з умов нерозривності потоку, товщину полімерної плівки можна вважати постійною і її рух вниз розглядати як рух твердого тіла з постійною швидкістю, рівною швидкості витяжки плівки.

Таким чином, в процесі охолодження полімерного рукава рідинною плівкою основний відбір тепла відбувається в межах другої зони H_2 (рис. 2) і її розміри являються визначаючими при розрахунку і проектуванні обладнання для виробництва плівок із термопластів.

В зоні складання H_3 охолоджений до кінцевої температури полімерний рукав плавно переводиться в плоский стан і витягується тягнучими валками. Довжина зони складання визначається геометричними розмірами рукава і кутом складання β .

Як показали експерименти, процес формоутворення плівкового рукава (роздув плівки до заданих розмірів) повинен бути закінчений до лінії контакту з рідиною, так як в результаті інтенсивного охолодження рідинною плівкою на поверхні полімеру утворюється тонкий шар полімеру, що затвердів, що в свою чергу перешкоджає подальшому роздуву рукава [1].

Таким чином, з достатньою точністю можна сказати, що охолодження полімеру починається з моменту попадання на нього рідини і полімерний рукав в процесі охолодження не міняє своїх розмірів.

При охолодженні полімерного рукава стікаючою плівкою води на її поверхні утворюється непотрібна для виробництва волога. Для видалення вологи можна використовувати повітряні ножі, що являють собою систему щілинних ежекторів для формування високошвидкісного ламінарного потоку повітря, що направляє на поверхню для осушування. Джерелом повітря служать високопродуктивні відцентрові повітродувки.

Для розрахунку продуктивності установки (q , кг/с) або швидкості прийому плівки можна використовувати критичні значення густини зрошення Γ_v (рис.4).

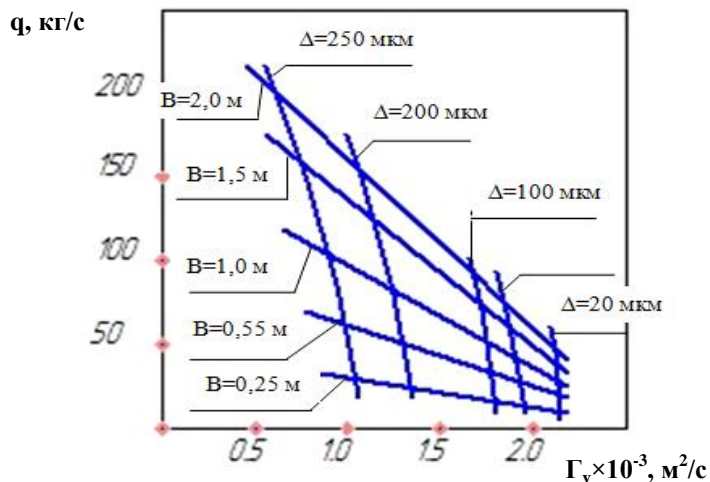


Рис. 4. Номограма для визначення продуктивності q , кг/с та ширини B , м. іни зрошення Γ_v від товщини плівки Δ , мкм, та ширини B , м.

На рис. 3 наведені результати графічної обробки розрахунку q і Γ_v для різних типорозмірів полімерної плівки. Із збільшенням товщини і ширини полімерного рукава критичні значення Γ_v падають, що може бути пояснено збільшенням маси рукава.

Відстань від екструзійної головки до лінії контакту води з рукавом визначено експериментально і складає:

$$H_1/D_p \leq 0,5,$$

де D_p – діаметр рукава.

В результаті аналізу роботи і проведених досліджень встановлено, що:

- використання для охолодження стікаючого шару рідини дає змогу зменшити висоту зони формування і охолодження при виготовленні товстої рукавної плівки для мішків у більше, ніж 10 разів;
- запропоновано емпіричну формулу для розрахунку відстані від дзеркала головки до лінії контакту водяного шару з рукавом.

Література:

1. Гапон В.С. Математическая модель процесса жидкостного охлаждения рукавной полимерной пленки / В.С. Гапон, Ю.Е. Лукач, А.Д. Петухов, Л.Б. Радченко. // Химическое машиностроение, № – 34, с. 48 – 51.
2. Гапон В.С. Исследование процесса производства пленок из термопластов с жидкостным охлаждением., Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук, Киев, 1982.

УДК 536.2.088

А.В. КРИВЕНКО, А.В. ЮРЧЕНКО, А.С. ПАСТУХ,
О.Н. ШНЫРУК, О.Г. ОСЬМАКОВ, доц.

Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт",
г.Киев

НЕПРЕРЫВНОЕ ФИЗИЧЕСКОЕ ВСПЕНИВАНИЕ РУЛОННЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПЭВД

Розглянуто процес і обладнання для неперервного фізичного спінування рулонних виробів з ПЕВД. Приведені окремі технологічні параметри.

Рассмотрено процесс и оборудования для непрерывного физического вспенивания рулонных изделий с ПЭВД. Приведены отдельные технологические параметры.

The processes and equipment for continuous physical foaming roll materials of PELD were reviewed. The individual process parameters were shown.

Широкое применение находят вспененные полимеры, так как они имеют значительное преимущество по своим технологическим и техническим характеристикам в сравнении с монолитными. Наиболее перспективным из них является пенополиэтилен (ППЭ) [1].

Существует два основных метода получения вспененных изделий: физический (прямой впрыск вспенивателя в расплав полимера) и химический (с выделением газа при разложении вспенивателя).

У каждого из этих методов есть свои достоинства и недостатки. Физическое вспенивание является более экономически выгодным, так как используемое сырье относительно доступнее. С помощью физического вспенивания мы можем получить ППЭ, который имеет до 90% закрытых (несообщающихся) пор. Это пористый, эластичный, упругий, водонепроницаемый материал, удерживающий тепло, поглощающий звук, гасящий удары и вибрацию. Материал химически стоек и экологически безопасен. Также метод позволяет использовать все 100% отходов производства. При физическом методе вспенивания в качестве вспенивающего вещества можно применять сжиженный газ [2].

Исследования проводились на следующей композиции, масс. %: матрица ПЭВД – 94; нуклеатор для создания центров вспенивания тальк –1; стабилизатор пены моностеарат глицерина – 2; вспенивающий агент изобутан – 3.

Рассмотрим изготовление ППЭ экструзионным методом. Основным оборудованием линии (рис. 1) являются: дозаторы полиэтилена и талька, устройство подачи моностеарата глицерина, газодозирующий насос, пресс червячный (диаметр червяка 130 мм, отношение

длины червяка к диаметру 53) (рис. 2), фильтр шиберный гидравлический, кольцевая цилиндрическая головка вспенивания полиэтилена (рис. 3), калибратор (мандрель), кольцо воздушного охлаждения, нож для продольной разрезки рукава, устройства для перевода рукава в лист, устройство тянущее для листа, намотчик листа, шкафы привода и тепловой автоматики.



Рис.1. Линия по производству вспененного ПЭВД

Принцип работы оборудования сводится к следующему [3]. Гранулированная композиция из полиэтилена и талька, а при необходимости – красителей и антипиренов, подается дозаторами в бункер червячного пресса. Откуда материал через загрузочное отверстие сыпается в цилиндр первой секции (зону питания) пресса на вращающийся червяк, где при движении нагревается, сжимается, расплавляется и в виде расплава поступает в зону декомпрессии с температурой порядка 200...220°C. Далее в расплав вводятся последовательно под давлением моностеарат глицерина и изобутан, растворяющиеся в расплаве смеси полиэтилена и талька. После зоны декомпрессии расплав композиции во второй секции пресса опять сжимается, гомогенизируется и охлаждается до температуры 95...115°C, которая оптимальная для вспенивания изобутана. Интенсивное водяное охлаждение осуществляется с помощью форсунок, подающих воду на корпус экструдера. Далее в головке расплав деформируется в трубчатую заготовку и на подходе к выходу из кольцевого формирующего зазора вспенивается.

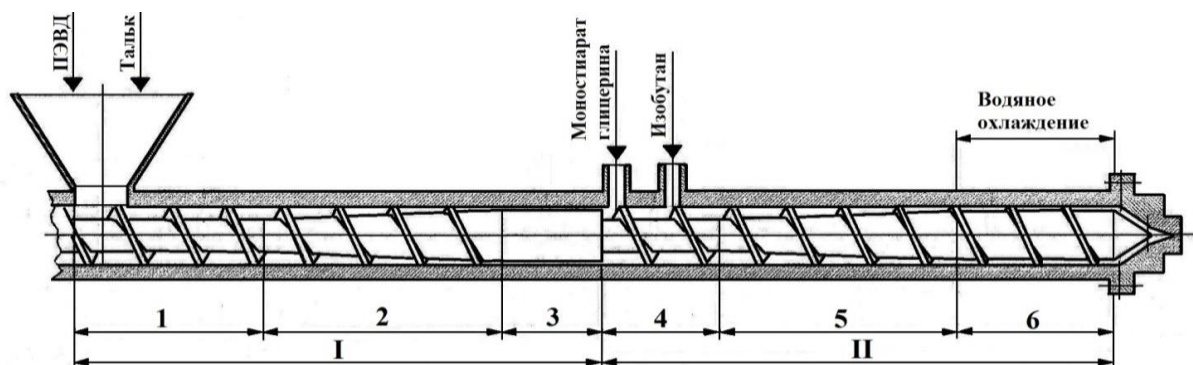


Рис. 2. Конструктивная схема двухстадийного одночервячного пресса: 1 – зона питания; 2 – зона нагрева и сжатия; 3 – зона плавления; 4 – зона декомпрессии; 5 – зона сжатия; 6 – зона гомогенизации; I – первая секция; II – вторая секция

В момент начала вспенивания композиции (теплота испарения изобутана-21080 кДж/моль при 25°C) стенки пор пенопласта отвердевают. Так как изобутан при испарении поглощает энергию, охлаждение происходит более интенсивно.

Газообразный изобутан через не газоплотные стенки уходит из ячеек, что приводит к уменьшению его количества и снижению парциального давления газа внутри ячеек. То есть движущей силой для ухода изобутана из ячеек является разница в парциальных давлениях его в ячейках и в окружающей воздушной среде.

Это подтверждается и положениями теории массопередачи. Парциальное давление газа изменяется от величины в ячейке до величины в воздушной среде вне вспененной структуры. Парциальное давление воздуха вне вспененной структуры и в ячейке также должно измениться в соответствии с изменением парциального давления газа. Так как полное давление газозвушной смеси можно принять постоянным, то градиенты парциального давления газа и воздуха будут равны и противоположны по направлению.

Следовательно, воздух должен диффундировать в направлении, обратном направлению диффузии газа. Это способствует ускорению диффузии воздуха в ячейки. Причем проникновение воздуха в ячейки, несмотря на некоторое избыточное давление в них, происходит значительно быстрее, чем улетучивание из ячеек газа. Существует мнение, что при вспенивании образование ячеек происходит за счет испарения газа и только около 50% их расширения, остальное расширение происходит вследствие проникновения в ячейки воздуха.

После выхода из зазора головки (рис. 2) вспененная заготовка рукавной пленки натягивается на мандрель, где принимает заданный размер (диаметр, толщину) и предварительно охлаждается: внутри на поверхности мандреля, а снаружи – с помощью воздушного кольца. Мандрель также охлаждается воздухом.

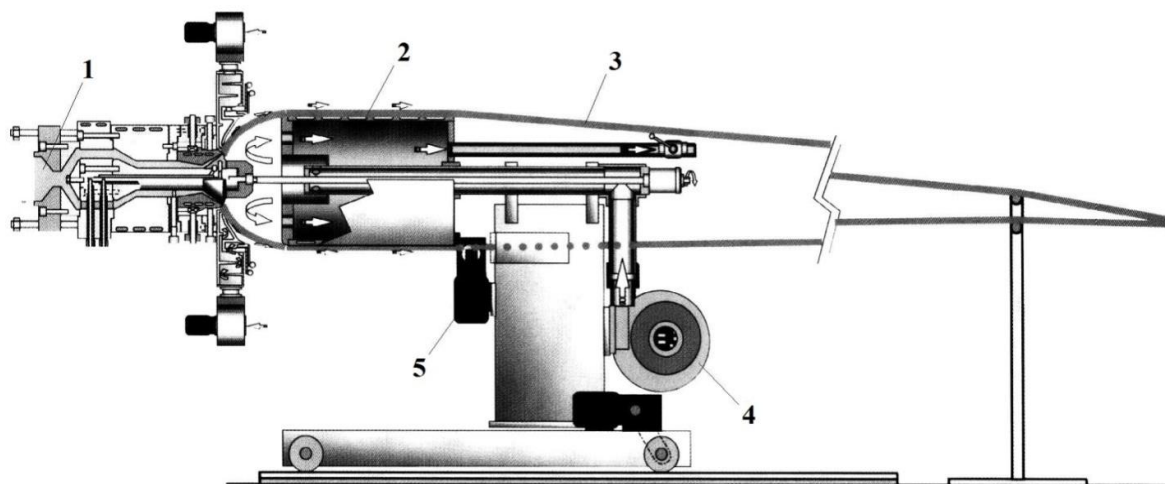


Рис. 3. Схема раздувной головки для пленки [4]: 1 – головка; 2 – мандрель; 3 – рукав; 4 – вентилятор охлаждения; 5 – нож

Далее рукав разрезается снизу ножом и разворачивается в плоское полотно, которое поступает на обдуваемые воздухом направляющие стойки, где окончательно охлаждается. Протягивание рукава через калибр, разрезное устройство, направляющие стойки производится тянущим устройством.

Толщина формуемого листа определяется величиной формирующего зазора головки, скоростью приема тянущим устройством, объемом введенного в расплав газа, количеством введенного стабилизатора, производительностью червячного пресса. С тянущего устройства лист поступает на намотчик, где наматывается в рулоны.

Оптимальные температурные режимы по зонам, °С: 1 – 110; 2 – 170; 3 – 210; 4 – 180; 5 – 160; 6 – 105.

Производительность – 170 кг/ч.

Размеры полотна: ширина – 1500 мм, толщина – 12 мм

Особенностями экструзионного производства ППЭ по сравнению с классическими методами производства монолитных листов являются:

- шесть функциональных зон при подготовке расплава;
- ввод расплавленного моностеарата глицерина и сжиженного изобутана под давлением в зону декомпрессии;

- охладжение расплава непосредственно в экструдер орошением корпуса во второй секции;
- диффузорное расширение кольцевого цилиндрического зазора формирующей фильеры на выходе из головки.

Литература:

1. Свідерський В.А. Екструзійні пінополіолефіни, удосконалення методів їх виробництва і властивостей. / В.А. Свідерський, А.Д. Петухов, Д.Г. Шустинська, С.С. Коломієць // Харків, 2006.
2. Берлин А.А. Химия и технология газонаполненных полимеров. / А.А. Берлин, Ф.А. Шутов // М.: Наука, 1980 – 280 с.
3. Петухов А.Д. Пояснительная записка по технологии и оборудованию производства вспененного полиэтилена и изделий и него ООО «София», – г.Киев, 2005 – 28 с.
4. Рекламный проспект компании Schaumtex

УДК 544.723.3:544.723.23

О.С. ШАДРИКОВ, В.А. СВИДЕРСЬКИЙ, д.т.н., проф., А.Д. ПЕТУХОВ, д.т.н., проф.
Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", м. Київ

ДЕГІДРАТАЦІЯ І ГІДРАТАЦІЯ ВОДИ ПРИРОДНИМ КЛИНОПТИЛОЛІТОМ

Розглядаються різні форми зв'язку води, що знаходиться на поверхні і в структурі природного клиноптилоліту, з її носіями. Пояснюється при яких температурах і яка вода дегідратує з мінералу. Обговорюються причини неповної гідратації. Аналізуються недоліки прожарювання цеоліту при температурах вище 300°C.

Рассматриваются различные формы связи воды, находящейся на поверхности и в структуре природного клиноптилолита, с носителями. Объясняется при каких температурах и какая вода дегидратирует из минерала. Обсуждаются причины неполной гидратации. Анализируются недостатки прокаливания цеолита при температурах выше 300°C.

The different forms of communication of water on the surface and in the structure of natural clinoptilolite are presented. At what temperatures and which water dehydrates from the mineral water are explained. The reasons of incomplete hydration are discussed. Disadvantages calcining the zeolite at temperatures above 300 C are analyzed.

Ключові слова: клиноптилоліт, дегідратація, гідратація, прожарювання.

Відомо, що цеоліти мають пористу структуру і добре поглинають воду, інші рідини та розчини. Інтерес до їх використання як активного поглинача, наприклад, розчинів в якості іммобілізатора при модифікації пластмас, зростає. Питання вибору різновиду природного вітчизняного цеоліту для цього, його підготовка для застосування є актуальними. Підготовка ж пов'язана з видаленням з цеоліту в першу чергу води. Вибір саме клиноптилоліту для досліджень спирався на існуючу промислову його добичу на Сокирницькому родовищі Закарпаття, наявність первинних показників властивостей сировини, у т.ч. паспортних, даних з хімічного складу.

У літературі розрізняється у загальному вигляді чотири форми зв'язку води з дисперсними матеріалами у порядку спадання його енергії:

1. Хімічно зв'язана вода у вигляді гідроксильних іонів у гідратах та вода кристалогідратів, остання зв'язана значно слабкіше.
2. Адсорбційно зв'язана вода в основному відповідає мономолекулярному шару.
3. Капілярно зв'язана вода. При позитивному зволоженні тиск пару над увігнутих меніском в капілярі завжди понижене у зрівнянні з таким над плоскою поверхнею вільної

води. Така волога розглядається, як вільна, доказом чого служить незалежність енергії зв'язку від природи стінки капіляру в умовах повного змочування, а також незалежність від вологості ступеню заповнення капілярів водою при постійності кривизни меніска. Тут виключаються моношари біля самої стінки капіляра.

4. Вільна вода, котра механічно захоплена дисперсною структурою і заповнює пористий простір.

Дослідники [1] дотримуються думки, що дисперсні часточки утримують на своїй поверхні сольватну оболонку, що складається із сотень, тисяч інколи і десятків тисяч шарів води.

Утворення мономолекулярного шару на поверхні мінеральних часток обумовлюється міцним водневим зв'язком, не виключаючи наявність також і полішарів. Але лише вода мономолекулярного шару має змінені властивості і утримується особо міцно. Максимальну щільність має вода у мономолекулярному шарі і найменшу – у найбільш віддалених від поверхні шарах.

Метою дослідження є визначення параметрів процесу дегідратації клиноптилоліту при температурах до 300°C і зворотного – процесу гідратації.

Клиноптилоліт – вулканогенного осадового походження клиноптилолітового походження, класу мікропористих каркасних алюмосилікатів, у внутрішньокристалічному просторі якого розміщені обмінні катіони лужних і лужноземельних металів і молекули води. Дослідна фракція цеоліту включає склади від 100 нм до 0,5 мкм.

Хімічний склад природного клиноптилоліту: $Me_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 3H_2O$, де Me у основному K та Na і дуже в незначних кількостях Ca та Mg

Посилаючись на технічні умови [2] він володіє високою термічною стійкістю. Повне видалення води при температурі 300°C проходить без зміни кристалічної решітки. Термічна стійкість цеоліту (здатність поглинати видалену воду) проявляється до 700°C.

Дегідратація цеолітів, зв'язана зі прожарюванням, приводить до зниження енергії адсорбції для тих речовин, що здатні утворювати водневі зв'язки з гідроксильними групами поверхні. Тому адсорбційна активність багатьох речовин, здатних вступати у водневий зв'язок, залежить від ступеню гідратації поверхні структурного фактору – величини питомої поверхні або розмірів її пор.

Після утворення першого шару води, ніби то доповнюючи структуру решітки, утворюється другий, третій і т.д. шари, поки на певній відстані від поверхні тиск дисоціації наступних шарів буде відповідати тиску пари води при даній температурі.

Прожарюванню піддавалася наважки цеоліту 5 г $\approx 2,31 \text{ см}^3$ у термошафі при температурі до 300°C. Інтервал зважування складав: перший – через 10 хв після початку, а усі наступні через кожних 20 хв. За отриманими даними побудовані криві залежності змінення маси наважки цеоліту з часом у % та см^3 (рис. 1 а, б).

На рис.1 видно, що найбільша частина води (85%) видаляється за перших 10 хв, а при наступному часі спостерігається поступове зменшення видаляємої води, аж до того коли вона перестає виділятися, а маса навіски не змінюється з часом. Посилаючись на [2], можна пояснити, що при температурі $75 \pm 10^\circ\text{C}$ відбувається дегідратація зовнішньо адсорбованої води, при температурі $171 \pm 2^\circ\text{C}$ – дегідратація слабо зв'язаної води, а при $271 \pm 4^\circ\text{C}$ – дегідратація сильно зв'язаної цеолітової води. Також, спостерігалася змінення кольору цеоліту зі світло-сірого на світло-коричневий.

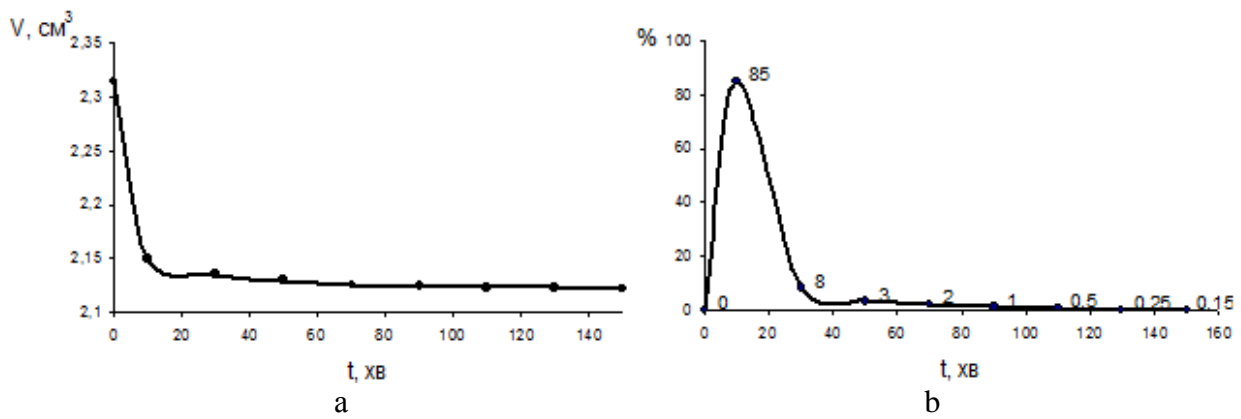


Рис. 1 Крива видалення води, $a - \%$; $b - \text{см}^3$.

У [3] показано, що прожарювання при температурі вище 300°C , а зокрема при 500°C , все одно не дає повного позбавлення від води. У складі цеоліту залишається незначна кількість капілярної (моношарової) води і води, що входить у складову кристалічної решітки цеоліту.

При прожарюванні проходить значне падіння адсорбційної активності цеоліту, що зв'язано зі втратою гідроксилів поверхнею адсорбенту відносно таких речовин, як вода, бензол та інші. Видалення води не завжди повинно супроводжуватися зменшенням поверхні, остання залишається без змін, при цьому тільки різко змінюються її властивості, що пов'язано зі зміненням молекулярної природи поверхні.

Після прожарювання цеоліт має властивість відновлювати видалену воду. Адсорбцію води проводили з атмосфери при кімнатній температурі 18°C і вологості повітря 75% зразками, що до цього були дегідратовані. Загальний час складав 4250 хв. За отриманими даними побудовані криві залежності змінення маси наважки з часом у $\%$ та см^3 (рис.2 а, б).

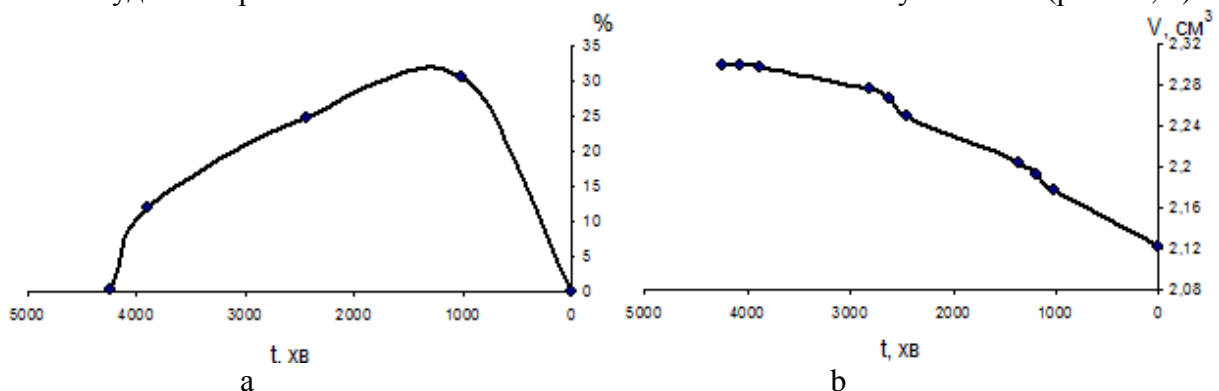


Рис. 2 Крива поглинання води, $a - \%$, $b - \text{см}^3$.

Відмічено, що повного зворотного насичення не відбувається. Це явище можна пояснити тим, що при дегідратації проходить стискання кристалічної решітки цеоліту, тим самим зменшується вільний об'єм. Молекулам води не під силу розсунути шари тетрадрів у початкове положення [4] за час дослідження.

Адсорбція води проходить в першу чергу на групах ОН поверхні пористого кліноптилоліту, причому кожна молекула H_2O з'єднується з двома групами ОН. Молекули води спочатку сорбуються на зовнішній поверхні адсорбенту, а потім мігрує в його пори і з'являється можливість наступної адсорбції води на зовнішній поверхні [5].

Отже з приведених результатів досліджень поглинаючих властивостей кліноптилоліту можна зробити наступні попередні висновки:

– дегідратація води з поверхні кліноптилоліту дала нам "стрибок" на кривій (рис. 1), яка пояснює, що видалення не зв'язаної і слабкозв'язаної води проходить миттєво (85%). У продовженні витримки зразка у термошафі відбувається повне видалення слабо зв'язаної

води і часткове видалення сильно зв'язаної води. Повне видалення сильно зв'язаної води і води, що утворює каркас цеоліту, не відбувається до 300°C;

– крива адсорбції води має ступінчатий характер, тому що поглинання проходить поступово. Молекули води адсорбуються на поверхні мінералу і з часом проникають у його пори, звільняючи поверхню для подальшого насичення. Можливо на ступінчастість впливає фракційність вихідного матеріалу;

– для дегідратації вільної, слабо зв'язаної, сильно зв'язаної води, а також для запобігання зменшенню розміру вхідних пор клиноптилоліту достатньою температурою для прожарювання являється 300°C. Вихід за межі цієї температури приводить до зменшення розміру комірки і кількості оксидних і гідроксильних груп.

Література:

1. Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. / Ф.Д. Овчаренко – Изд. академии наук Укр.: – Киев, 1961 – 275 с.
2. Gregory D Thermal study of types of water associated with clinoptilolite / D. Gregory – Knowlton and Ted R.// Clays and Clay Mineral. – 1981. - vol. 29. – No. 5. – P. 403-411.
3. Irving A An infrared study of water in heulandites and clinoptilolite / A. Irving Breger, John C. Chandler and Peter Zubovic // The American Mineralogist. 1970. – vol. 55.
4. Дубинин М.М. Материалы II всесоюзного совещания по цеолитам / Цеолиты, их синтез, свойства и применение / отв. ред. М.М. Дубинин, Т.Г. Плаченков // Акад. наук СССР – Москва, Ленинград, 1965 – 400 с.
5. Гречановская Е.Е. Некоторые особенности фазообразования при дегидратации гейландита и клиноптилолита. / Е.Е. Гречановская, В.С. Мельников // Мінералогічний журнал – 2006 – 28 - №1 – С. 5 – 19.

УДК 549.674

О.С. ШАДРИКОВ, В.Л. БАУМЕР, к.х.н., А.Д. ПЕТУХОВ д.т.н. проф.,
Л.А. НУДЧЕНКО

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", м. Київ

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ

Описуються структурні характеристики природного цеоліту – клиноптилоліту Сокирицького родовища: ілюструється тетраедрична модель каркасу, виконано рентгеноструктурний аналіз, приведена дифрактограма, визначено хімічний, мінералогічний склад та параметри елементарної комірки останнього.

Описываются структурные характеристики природного цеолита - клиноптилолита Сокирицького месторождения: иллюстрируется тетраэдрическая модель каркаса, выполнен рентгеноструктурный анализ, приведена дифрактограмма, определен химический, минералогический состав и параметры элементарной ячейки последнего.

The structural characteristics of natural zeolite - clinoptilolite Sokiritskogo field are describes: tetrahedral model of frame is illustrated, X-ray structural analysis is made, X-ray diffraction pattern is shown, chemical, mineralogical composition and unit cell parameters of the latter are defined.

Ключові слова: клиноптилоліт, рентгеноструктурний аналіз, дифрактограма.

Метою цієї роботи є ознайомлення з кристалічною структурою клиноптилоліту, визначення параметрів елементарної комірки та хімічного складу і мінералів, що присутні у складі останнього.

У основі цеолітів цього класу відкритий тетраедричний каркас, що має від'ємний заряд і систему каналів, величина яких визначається вмістом кремнію. Каркас структури

утворений сіткою восьми (канал В) і десятичленних (канал А) кілець (рис. 1), розташованих у площині ab , і восьмичленних кілець (канал С) – у площині bc (рис. 2). Канали у структурі заповнені катіонами, що займають позиції $M1$ (Na), $M2$ (Ca), $M3$ (K) і $M4$ (Mg), та молекулами води. Вода входить у структуру, утворюючи гідратні оболонки (сфери) навколо обмінних катіонів у каналах [1].

Відкритий тетраедричний каркас клиноптилолітів дає змогу проникати у його пори багатьом речовинам, у яких діаметр молекули не перевищує діаметр пор цеоліту.

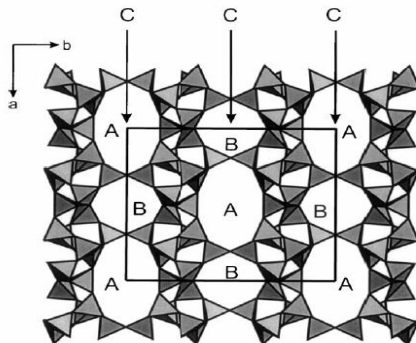


Рис. 1 Тетраедрична модель клиноптилоліту, що показує 10 – ти членні А і 8 – ми членні В канали, що зв'язані 8 – ми членними С каналами (проекція вздовж осі c).

Досліджено природній цеоліт клиноптилолітового типу, класу мікропористих каркасних мінералів, у внутрішньо кристалічному просторі якого розміщені обмінні катіони лужних і лужноземельних металів і молекули води. До складу мінералу входять хімічні речовини, що зведені у табл. 1. Вміст клиноптилоліту складає $> 75\%$ [2].

Таблиця. 1 Хімічний склад клиноптилоліту Сокирницького родовища.

Хімічний склад												
Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO	CaO	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O+Na ₂ O	F	As	Pb	Cu
%	71,5	13,1	0,9	0,5	0,44	0,68	0,014	3,03	0,025	0,0015	0,002	0,02

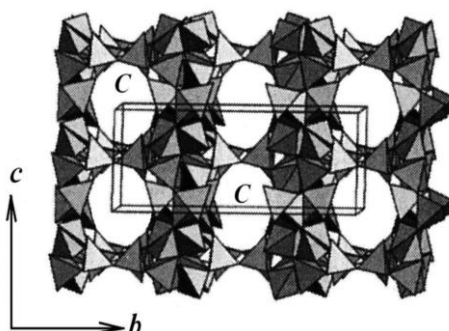


Рис. 2. Канал С паралельний і утворений еліпсоїдальними 8 – ми членними кільцями.

Рентгеноструктурний аналіз зразка клиноптилоліту виконано на порошковому дифрактометрі *Siemens D500* у відфільтрованому мідному випромінюванні в (Ni-фільтр) [3]. Повнопрофільна дифрактограма виміряна у інтервалі кутів $3 < 2\theta < 70^\circ$ із шагом 0.02° і часом накопичення 30 секунд. Пошук фаз виконано по картотеці PDF-1 [4].

Отримана дифрактограма показана на рис.3. Аналіз цієї рентгенограми показав, що вона не відповідає однофазному зразку. Пошук по картотеці PDF-1 дозволив знайти приблизні фази, що присутні у даному зразку, хоча слід відмітити, що без результатів елементарного аналізу ці результати можуть виявитися не остаточними. Результати пошуку показанні на рис. 4, на якому приведені номери відповідних карток і назва знайдених мінералів, що присутні у зразку. Основною фазою ($>75\%$) у даному зразку є клиноптилоліт

(карт. 39-1383). Домішковими фазами являються гейландит, могоаніт, каліофіліт, жісмондін, кварц, гідрат калію алюмосилікату, вказані на рис. 4 із номерами відповідних карток.

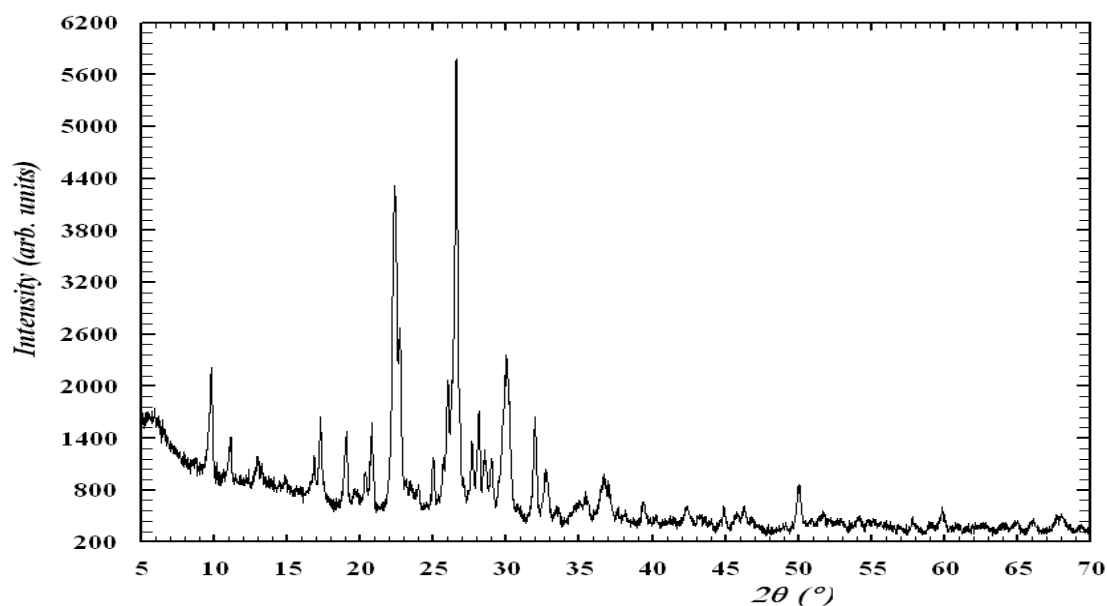


Рис. 3. Дифрактограма зразка природного цеоліту – клиноптилоліту

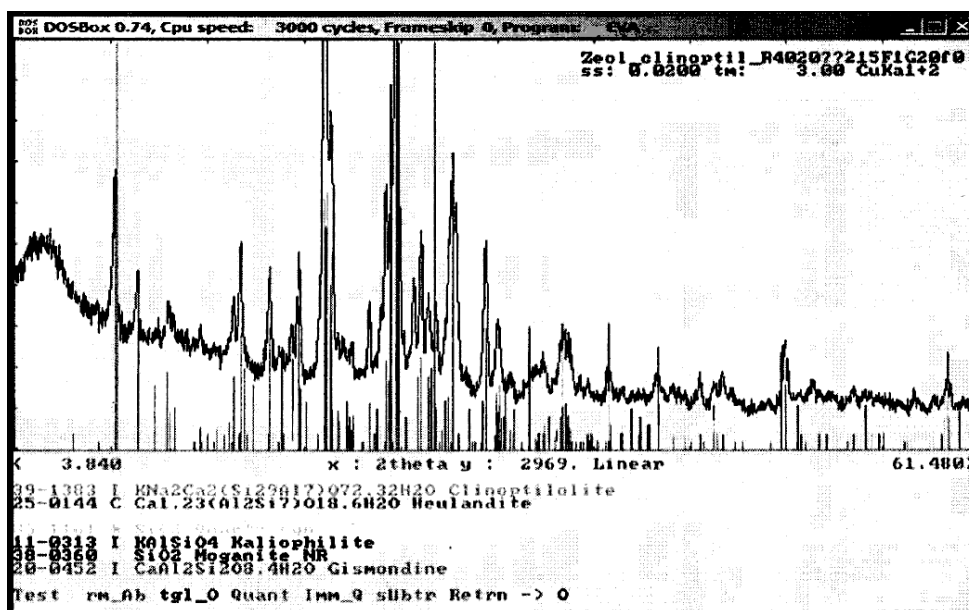


Рис. 4. Аналіз дифрактограми рис. 3.

По складу обмінних катіонів сокирницькі цеоліти відносяться до натрій – калієвих клиноптилолітів. Відповідно результатам хімічного аналізу у складі клиноптилолітів Сокирницького родовища переважають катіони натрію, калію, а кальцій і магній вміщуються у підлеглий кількості. Природний мінерал у рідких випадках мономінералізований.

У цеолітовій породі основним домішковим мінералом являється кварц. Його вміст складає 5% і більше. Основна маса кварца представлена тонкозернистою (до 0,01мм) різновидом, що утворює щільні зростання з клиноптилолітом. У клиноптилоліті відношення $\text{Ca}:\text{Mg}:\text{Na}:\text{K} = 1:0,3:3:1$. Це найбільш характерно для клиноптилолітів з Si/Al – відношенням більш 4,5.

Отже, визначена будова тетраедричного каркасу клиноптилоліту, проведено рентгеноструктурний аналіз, приведена дифрактограма, визначено хімічний склад мінералу та склад мінеральних домішок, що присутні у зразку.

Література:

1. Armbuster T. A dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandites / T. Armbuster // Am.Mineral. – 1993 – №78 – P. 260.
2. ТУ У 14,5 – 00292540.001 – 2001. Технічні умови на щебінь та пісок з природного цеоліту сокирницького родовища.
3. Бокий Г.Б. Рентгеноструктурный анализ. т.1 / Г.Б. Бокий, М.А. Порай-Кошиц. Изд-во МГУ.: М., – 1964. – 492 с.
4. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release - 1994. PA, USA.

УДК 667.6

В.О. КОМАХА, О.С. ШУЛЬГА

Київський національний торговельно-економічний університет, м.Київ

ВИМОГИ ДО ВЛАСТИВОСТЕЙ БЛИХ ПІГМЕНТІВ-НАПОВНЮВАЧІВ ЯК СКЛАДОВИХ ВОДНО-ДИСПЕРСІЙНИХ ФАРБ

Висвітлено головні властивості наповнювачів водно-дисперсійних фарб, вимоги до них та їх вплив на експлуатаційні властивості покриттів на основі наповнених фарб.

Рассмотрены главные свойства наполнителей водно-дисперсионных красок, требования к ним и их влияние на эксплуатационные свойства покрытий на основе наполненных красок.

The main properties of fillers of water-dispersion paints, its requirements and affect on the performance properties of coatings are reviewed.

Ключові слова: наповнювачі, водно-дисперсійні фарби, властивості, дисперсність, морфологія, питома поверхня.

Сучасна лакофарбова промисловість використовує широкий асортимент мінеральних наповнювачів, які дозволяють досягти бажаних властивостей покриттів і контролювати рівень собівартості продукції.

Використання у водно-дисперсійних фарбах таких мінеральних наповнювачів як крейда, каолін, тальк, кварц, барит дозволяє не тільки замінити значну частину діоксиду титану – дорогого білого пігменту, але й надати фарбам певних властивостей. Так, кварц зменшує коефіцієнт термічного розширення покриттів і знижує внутрішню напругу; водно-дисперсійна фарба, наповнена тонкодисперсною крейдою, менш схильна до розтріскування; тальк і каолін надають покриттям матовість, барит, навпроти, підвищує глянець. Крім того, заміна до 75% діоксиду титану молотим баритом практично не зменшує білизни і покривної здатності, а атмосферостійкість при цьому суттєво збільшується [1].

В рецептурах багатьох кольорових водно-дисперсійних фарб діоксид титану може бути повністю замінений наповнювачами. Звісно, до наповнювачів для чисто білих покриттів висувають підвищені вимоги по відношенню до білизни. У зв'язку з чим виробники фарб білих та світлих тонів все частіше використовують мікрокальцит (переважно імпортований) в силу його підвищеної білизни (коефіцієнт відбиття – 97%) в порівнянні, наприклад, з крейдою (85%). Але все ж у виробництві фарб кольорових і темних тонів висока білизна не потрібна, більш того для її подолання необхідно витрати більше колеровочного пігменту[2].

Враховуючи, що Україна багата на поклади мінеральних наповнювачів, таких як крейда та каоліни, вітчизняним виробникам слід звертати більше уваги на використання в рецептурах лакофарбових матеріалів більш дешевої вітчизняної сировини, що не поступається за властивостями закордонній, тим самим підсилюючи свої позиції на ринку України й світу.

Основні вимоги до крейди та каолінів як наповнювачів водно-дисперсійних фарб висуваються до:

- дисперсності;
- морфології та питомої поверхні;
- включень хромофорів та інших шкідливих домішок, кількість яких повинна бути мінімальною [3].

Гранульований склад наповнювачів повинен бути максимально вузьким: зі зменшенням вмісту як найменш тонкодисперсної, так і відносно крупнодисперсної фракцій. Параметри перетиру (дисперсності) наповнювачів за рахунок цього будуть забезпечені фракційними частинками з більш високим середнім діаметром. Відповідно реалізується можливість економії зв'язуючих матеріалів (за рахунок пониженої маслоємності), діоксиду титану, а також формування високонаповнених систем з обмеженням крупності частинок, при цьому експлуатаційні параметри не будуть погіршуватися.

Від морфології та питомої поверхні залежить ефективність взаємодії наповнювача з полімерною матрицею. Це особливо важливо в тому випадку, коли полімерні матеріали піддаються обробці ПАВ, модифікаторами та іншими добавками. Для промисловості полімерів постачаються наповнювачі з обробкою, зокрема, жирними кислотами, солями та комплексами на їх основі, що дозволяє знизити полярність поверхні наповнювачів та покращити дисперсність, зменшити водопоглинання, збільшити допустиму ступінь наповнення композиції [1, 4].

На основі вище зазначеного можна зробити висновок, що введення нових мінеральних наповнювачів в полімерні композиції дозволяє не тільки контролювати рівень собівартості продукції, а й змінювати якісний та функціональний стан композитів. Тому вимоги, що висуваються промисловістю до білих пігментів-наповнювачів в складі водно-дисперсійних фарб змінюються в досить значних межах в залежності від властивостей готової продукції.

Література:

1. Detlef Gysay. Fillers for paints. – Hannover/Germany: Vincentz Network GbmH & Co, 2006. – 199 p.
2. Кац Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов. / Г. Кац, В. Милевски; пер. с англ. под ред. П. Г. Бабаевского. М.: Мир, 1981. – 736 с.
3. Ермилов П.И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы / П.И.Ермилов, Е.А.Индейкин, И.А.Толмачев. // – Л: Химия, 1987. – 120 с.
4. Скороходова О. Н. Функциональные добавки для ЛКМ / О. Н. Скороходова // Лакокрасочная промышленность. – 2009. – №5. – С.22–26.

УДК 667:64, 667:6

Ю.О. ИСАЙ, К.О. МИРОШНИКОВА, О.С. РУБАН, А.А. СИКОРСКИЙ
Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт",
г.Киев

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ДОБАВОК НА РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ ВОЛЛАСТОНИТА

В работе рассмотрены особенности реологического поведения водных суспензий волластонита в присутствии поверхностно-активных веществ анионного и неионогенного типов. Показано, что модификаторы приводят к уменьшению стабильности коагуляционной структуры и переводу суспензии из псевдопластического в дилатантное состояние.

В роботі розглянуті особливості реологічної поведінки водних суспензій волластоніту в присутності поверхнево-активних речовин аніонного та неіоногенного типів. Показано, що аніонні модифікатори призводять до зменшення стабільності коагуляційної структури та переведення суспензії з псевдопластичного до дилатантного типу.

The purpose of this work is research rheological behavior of water suspensions of wollastonite modified with surfactants anionic and non-ionogenic types. Presented that anionic modifiers bring to stability reduction of coagulative structure and translation of suspension from pseudoplastic in the dilatant type.

Ключевые слова: волластонит, ПАВ, модификация, суспензия, реологическое поведение, гранулометрическое распределение частиц.

Целью данной работы является определение влияния поверхностно-активных веществ различной природы на реологические свойства водных суспензий волластонита.

Выбор волластонита в качестве объекта исследования обусловлен его привлекательностью с практической точки зрения. Волластонит имеет волокнистую структуру частиц и может быть использован в качестве инертного армирующего наполнителя для упрочнения плёнок покрытий [1]. Однако, он характеризуется довольно высокой активностью поверхности [2], что снижает его максимально допустимую концентрацию в композиции. Для исследований выбрано две марки этого микронизированного наполнителя от производителей из России (№1) и из Финляндии (№2).

В качестве поверхностно-активных модификаторов используются ПАВ анионного типа: полиакрилат аммония, полиакрилат натрия, метилсиликонат натрия; и неіоногенного: сополимер полиэфир-силоксанового типа. Все выбранные вещества использовались в виде промышленных продуктов производства компании ВУК Chemie GmbH (Германия).

Для исследования свойств наполнителей и их водных систем были использованы реометрия (вискозиметр Rheotest II), сорбционные измерения (метод БЭТ, адсорбент - аргон), метод Дерягина для определения геометрической удельной поверхности (прибор Т-3).

Таблица 1 – Характеристики волластонитовых наполнителей

Характеристика	Материал	
	№ 1	№ 2
Удельна поверхність (БЭТ), м ² /г	4,30	3,10
Геометрическая удельная поверхность, м ² /г	0,98	0,66
Коэффициент $S_{БЭТ}/S_{геом.}$	4,38	4,70
Маслоемкость, г / 100 г	35,0	34,5
Свободный объём упаковки частиц, об. %	0,42	0,39

При введении в систему ПАВ реологические характеристики существенно меняются в сторону снижения. Это связано с заменой противоионов (у волластонита – OH⁻ [3]) на поверхности частиц на молекулы модификатора [4], что приводит к общему снижению гидратируемости этой поверхности и, следовательно, снижению прочности коагуляционной структуры. Глубина протекания процесса зависит от природы и от концентрации ПАВ.

Установлено, что анионные модификаторы наиболее сильно снижают стабильность коагуляционной структуры суспензий, что приводит к переходу их от псевдопластического поведения к дилатантному.

Как видно из примера (рис.1), увеличение концентрации полиакрилата натрия от 0,1 до 0,5 масс. % приводит к резкому переходу суспензии из псевдопластического в дилатантный тип на всём диапазоне скоростей.

При увеличении концентрации ПАВ до 1,2 и 1,6 масс. % при низких скоростях сдвига на кривых появляется участок псевдопластичности. Вероятно, это происходит за счёт увеличения толщины слоя адсорбированного силоксанового модификатора или его разориентации, сопровождающейся увеличением сродства к воде, что позволяет повысить мобильность частиц волластонита на небольших скоростях.

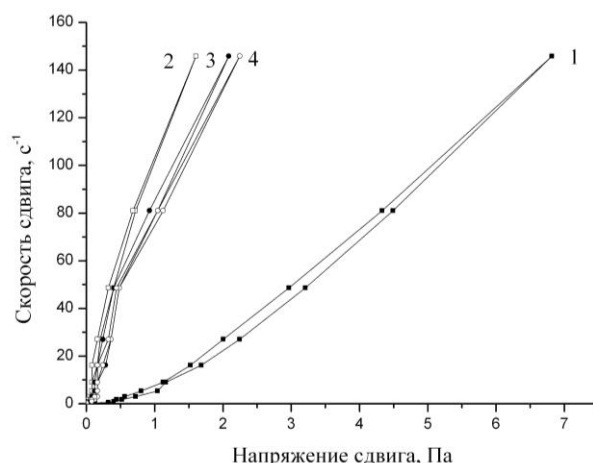


Рис. 1. Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига. Реологическая кривая водной суспензии волластонита № 2 с добавлением полиакрилата натрия в количестве: 1 – 0,1 %; 2 – 0,5 %; 3 – 1,2 %; 4 – 1,6 %.

Аналогичным образом на реологические характеристики суспензий волластонита №1 действует полиакрилат аммония, а на системы с волластонитом №2 – метилсиликонат натрия. В то же время, неионогенное ПАВ ни в одном из случаев не переводит суспензию из псевдопластического в дилатантное состояние (табл. 2).

Обращает внимание селективность типа ПАВа на стабильность суспензии волластонитов с различным соотношением l/d , что свидетельствует о различии механизмов стабилизации.

Таблица 2. – Влияние концентрации и вида ПАВ на тип* суспензии.

Концентрация модификатора, масс. %	Вид модификатора							
	полиакрилат аммония		полиакрилат натрия		метилсиликонат натрия		полиэфир – силоксан	
	Вид волластонита							
	№1	№2	№1	№2	№1	№2	№1	№2
0,1	д	п	д	п	п	п	п	п
0,5	д	п	д	д	п	д	п	п
1,2	д	п	д	д	п	д	п	п
1,6	д	п	д	д	п	д	п	п

* под типом суспензии понимается дилатантное (д) или псевдопластическое (п) поведение при сдвиге, в том случае если наличествуют и дилатантные и псевдопластические области, композиции присваивается индекс (д).

Перевод суспензии из псевдопластического состояния в дилатантное является нежелательным фактором для технологии, так как дилатантные суспензии невозможно транспортировать при больших скоростях сдвига, такие системы невозможно наносить методом воздушного и безвоздушного распыления.

Возникает вопрос о эффективности модификации поверхности волластонита. В Табл. 3. приведены значения реологических характеристик суспензий при концентрации ПАВ 0,1 масс. % для волластонита №2 (как наиболее стабильного для этой концентрации).

Таблица 3. Реологические характеристики суспензий волластонита №2

Тип ПАВ	Пределы текучести, Па		Вязкость, Па·с	
	Статический	Динамический	Статическая	Динамическая
полиакрилат аммония	0,11	3,34	0,12	38,7
полиакрилат натрия	0,20	1,23	0,20	38,2
метилсиликонат натрия	0,23	2,92	0,32	22,1
полиэфир – силоксан	0,24	2,24	0,38	24,7

Как видно из таблицы выше, при одинаковой концентрации анионные модификаторы сильнее снижают стабильность структуры, что приводит к уменьшению статического предела текучести и увеличению значений динамической вязкости. При использовании неионогенного ПАВ структура остается относительно стабильной и низковязкой при транспортировке и нанесении.

В работе установлено, что анионные поверхностно-активные модификаторы (класса полиакрилатов и метилсиликонатов) наиболее сильно снижают реологические показатели суспензий волластонита, однако, при этом также существенно снижается и их стабильность, что приводит к смене типа – от псевдопластического к дилатантному. Последнее является негативным фактором, которого следует избегать при переработке и нанесении композиции. Этого недостатка лишен неионогенный ПАВ, который не снижает стабильность материалов.

Литература:

1. Heilen, W. Additives for waterborne coatings / W. Heilen. – Vincentz Network GmbH, 2009. – 222 p.
2. Hare, C. H. Mechanisms of corrosion protection with surface-treated wollastonite pigments / C. H. Hare // Paint and coatings industry magazine. – 1998. – Vol. 1, No 40. – P. 74–82.
3. Kundu, T. K. Atomistic simulation of the surface structure of wollastonite / T. K. Kundu, K. H. Rao, S. C. Parker // Chemical Physics Letters. – 2003. – Vol. 377. – P. 81–92.
4. Ding, H. Surface modification of wollastonite by the mechano-activated method and its properties / H. Ding, S. Lu, G. Du // International journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2011. – Vol. 18, No. 1. – P. 83–88.

УДК 667:64, 667:6

Ю.О. ИСАЙ, К.О. МИРОШНИКОВА, О.С. РУБАН, А.А. СИКОРСКИЙ
Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт",
г.Киев

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЛАСТОНИТА НА РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ

В работе рассмотрены особенности реологического поведения водных суспензий волластонита в зависимости от геометрической конфигурации частиц.

В роботі розглянуті особливості реологічної поведінки водних суспензій волластоніту в залежності від геометричної конфігурації частинок.

The purpose of this work is research behavior of water suspensions of wollastonite are in-process considered depending on geometrical configuration of particles.

Ключевые слова: волластонит, суспензия, реологическое поведение, размер частиц.

Воднодисперсные лакокрасочные материалы в настоящее время являются наиболее перспективным типом материалов, который удовлетворяет требованиям экологичности и экономической эффективности. Увеличение экономической целесообразности использования этих материалов принципиально достигается повышением концентрации наполнителей в системе [1]. При этом, перед разработчиком композиции стоит задача сохранения или улучшения эксплуатационных свойств. Максимальная допустимая концентрация наполнителя в системе может быть повышена за счёт использования фактора упаковки частиц [2].

Для исследования свойств волластонитов выбрано две марки этого микронизированного наполнителя от производителей из России (№ 1) и из Финляндии (№ 2). В исследованиях использованы реометрия (вискозиметр Rheotest II), сорбционные измерения (метод БЭТ, адсорбент - аргон), метод Дерягина для определения геометрической удельной поверхности (прибор Т-3).

Суспензии наполнителей готовились при помощи лабораторной мешалки (120 об/мин, мощность привода – 0,5 кВт) якорного типа. Перемешивание осуществляли на протяжении 15 мин., после чего суспензии кондиционировались при температуре 20°C в течение 1 ч до реологических измерений.

Исследуемые волластониты незначительно отличаются по геометрической конфигурации своих частичек (соотношению длины к диаметру волокна) и их гранулометрическому распределению. Для обоих материалов характерно наличие достаточно крупных волокон с длиной до 40 мкм, хотя у №1 доля их выше чем у №2. Частицы последнего более агрегированы, увеличено количество обломков крупных волокон. Средняя длина частиц – 11,0 и 7,5 мкм соответственно. Среднее соотношение l/d для материала №1 составляет 7,3, а для материала №2 – 4,2.

Различия в размерах и конфигурации частиц обуславливают также и различия в физико-химических и поверхностных свойствах материалов (Табл. 1).

Волластонит №1 имеет более развитую поверхность, что подтверждается измерениями адсорбции по БЭТ, так и по методу Дерягина и объясняется более высокой длиной частиц и l/d у первого материала.

Показатель маслосмочности материалов практически одинаков, что объясняется с одной стороны увеличенным свободным объёмом упаковки материала №1, а с другой стороны - большей активностью (развитостью рельефа) поверхности волластонита № 2, что было подтверждено соотношением показателей полной и геометрической поверхности.

Таблица – Характеристики волластонитовых наполнителей

Характеристика	Материал	
	№ 1	№ 2
Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г	4,30	3,10
Геометрическая удельная поверхность, м ² /г	0,98	0,66
Коэффициент $S_{БЭТ}/S_{геом.}$	4,38	4,70
Маслосмочность, г / 100 г	35,0	34,5
Свободный объём упаковки частиц, об. %	0,42	0,39

Таким образом, главным отличием материалов является увеличенное практически в 2 раза соотношение l/d для частиц материала №1 в сравнении с тем же показателем для материала №2. Этот факт в значительной степени определяет стабильность структуры и реологические характеристики водных дисперсий этих материалов (рис.).

При одинаковых концентрациях (55,0 масс. %) суспензия материала №1 характеризуется более прочной структурой чем у материала №2, что выражается значением пределов текучести: 1) статического: 0,6 и 0,5 Па соответственно и 2) динамического – 21,0 и 5,0 Па соответственно. У первого материала также более выраженной является склонность к ориентации частиц, что приводит к уменьшению статического предела текучести до 0,2 Па, а динамического – до 11,4 Па после ориентации. У второго материала – уменьшение лишь до 0,4 и 4,5 Па соответственно. Значения динамической вязкости после ориентации значительно возрастают – с 59,9 до 131,7 мПа·с для материала №1 и с 17,2 до 24,2 мПа·с для материала №2. Таким образом, материалы проявляют псевдопластическое поведение и реопексный характер течения за счёт ориентации частиц в потоке.

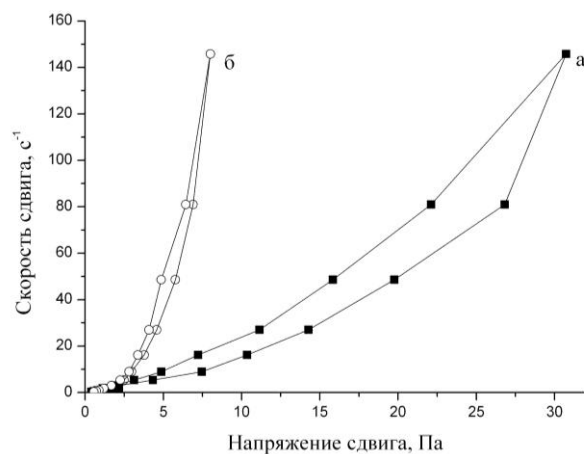


Рис.. Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига для реологических кривых водных суспензий волластонитов: а - №1; б - №2.

В работе установлено что реологические характеристики водных суспензий волластонита сильно зависят от геометрического соотношения l/d его частиц. При увеличении этого соотношения от 4,2 до 7,3 значение статического предела текучести увеличивается на 15 %, а динамического – в 4 раза, что обусловлено возрастанием влияния ориентации частиц материала в потоке.

Литература:

1. Heilen, W. Additives for waterborne coatings / W. Heilen. – Vincentz Network GmbH, 2009. – 222 p.
2. Gosh, P. Adhesive and Coating Technology / P. Gosh. – Tata Mc-Graw-Hill Education, 2008. – 172 p.

УДК 667:64, 667:6

А.А. СИКОРСКИЙ, А.А. КРАМАРЕНКО, В.И. МОЗОЛЬ, В.П. СИБИРУК
 Национальный технический университет Украины “Киевский политехнический институт”, г.
 Киев

РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ КАОЛИНА В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

В работе рассмотрены особенности реологического поведения водных суспензий отечественных каолинов разных месторождений, в присутствии поверхностно-активных веществ

В роботі розглянуті особливості реологічної поведінки водних суспензій вітчизняних каолінів різних родовищ, в присутності поверхнево-активних речовин

The purpose of this work is research rheological features of water suspensions Ukrainian kaolins of various fields, modified with surfactants.

Ключевые слова: каолин, суспензия, тиксотропия, вязкость, ПАВ, адсорбция.

Каолинит-содержащие материалы являются перспективными функциональными наполнителями для лакокрасочной промышленности, а также широко используются в других отраслях: керамической и целлюлозно-бумажной. В основном, каолиновые материалы перерабатываются в виде водных суспензий, что вызывает необходимость регулирования реологических свойств последних. Целью работы является установление влияния поверхностно-активных веществ на реологическое поведение водных суспензий каолина [1].

В качестве объектов исследования выбраны каолины марок КС-1 глуховецкого и просянского месторождений. Эти материалы значительно отличаются по минеральному и химическому составу, а, следовательно, и по активности поверхности.

В качестве поверхностно-активного модификатора используется сополимер акрил-силоксанового типа (неионогенный).

Для исследования свойств наполнителей и их водных систем были использованы реометрия (вискозиметр Rheotest 2), сорбционные измерения (метод БЭТ, адсорбент - аргон), метод Дерягина для определения геометрической удельной поверхности (прибор Т-3).

Суспензии для исследования приготавливались с использованием лабораторной мешалки (120 об/мин, мощность 0,5 кВт) и отстаивались в герметично закрытой емкости на протяжении 24 часов. После этого в суспензии вводилось необходимое количество исследуемого ПАВа и осуществлялось повторное перемешивание. Таким образом, была достигнута сначала полная гидратация (набухание) каолиновых материалов, а затем модификация поверхности их частичек [2].

Установлено что каолин просянского месторождения обладает более развитой удельной поверхностью, а, следовательно, и более высоким содержанием частиц мелкой фракции чем каолин глуховецкого (табл.). Это обуславливает отличие в физико-химических и поверхностных свойствах материалов. Поверхность просянского каолина более активна по отношению к газообразной воде.

Учитывая тот факт, что геометрическая удельная поверхность материалов одинакова, а истинная – у просянского выше в 1,4 раза, а также разницу плотностей можно сделать заключение о более высокой агрегированности просянского каолина по отношению к глуховецкому.

Таблица – Характеристики каолинов

Характеристика	Каолин	
	Просянский	Глуховецкий
Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г	15,1	11,6
Удельная геометрическая поверхность (Т-3), м ² /г	1,60	1,59
Влагопоглощение, мг/г	134	124
Маслоемкость, г/100г	43,8	41
Угол смачивания водой, град.	43	47
Истинная плотность, г/см ³	2,35	2,42

В случае использования ПАВ происходит монотонное уменьшение стабильности структуры при повышении концентрации ПАВа.

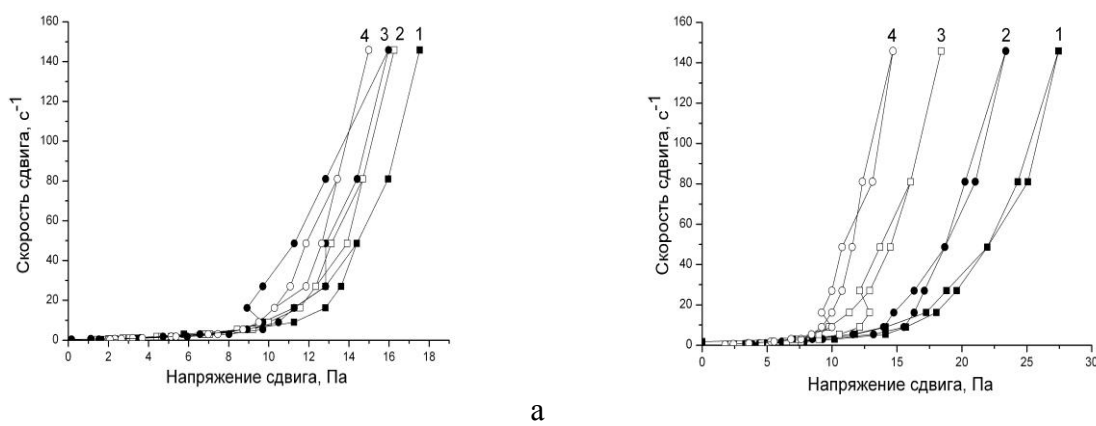


Рис. 3. Реологические кривые водных суспензий каолина в присутствии неионогенного полимера акрил-силоксанового типа:

а – глуховецкого каолина; б - просянского

1 – 0,5 масс. %; 2 - 1,5 масс. %; 3 - 3 масс. %; 4 - 5 масс. %

Таким образом, установлено, что в присутствии ПАВ прочность коагуляционной структуры каолинов снижается. При увеличении развитости поверхности материалов, их чувствительность к введению поверхностно-активных веществ увеличивается.

Результаты работы могут быть использованы в технологии изготовления лакокрасочных материалов, целлюлозной и керамической промышленности [3].

Литература:

1. Konta, J. Clay and Man: Clay Raw Materials in the Service of Man / J. Konta. – Applied Clay Science. – 1995. – Vol. 10. – P. 275–335.
2. Lawrence, W. G. Ceramic Science for the Potter / W. G. Lawrence. – 1st Edn., Canada: Chilton Book Company. – 1972.
3. Ryan, W., Properties of Ceramic Raw Materials / W. Ryan. – 2nd Edn., England: Pergamon Press. – 1978

УДК 667.62

Р.Г. ДОМІНЧЕНКО, Я.М. ЗІНЧЕНКО

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", м. Київ

ВОДНОДИСПЕРСІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

В статті розглядаються питання одержання стабільних емульсій диспергаційного типу на основі епоксидіанової смоли. Встановлено режим одержання, який забезпечує стабільність матеріалу до 240 діб, емульсія має покращені реологічні та адгезійні показники.

В статье рассматриваются вопросы получения стабильных эмульсий диспергационного типа на основе эпоксидиановой смолы. Установлен режим получения, который обеспечивает стабильность материала до 240 суток, эмульсия характеризуется улучшенными реологическими и адгезионными показателями.

The paper considers an aspects of stable emulsions of dispergation type on epoxy resin basis. The way of obtaining the material with stability to 240 days was established. Emulsion have improved rheological and adhesion properties.

Ключові слова: емульгування, епоксидна емульсія, оптимізація температурного режиму, твердіння покриття.

В промисловості на сучасному етапі сформувалась потреба в матеріалах, які могли б сумістити переваги покриттів на основі акрилових (високу атмосферостійкість) та епоксидних (адгезія до пластикових та металевих субстратів) смол. Важливим кроком на шляху до отримання таких матеріалів є одержання водних дисперсій на основі епоксидної смоли, які були б здатні до суміщення з акриловими матеріалами.

Метою даної роботи було отримання емульсій на основі епоксидної смоли диспергаційним методом, визначення оптимальних режимів їх отримання та стабілізації.

В якості полімерного плівкоутворювача в роботі обрано епоксидну смолу ЕД-20, що зумовлено її низькою собівартістю у порівнянні з імпортними аналогами, а також підвищеною твердістю та адгезією отверджених продуктів на основі цього матеріалу до ряду субстратів. Як отверджувач використано поліетиленполіамін (ПЕПА)

Емульгатором було обрано ПАР аніонного типу - поліакрилат натрію марки Axillat 32 S, оскільки значення його гідрофільно-ліпофільного балансу знаходиться в межах, рекомендованих для емульгування (від 9 до 14).

З метою оптимізації режимів одержання емульсії було створено ряд композицій, одержаних за різних режимів обробки (табл. 1). Початковий вміст води – 52 об. %, емульгатора – 3 об. %.

Якість емульсій оцінювалася за седиментаційною стабільністю, яка визначалася часом початку розшарування матеріалу в скляному циліндрі висотою 15 см. Визначався також вміст води в композиції після відстоювання протягом 180 діб. (табл. 2).

Таблиця 1 – Режимы приготування дослідних емульсій

Композиція, № п/п	Стадія 1		Стадія 2		Стадія 3	
	час, хв	T, °C	час, хв	T, °C	час, хв	T, °C
1	10	60	10	80	10	60
2	20	60	10	80	10	60
3	20	60	20	80	10	60
4	20	60	20	80	20	60
5	10	60	20	80	20	60
6	10	60	10	80	20	60
7	10	60	20	80	10	60
8	20	60	10	80	20	60

Таблиця 2 – Седиментаційна стабільність емульсій

Композиція, № пор	1	2	3	4	5	6	7	8
Стабільність, діб.	25	80	100	110	190	120	95	100
Вміст води, об. %	8,0	38,2	49,9	51,0	52,0	49,8	46,0	42,2

На основі одержаних даних, користуючись матрицею повного факторного експерименту, було одержано рівняння лінійної форми, яке описує залежність стабільності системи від тривалості стадій:

$$y = -28,0 - 1,0 \cdot x_1 + 4,25 \cdot x_2 + 5,5 \cdot x_3$$

де y – стабільність емульсії, діб; x_1, x_2, x_3 – тривалість першої, другої і третьої стадій, хв.

На основі цих висновків було одержано емульсію за наступними часовими режимами: 5 хв на першій стадії, 20 – на другій та 25 на третій. Стабільність цієї емульсії склала 240 діб, кількість води після відстоювання – 52 об. %.

Особливої уваги заслуговують реологічні показники емульсії (рис. 1). Значення меж зсуву (0,2 та 4,2 Па статична та динамічна відповідно) та граничних в'язкостей (0,16 та 41,2 МПа·с динамічна та статична відповідно) знижені у порівнянні з такими ж показниками для конденсаційних систем.

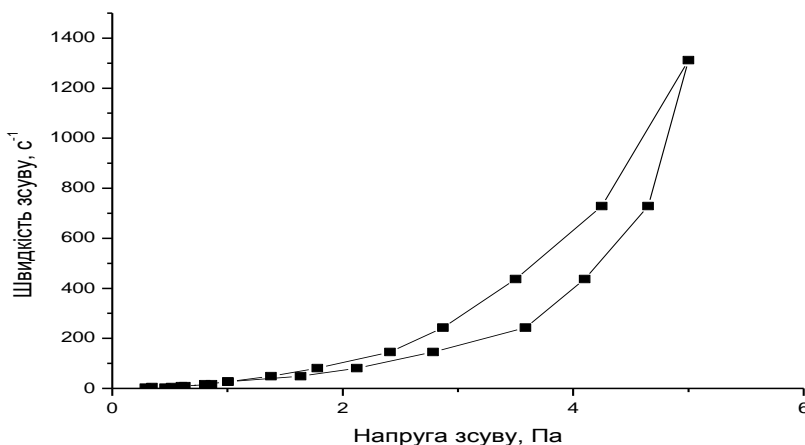


Рис. 1. Реологічна крива емульсії епоксиданової смоли.

Це зниження обумовлене підвищеним розміром частинок емульгованої смоли у порівнянні з конденсаційними системами. З технологічної точки зору така відмінність є перевагою, оскільки дозволяє знижувати в'язкість наповнених систем, внаслідок чого полегшується їх нанесення на субстрат, забезпечується ефект „розгладжування” слідів від нанесення (вплив низької статичної межі текучості).

Для перевірки здатності матеріалу до формування непористих плівок на різних субстратах було проведено отвердження емульсії шляхом введення поліетиленполіаміну в кількості 8 мас. % від маси епоксидної смоли. Матеріал з отверджувачем наносився на пористі та непористі субстрати, що визначало відмінність у часі видалення води з системи. Помічено, що найкращім чином покриття формується на непористих підкладках (Табл. 3).

Таблиця 3. Властивості покриттів на основі епоксидної емульсії

Субстрат	Скло	Цегла	Бетон	Полівінілхлорид	Сталь 08 кп
Адгезія, балів	1	1*	1	2	1
Час висихання до ступеня 5, год	16	24	18	16	16

Результати випробувань свідчать про здатність матеріалу утворювати тверді покриття з високою адгезією на різноманітних субстратах. Наявність капілярних пор в субстраті обумовлює затримку в отвердженні, що найбільш вірогідно пов'язане з підсмоктуванням водної фази з отверджувачем, внаслідок чого емульсія збіднюється на цей компонент.

В результаті проведеної роботи встановлено, що оптимізований режим одержання емульсії дозволяє виготовляти дисперсію плівкоутворювача з підвищеною стабільністю. Покриття на основі цього плівкоутворювача характеризуються високими значеннями адгезії до ряду субстратів та твердістю. Одержаний матеріал характеризується всіма перевагами термореактивних матеріалів: високою механічною стійкістю та адгезією. В той же час, такий матеріал потребує підвищення атмосферостійкості, що може бути досягнуто за рахунок суміщення з акриловими емульсіями.

Література:

1. Казакова Е.Е. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения. / Е.Е. Казакова, О.Н. Скороходова // М.:Пейнт – Медиа, 2003. – 136 с.
2. Ламбурн Р. Лакокрасочные покрытия. Теория и практика. – Санкт-Петербург.: Химия, 1991. – 512 с.
3. Хайлен В. Добавки для водорастворимых лакокрасочных материалов. – М.:Пейнт-Медиа, 2011. – 176 с.
4. Chern C. Principles and applications of emulsion polymerization. – Wiley, 2008. – 350 p.
5. Пат. 2154081 Российская федерация, МПК7 C09D163/02, C09D5/02. Способ получения эпоксидной эмульсии / Манеров В.Б., Сапрыкин М.В., Куликова О.А. и др. ; заявитель и патентообладатель – ОАО «Ярославский научно-исследовательский институт лакокрасочной промышленности», ОАО «Лакокраска». – 99100041/04, заявл. 12.01.1999, опубл. 10.08.2000, Бюл. № 21.

А.О. КЛЄЩОВА, Є.В. ОСЬКІН, О.М. ШНИРУК

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", м. Київ

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ СПІНЮВАЧА І КОНСТРУКЦІЇ ГОЛОВКИ НА ЯКІСТЬ СПІНЮВАННЯ

Розглядається вплив течії розплаву поліетилену високого тиску в зоні кутової кільцевої головки, концентрації спінювача на процес хімічного спінювання та його ступінь.

Рассматривается влияние течения расплава полиэтилена высокого давления в зоне угловой кольцевой головки, концентрации вспенивателя на процесс химического вспенивания и его степень.

The influence of melt polyethylene of high pressure in zone of corner crown ring and the effect of concentrations of foaming agent on process of chemical foaming and its degree were considered.

Ключові слова: спінення, поліетилен високого тиску, екструзія, азодикарбонамід, кутова кільцева головка.

На сьогоднішній день спінені полімерні матеріали, зокрема плівки, набувають все більшої популярності, а сфери їх застосування розширюються, завдяки таким характеристикам, як: тепло- і звукоізоляція, гарна здатність до амортизації, легкість і мала умовна густина. Вони використовуються для пакування майже всіх видів товарів, від комп'ютерної техніки до взуття і елементів фурнітури. Зміна концентрації спінюючого агента і конструкції сильно впливає на властивості і характеристики плівки.

Існують два методи спінення полімерних матеріалів: хімічний і фізичний. Перший має ряд переваг, таких як:

- відсутність великих тисків, що характерні для фізичного спізнення, при роботі зі стиснутим газом;
- відносно недорогі реагенти, екологічно не шкідливі;
- економічність способу.

Існуючі технології отримання спінених матеріалів передбачають спінення і надання розмірів та конфігурації в закритих формах, плоских або фасонних фільсах, в валкових зазорах, тобто контактних калібраторах. Мета – визначити вплив різних концентрацій спінювача на якість одержуваної рукавним способом різнотовщинної плівки, а також дослідити вплив проблемної зони кутової екструзійної головки.

Під час виконання було реалізовано:

1. Вибір технологічного екструзійного обладнання для переробки полімерної суміші, визначено основні технологічні режими процесу і обрано найбільш вигідний.
2. Розгляд характеристик плівок, одержаних в результаті застосування різних концентрацій азодикарбонаміду.
3. Аналіз впливу різних температур на процес розкладання азодикарбонаміду і побудовано відповідні графіки.
4. Побудову відповідних круглограм і розглянуто закономірності.
5. Розгляд залежності ступеня спінювання плівки від концентрації порофору і визначена його оптимальна концентрація, при якій досягається баланс між задовільною кількістю бульбашок у плівці, її товщиною і міцністю.

Для цього було отримано рукавну плівку на черв'ячно-дисковому екструдері (ЕЧД) з поліетилену високого тиску (ПЕВТ) марки 15813-020 (ГОСТ 16337-77), де спінюючим агентом виступив азодикарбонамід (АДКА) марки 204680-8 з середнім еквівалентним діаметром часток 3,5 мкм.

Розплав суміші ПЕВТ і АДКА готується на ЕЧД і під тиском подається в формувальну головку, схема котрої приведена на рис. 1. Це кутова конструкція з боковим введенням розплаву. Головний недолік головок такого типу – різна довжина шляху розплаву від входу до кільцевого формуючого каналу. На ділянці, котра ближче до входу, товщина рукава

виявляється більшою. Зсув матриці 2 регулювальними гвинтами 7 приводить до зменшення зазору між дорном і матрицею на вході розплаву і, відповідно, до збільшення з протилежного боку. Одночасно відбувається і зміна товщин рукава. Але досягнути необхідної рівнотовщинності рукава на виході з головки є проблемою. Інша особливість – у зоні злиття двох частин потоку утворюється стикувальний шов, які є слабким місцем рукава. Різнотовщинність заготовки рукава і далі рукава, різний шлях окремих ділянок потоку ускладнюють умови спінення плівок, змінюють температурне поле потоку.

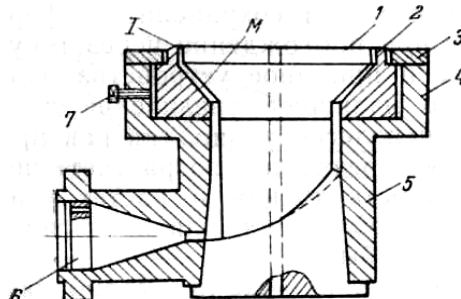


Рис. 1. Схема кутової головки з боковим введенням розплаву: 1 – дорн; 2 – матриця; 3 – кільце; 4 – корпус; 5 – дорнотримач; 6 – решітка; 7 – регулювальні гвинти; I – формуючий зазор; M – дифузійний канал

Хімічне спінювання характеризується використанням речовин, які в процесі теплової обробки розкладаються з виділенням газів. Для одержання піни рівномірної структури необхідно суворо дотримуватися як хорошої гомогенізації порофору у полімері, так і витримувати для всій маси розплаву однакові умови теплової обробки, тобто температуру і час перебування кожної частинки спінювача в зоні обробки при заданій концентрації спінювача. У цьому випадку проблемною стає зона кутової екструзійної головки.

Основний газ, що виділяється при спінюванні – азот. АДКА не розкладається повністю до газоподібних продуктів. При розкладанні утворюється 35% газу, 40% твердого залишку і 25% сублімату. Газ складається з 65% азоту, 32% монооксиду вуглецю і 3% інших газів, включаючи аміак і діоксид вуглецю.

У процесі розкладання жовтий в своїй основній формі АДКА утворює твердий залишок білого кольору [2].

Вплив температури на процес розкладання АДКА показаний на (рис. 2.) З характеру кривих видно, що з підвищенням температури швидкість розкладання АДКА і вихід газу зростає, індукційний період скорочується [1].

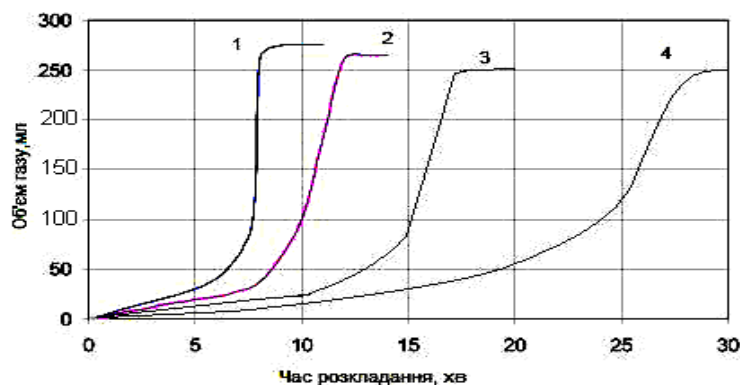


Рис. 2. Залежність виходу газу від температури і часу на прикладі порошку АДКА з розміром часток 3,5 мкм: 1 – 230°C, 2 – 220°C, 3 – 210°C, 4 – 200°C

В ході роботи отримані зразки плівок з різними концентраціями порофору і порівняні значення їх товщин. Згідно одержаних результатів побудовані круглографи, що ілюструють зміни товщини рукава плівки в процесі його формування.

На круглограмах спостерігається пік в секторі 2, який відповідає «зоні» застою в головці, в котрій в більшій мірі, ніж по периметру встигав спрацювати порофор, за рахунок того, що шлях до неї найдовший, а тому товщина плівки в цій зоні сформувалась найбільша.

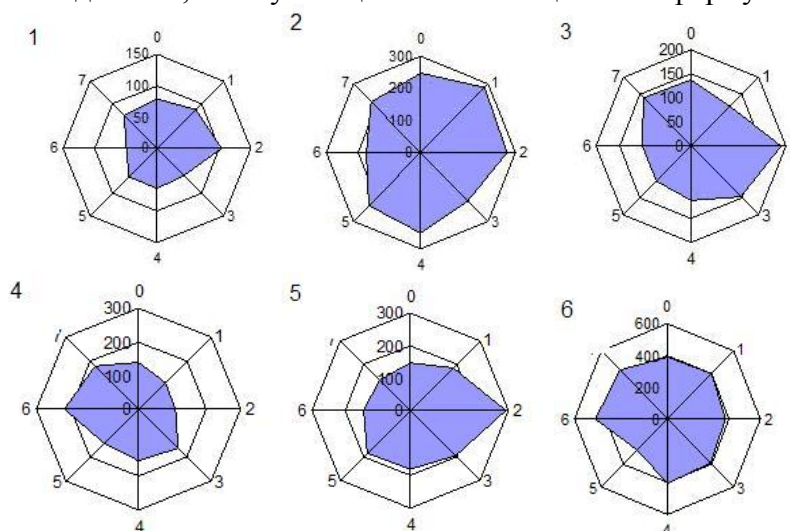


Рис. 3. Круглограми товщин плівок з різною концентрацією АДКА, %: 1 – 0; 2 – 0,3; 3 – 0,5; 4 – 0,7; 5 – 1,0; 6 – 2,0

За даними проведених досліджень, була визначена оптимальна концентрація порофору, яку наглядно ілюструє графік:

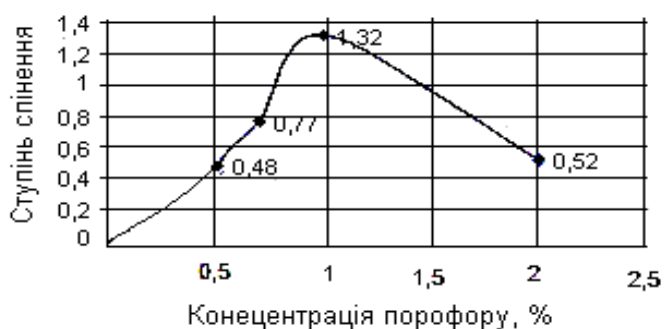


Рис. 4. Залежність ступеня спінювання плівки від концентрації АДКА

Виходячи з залежності оптимальною є концентрація, близька до 1% порофору. При концентраціях, котрі нижче 1%, ще відсутнє рівномірне спінювання ПЕВТ з-за малого розміру і кількості утворених пухирців, а при перевищенні 1% порофор починає злипатися у "флокули", котрі при досягненні температури розкладання порофору, створюють отвори в плівці, котрі суттєво зніжують міцність і мають негативний вплив на якість плівки. Цьому сприяє повздовжня і поперечна орієнтація рукава при формуванні, коли в'язкість розплаву довше не збільшується за рахунок зменшення теплопровідності спіненої плівки.

Однак інтенсифікація охолодження, як за рахунок зниження температури екструзійної головки по відношенню до температури зони дозування, а також зовнішнього та внутрішнього обдуву, сприяє розв'язанню цієї проблеми, що дозволяє досягти як до плівки значної товщини.

Література:

1. Компания Оптима. Химическое вспенивание термопластов [Электронный ресурс] Компания Оптима Режим доступа: <http://plasticherper.ru/syre/vspenivateli/107?start=1>
2. Nortex Вспенивающий агент ADC (порофор) [Электронный ресурс] Nortex Режим доступа: http://www.nortex-chem.ru/basic_chem/104

¹МЕХРЗАД СОЛТАНИБЕРЕШНЕ, ²О.М. ШНИРУК, ²В.А. БАСАЛКЕВИЧ,
²Т.С. БОЖЕНКО, ²О.Г. ОСЬМАКОВ

¹Ісламська республіка Іран,

²Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут",
м. Київ

ВПЛИВ ПРОСТОРОВОГО ЗШИВАННЯ НА ПРОЗОРИСТЬ ПЛІВКИ З ПЕВТ

Запропоновано апаратуру і методику визначення прозорості плівок. Розглянуто вплив зшивання наповненого мармуром ПЕВТ агентом "Пента-1002" на прозорість.

Предложено аппаратуру и методику определения прозрачности пленок. Рассмотрено влияния сшивки наполненного мрамором ПЕВД агентом "Пента-1002" на прозрачность.

Proposed instrument and method for determining the transparency of films. The influence of crosslinking effect of filled with marble PELD agent "Penta-1002" on transparency was considered.

Ключові слова: прозорість, полімерна плівка, наповнення, просторове зшивання.

Прозорість або її зворотна величина – каламутність, а також загальне світлорозсіювання є найважливішими оптичними характеристиками будь якого прозорого матеріалу або рідини. І якість виробленого або застосованого прозорого матеріалу, будь то полімерна плівка, упаковка, оргскло, авто скло безпосередньо залежить від цих характеристик [1].

Мутність викликається розсіюванням світла в матеріалі і може бути наслідком впливу надмолекулярної структури, ступеня кристалізації або сторонніх включень на поверхні або всередині зразка полімеру. Мутність властива тільки напівпрозорим або прозорим матеріалам і при її визначенні виміряють тільки поглинання, пропускання та відхилення променя світла матеріалом.

Зразок поміщують на шляху вузького пучка світла таким чином, що частина світла проходить через зразок, а інша не зустрічає перешкоди. Обидві частини пучка проходять в сферу, оснащену фотодетектором. Можна визначати дві величини: загальну інтенсивність пучка світла і кількість світла, відхиленого більш ніж на $2,5^\circ$ від вихідного пучка.

У даній роботі нас цікавить тільки прозорість, відхилення і відбиття світла прямого напрямку ходу променя. Виходячи з визначення прозорості, яка характеризується кількістю потоку, котрий пройшов у прямому напрямку, використовуємо фотозбільшувач, фотодатчик і мультиметр.

Фотозбільшувач (рис. 1) складається з екрану, вузла автоматики, конденсора, рамки, освітлювача. Як екран використовується укладальний ящик (футляр). Всередині футляра вмонтовано гніздо, в якому за допомогою гвинта закріплюється нижня стійка. Сійка виконана роз'ємною і складається з верхньої і нижньої частин. Вузол автоматики використовується для автоматичного наведення чіткості зображення.

Послідовність дій при вимірах наступна. Вмикається фотозбільшувач, між лінзами конденсатора в паралельному пучку світла розміщуємо зразок. Після другої лінзи конденсатора пучок світла збирається на поверхні фотодатчика, який розташовується в фокусі другої лінзи, таким чином пучок світла, що пройшов прямому напрямку, потрапляє на фотодатчик, так як у фокусі збираються паралельні промені, за допомогою мультиметра фіксується зміна опору фото резистора, що і буде мірилом кількості світлового потоку, який пройшов через зразок.

Виміряні покази мультиметра виражаються в зміні опору на фотодатчику, а прозорість буде зворотною величиною до вимірюваного опору. На рис. 2, 3 приведені деякі результати вимірювань.

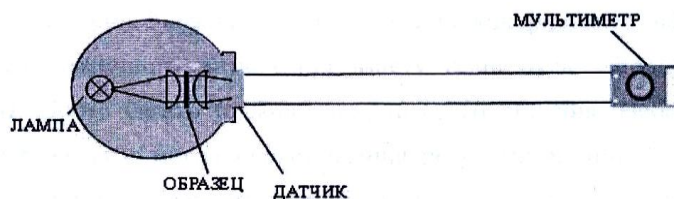


Рис 1. Схема вимірювання параметрів прозорості

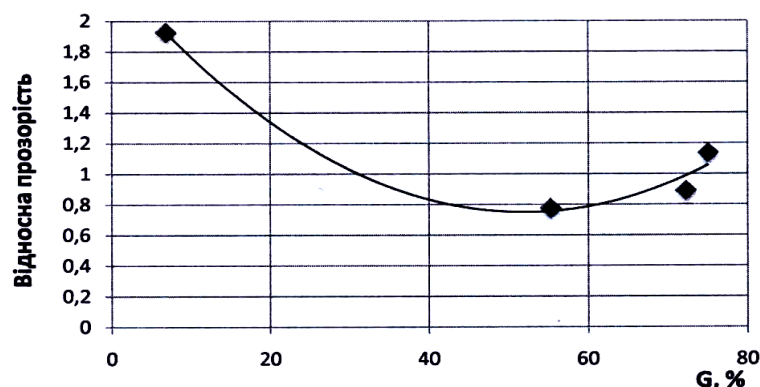


Рис.2. - Залежність прозорості плівки від ступеня зшивання

В даному випадку спостерігаємо поліноміальний характер залежності прозорості від ступеня зшивання. Зростання прозорості при високому ступені зшивання можна пояснити утворення рівномірної поверхні з геликів, яка змінює характер проходження світла.

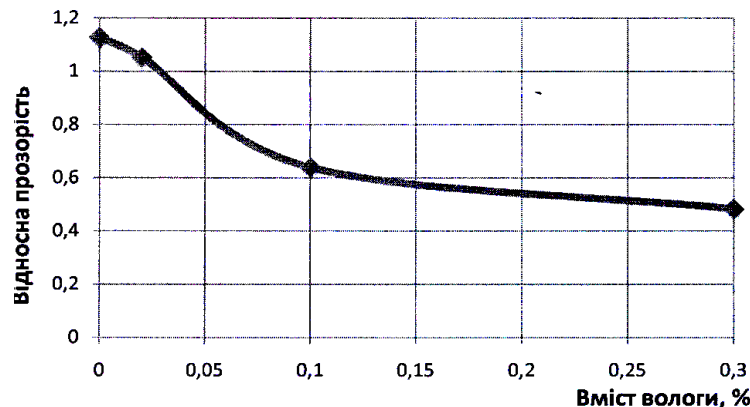


Рис. 3 - Залежність прозорості плівки від різного вмісту води при вмісті зшиваючого агента «Пента-1002» 4%

Зі збільшенням вмісту води зростає ступінь зшивання у зв'язку з передчасним початком проходження процесу зшивання, зростає кількість геликів. Відповідно зі збільшенням вмісту води зменшується прозорість отриманої плівки.

Тверді частинки, у нашому випадку мармур, затримують проходження світла, що спричиняє зменшення прозорості та зростання білизни за рахунок збільшення концентрації наповнювача.

Література:

1. Оптические свойства полимеров [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.okanit.ru.node.250>.

Т.С. БОЖЕНКО, С.Д. ПЕТРЕНКО, к.х.н., А.Д. ПЕТУХОВ, д.т.н., проф.
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»,
м. Київ

ЕКСТРУЗІЙНА ПІДГОТОВКА ЗРАЗКІВ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕНЬ НАПОВНЕНИХ ПКМ

Уточнені технологічні задачі процесу конфекціювання ПКМ, у тому числі і з досягнення максимально можливого до рецептурного складу розподілу наповнювача та інших домішок в кожному мікрооб'ємі виробу.

Уточнены технологические задачи процесса конфекционирования ПКМ, в том числе с достижением максимально возможного до рецептурного состава распределения наполнителя и других добавок в каждом микрообъеме изделия.

Technological problems of confection polymeric compositional materials (ПКМ), also problems of reaching the maximum possible compositional distribution of filling agent and impurities in every volume of product were specified.

Ключові слова: екструзія, підготовка зразків, полімерні композиційні матеріали, наповнення.

Для дослідження технологічних, структурних, реологічних, теплофізичних та інших властивостей полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) зараз в основному використовуються пресовані або відлиті зразки, одержані механічним змішуванням компонентів перед плавленням. Екструзійні ж із-за орієнтаційних ефектів і появи анізотропності при формуванні заготовок і формоутворенні зразка застосовуються обмежено. У той же час якість екструзійна підготовка розплаву ПКМ і змішування в ньому компонентів відбувається значно краще.

Одним з основних етапів технологічного процесу одержання ПКМ являється екструзійне доведення матеріалу до остаточної споживчої якості, тобто його конфекціювання з отриманням різних марок ПКМ [1]. Аналіз властивостей полімерів, одержаних на етапі синтезу, і вивчення їх можливостей модифікації далі змогу уточнити основні технологічні задачі етапу конфекціювання: забезпечення стабільності властивостей і «чистоти» базового полімеру, який поступає з етапу синтезу на етап конфекціювання («чистота» полімеру – це видалення летких, вологи, низькомолекулярних фракцій, мономерів, залишків реакційної фази, нейтралізація активних груп); регулювання в'язкості полімеру для одержання марок з заданими технологічними властивостями різних методів переробки ПКМ; модифікація і наповнення вихідного полімеру, тобто одержання ПКМ з заданим комплексом експлуатаційних властивостей; досягнення максимально можливого до рецептурного складу розподілу наповнювача та інших домішок в кожному мікрооб'ємі виробу; усереднення матеріалу для зниження коливань властивостей всередині кожної партії, що випускається.

Розвиток ринку полімерних виробів характеризується постійним зростанням цін на полімерну сировину з одночасним посиленням фізико-хімічних, експлуатаційних, економічних, екологічних вимог до продукту та його утилізації. Необхідність рішення цих проблем змушує науковців і виробників шукати альтернативні напрямки розвитку цього бізнесу.

Одним з таких напрямків являється використання ПКМ з екологічно чистими неорганічними наповнювачами, особливо для пакувальних матеріалів. Одним з найбільш поширених таких продуктів являється вапняк в різних формах. Нами досліджувались ПКМ на основі поліетилену високого тиску (ПЕВТ), наповненого мармуром. Схема підготовки зразків наступна: спочатку наважки поліетилену і мармуру змішуються механічно, потім суміш завантажується до лабораторної лінії на базі двочерв'ячного екструдера для одержання гранул відповідної концентрації вмісту мармуру, котрі подаються в одночерв'ячний екструдер експериментальної лінії для виробництва рукавної плівки, з якої здійснюється нарізка зразків для досліджень.

Використовується двочерв'ячних екструдер фірми «Jiant machinery» (Китай), який складається з матеріального циліндра (бінокля) з діаметром отворів 20 мм, двох черв'яків з паралельними осями обертання, електромеханічного приводу черв'яків. До матеріального циліндру входять секція завантаження, дві дегазаційні секції і п'ять прохідних. Всі секції мають рубашки водяного охолодження. Екструдер оснащений датчиками тиску розплаву, термопарами заміру його температури.

Черв'яки, що зачіплюються, з однаковим напрямком обертання. Вони складаються з набору гвинтових секцій різних заходів, змішувальних кулачків різної конфігурації, котрі змонтовано на шліцьовій штанзі. До головки стренгової входять фланець, який кріпиться до кінцевої секції бінокля відкидними бовтами; корпус головки; філь'єри. Решітка з фільтруючою сіткою розташована між фланцями екструдера і головки.

Повітряна сушка стренг здійснюється повітродувкою високого тиску. Подрібнення стренг відбувається на грануляторі роторного типу також фірми «Jiant machinery».

Гранули з ПЕВТ і мармуру отримували за наступними технологічними режимами: температура в зоні 1 екструдера – 114°C; температура в зоні 2 – 158°C; температура в зоні 3 – 161°C; температура в зоні 4 – 191°C; температура в зоні 5 – 191°C; температура в головці – 184°C; температура розплаву – 199°C; тиск на межі екструдера і головки – 1,7 МПа; навантаження на привід черв'яків – 5,4 А; оберти черв'яків – 37,2 об/хв; продуктивність лінії до 15 кг/год.

До складу експериментальної лінії для виготовлення рукавної плівки з прийомом рукава вверх входять: екструдер одночерв'ячний, головка кільцева, система формоутворення плівкового рукава та його охолодження, система прийому рукава з переводом його з циліндричної форми у плоску, намотувальний станок.

Основні технічні характеристики експериментальної лінії: діаметр черв'яка – 25 мм; відношення довжини черв'яка до його довжини – 25; діаметр дорна головки – 78,4 мм; діаметр матриці – 80 мм; встановлена потужність приводу екструдера – 1,5 кВт.

Принцип дії: завантажують одержану на лабораторній лінії партію гранул ПКМ з певною концентрацією мармуру в бункер екструдера, звідкіль вони попадають в зону живлення черв'яка, нагріваються, стискаються, плавляться, гомогенізуються і у вигляді розплаву транспортуються до формувальної головки. У головці формується заготовка рукава, яка після виходу з формувального зазору роздувається і витягується з одно часовим охолодженням. Перед намотуванням відбираються відрізки плівки для зразків. Після відбору зразків першої партії переходимо з цієї концентрації мармуру на інші, ретельно відслідковуємо межі між різними партіями (концентраціями).

За іншою методикою перед завантаженням гранул в екструдер концентрат мармуру механічно змішується з гранулами поліетилену у відповідному співвідношенні. Коли в бункері наважка першого зразку вичерпується, завантажують інший, а на рукаві робиться відмітка, за якою перед намотувальним станком відрізаються зразки необхідного розміру. І так робиться зі всіма наступними наважками.

Плівки отримували за технологічними режимами наведеними нижче: ширина рукава – 270...280 мм; товщина плівки – 50 мкм; температура в зоні 1 екструдера – 170°C; температура в зоні 2 – 175°C; температура в зоні 3 – 170°C; температура в головці – 170°C оберти черв'яка – 26 об/хв; продуктивність – 7 кг/год.

За результатами досліджень виготовлення зразків за першим варіантом наближає досягнення максимально можливого до рецептурного складу розподілу мармуру в поліетилені-матриці в кожному мікрооб'ємі зразку. За другим варіантом при введенні в ПЕВТ концентрату мармуру розподіл мармуру погіршується, тому що вапняк з концентрату необхідно знову розосередити гомогенно в розплаві, що в одночерв'ячному екструдері зробити важко. Виникає необхідність непрямої перевірки гомогенності розподілу мармуру в поперечному напрямку рукава підбором зон однакової гомогенності. Для цього використовується оптичне визначення прозорості плівки. А більш оптимальним варіантом є комбінація екструзійного змішування на двочерв'ячному екструдері і фінішного пресування зразків. А в цілому передісторія зразків, тобто способи їх

одержання, значно впливають на результати досліджень. Тому умови одержання зразків повинні ґрунтовно викладатись перед використанням їх для досліджень, а після досліджень – аналізуватися можливий їх вплив на результати.

Література:

1. Калинин Е.Л. Научно-технические основы и опыт создания технологических линий стадии конфекционирования конструкционных материалов / Е.Л. Калинин, М.Б. Саковцева. М.: ж. Пластические массы №11, 2003. – с.27-33.

УДК 678.5:665.9

В.Я. КРУГЛИЦЬКА, В.М. ПАХОМОВА,
П.В. АСТАФЕЄВА, Є.О. ЮНІН, Р.В. БРИГИНЕЦЬ
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»,
м.Київ

ТЕРМОСТАБІЛЬНІСТЬ НАПОВНЕНИХ ПОЛІОРГАНОСИЛОКСАНОВИХ ПОКРИТТІВ

Показано можливість застосування клиноптилоліту як наповнювача для покращення властивостей захисних високотемпературних покриттів на основі кремнійорганічного лаку. Досліджено вплив органофілізації поверхні природного цеоліту на термостабільність полімеру.

Показана возможность применения клиноптилолита как наполнителя для улучшения свойств защитных высокотемпературных покрытий на основе кремнийорганического лака. Исследовано влияние органофилизации поверхности природного цеолита на термостабильность полимера.

The possibility of application of clinoptilolite as filler to improve the properties of protective high temperature coverings on the basis of silicone lacquer is shown. The influence of organofilization of surface of natural zeolite on the thermal stability of polymer is investigated.

Ключові слова: клиноптилоліт; поліметилфенілсилоксановий лак, втрата маси, органофілізована поверхня наповнювача, термостійке покриття

При великому різноманітті лакофарбових матеріалів, представлених на вітчизняному ринку, кремнійорганічні лаки і емалі впевнено займають свою нішу, знаходячи усе більш широке застосування в різних галузях промисловості. Основною перевагою кремнійорганічних полімерів як матриці композиційних матеріалів (КМ) є їхня висока термоокиснювальна стійкість. Якщо більшість органічних полімерів у результаті витримки при температурі 250 °С протягом однієї доби вигорають більш ніж на 90%, то втрата маси кремнійорганічних полімерів у тих же умовах становить менше 10% [1]. Тому поліорганосилоксани знайшли переважне застосування в технології теплостійких КМ. Використання кремнійорганічних лаків як електроізоляційних матеріалів дає можливість при одній і тій же потужності електрообладнання зменшити його розмір в порівнянні з електрообладнанням, де застосовується органічна ізоляція. Це призводить до значної економії кольорових металів і листової електротехнічної сталі. Наприклад, для трансформатора потужністю в 3 кВт при заміні органічної ізоляції на поліорганосилоксанову економія в об'ємі складає 24%, а маси - 36%. Теплостійкість кремнійорганічних полімерів різко зростає при введенні в них дисперсних наповнювачів, зокрема, порошкоподібних металів [2]. Наприклад, кремнійорганічні лаки, дисперснозміцнені алюмінієвою пудрою, можуть тривалий час витримувати температуру 300° С та короткочасний вплив температур до 550° С.

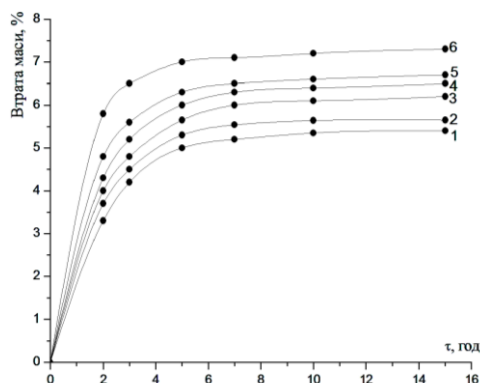
В зв'язку з цим представляє інтерес дослідити можливість застосування і пошук нових наповнювачів на базі цеолітовмісних порід для отримання термостійких композицій на

поліорганосилоксановій основі [3]. Метою даної роботи було вивчення загальних закономірностей впливу наповнювача на кремнійорганічні полімери при підвищених температурах в системах на основі кліноптилоліту, введеного у кремнійорганічний лак КО-921, за допомогою термогравіметричних досліджень при ізотермічному та динамічному режимах. Кліноптилоліт застосовували як природній (у вигляді високодисперсних порошків), так і модифікований у вигляді гомоіонних Na-, Ca-, K- та H - форм та органофілізований в різному ступені модифікаторами - октадециламіном, алкамоном ДС та циклосилазаном-1.

Термообробка в ізотермічному режимі при температурі 200 °С захисних плівок із чистого та наповненого поліметилфенілсилоксанового лаку КО-921 показала, що інтенсивна втрата маси спостерігається в перші три години обробки (рисунок 1). В подальшому втрата маси в часі зменшується та після 10 годин обробки стає незначною.

Оскільки при 200 °С процес термоокиснювальної деструкції поліметилфенілсилоксану не протікає, втрата маси в основному пов'язана з випаровуванням залишкового розчинника, частковим розпадом та видаленням домішкових низькомолекулярних кремнійорганічних продуктів, а також випаровуванням води, сорбованою природними та модифікованими формами кліноптилоліту [4].

Втрата ваги композиційних покриттів збільшується з підвищенням вмісту кліноптилоліту в лаку і досягає максимального значення при 50%-му наповненні. Більш високий ступінь вмісту кліноптилоліту призводить до зменшення втрати маси композиційного покриття, що, можливо, пов'язано з погіршенням газопроникності плівки та утрудненням видалення органічних сполук [5].



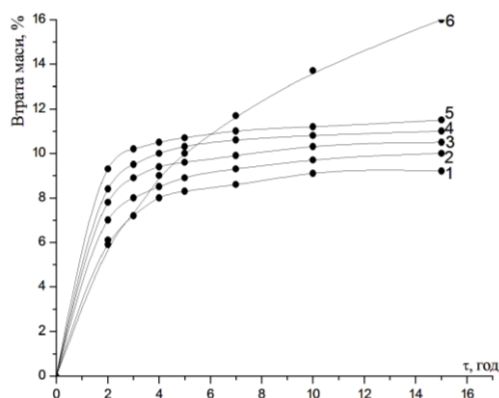
1 - лак КО-921; 2, 3, 4, 5, 6 – лак, наповнений 20, 80, 60, 40, 50% природним високодисперсним кліноптилолітом відповідно.

Рисунок 1 – Залежність втрати маси від часу термообробки в ізотермічному режимі ($t=200$ °С) покриттів із чистого та наповненого лаку КО-921.

Якщо у випадку термообробки при 200 °С (рисунок 1) наповнення поліорганосилоксану викликає зростання втрати маси, то термообробка при 300 °С (рисунок 2) показала, що маса плівки із чистого лаку зменшується в більшій мірі, ніж маса наповнених покриттів. Це свідчить про здатність кліноптилоліту підвищувати термостабільність поліорганосилоксанів. Характерно, що при термообробці при 300 °С інтенсивна втрата маси у композиційних покриттів також спостерігається в перші три години.

Максимальна втрата маси композиційних покриттів тут теж спостерігається при 50%-му наповненні. Очевидно, що з підвищенням вмісту наповнювача через більш щільну упаковану структуру погіршується дифузія кисню в товщу композиційної плівки і тим самим уповільнюється процес термоокиснювальної деструкції поліорганосилоксанів [6]. Окрім вказаного причиною інгібованого процесу при високому вмісті наповнювача в композиційній плівці може бути утруднення видалень органічних радикалів (особливо фенільних), що обрамляють основний ланцюг полімеру та їх взаємодії з киснем. Одночасно

повинна значно збільшуватись вірогідність зворотньої рекомбінації відщеплених органічних радикалів та відновлення зв'язків Si-C, що відображається в підвищенні термостабільності покриттів на основі поліорганосилоксану [6].

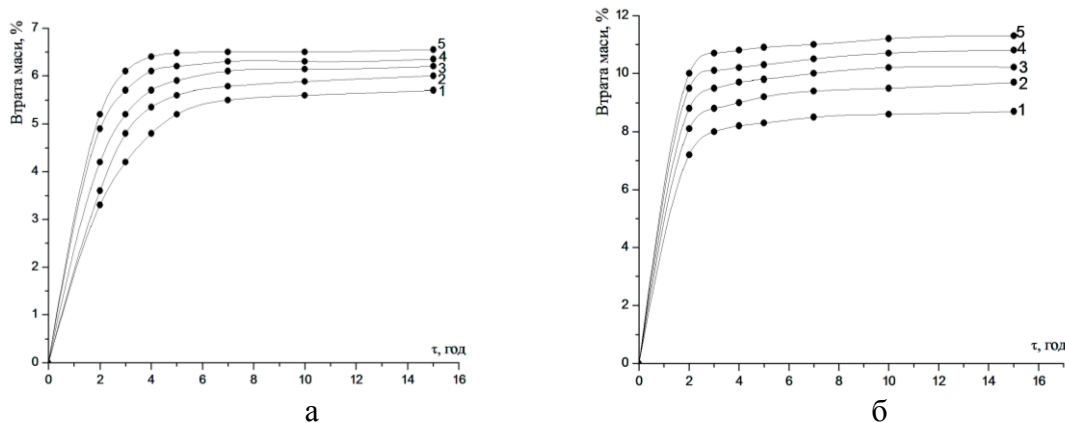


1, 2, 3, 4, 5 – лак КО-921, наповнений на 60, 20, 80, 40, 50% природним високодисперсним клиноптилолітом; 6 – чистий лак КО-921.

Рисунок 2 – Залежність втрати маси від часу термообробки в ізотермічному режимі ($t=300\text{ }^{\circ}\text{C}$) покриттів із чистого та наповненого лаку КО-921.

З метою визначення впливу природи поверхні частинок клиноптилоліту на термостабільність поліорганосилоксанів дослідили покриття, приготвлені наповненням лаку КО-921 гомоіонними та органофілізованими формами клиноптилоліту в кількості 50%. Оскільки при такому складі клиноптилоліту в композиції спостерігається максимальна втрата маси, вплив характеру поверхні клиноптилоліту на процес термоокислювальної деструкції поліорганосилоксана стає більш суттєвим [7].

Дослідження в ізотермічному режимі при температурах $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ та $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ показали, що за здатністю підвищувати термостабільність композиційних покриттів гомоіонні форми клиноптилоліту розташовуються в ряд: $\text{H}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$ (рисунок 3).



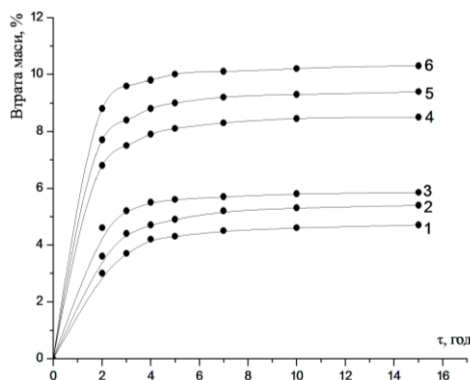
1, 2, 3, 4 – композиційні покриття, що містять Н-, Na-, К-, Са - форми клиноптилоліту відповідно; 5 – композиційне покриття, що містить природний клиноптилоліт.

Рисунок 3 - Залежність втрати маси від часу термообробки в ізотермічному режимі (а - $t=200\text{ }^{\circ}\text{C}$; б - $t=300\text{ }^{\circ}\text{C}$) композиційних покриттів

Відносно низькі значення термостабільності покриттів, що містять Са – форму клиноптилоліту, можна пояснити каталітичним впливом іонів Ca^{2+} на термоокислювальну деструкцію поліорганосилоксанів [4].

Подальше дослідження термостабільності композиційних покриттів, що вміщують органофілізовані форми клиноптилоліту, не виявили чітко вираженої залежності між втратами маси покриттів та ступенем органофілізації поверхні частинок клиноптилоліту.

Ці покриття при термообробці втрачають за масою таку ж кількість, як і композиції, що вміщують природні і гомоіонні форми клиноптилоліту. При порівнянні термостабільності покриттів, що вміщують наповнювачі, поверхня яких є гранично органофілізованою різними модифікаторами, виявлено деякі переваги композиції, наповненої клиноптилолітом, модифікованим циклосилазаном (рисунок 4).



1, 4 – 0,7% циклосилазану-1; 2, 5 – 1% ОДА; 3, 6 – 0,5 % алкамону ДС на поверхні частинок клиноптилоліту.

Рисунок 4 – Залежність втрати маси від часу термообробки в ізотермічному режимі при температурі 200 °С (криві 1-3) та 300 °С (криві 4-5) композиційних покриттів

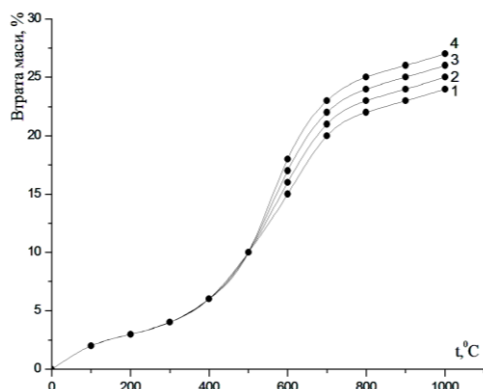
Дані з втрат маси композиційних покриттів після п'ятнадцятигодинної термообробки в ізотермічному режимі свідчать про незалежність термоокиснювальної деструкції поліорганосилоксану від ступеня органофілізації наповнювача (таблиця).

Дослідження процесів термоокиснювальної деструкції чистого та на 50% наповненого поліорганосилоксану органофілізованими формами клиноптилоліту на дериватографі системи Паулік, Паулік і Ердеї [8] показали, що на зміну втрати маси наповнених поліорганосилоксанів ступінь органофілізації поверхні клиноптилоліту впливає незначно. Дериватографічними дослідженнями, як і при термообробці в ізотермічному режимі, не виявлена залежність зміни втрати маси композиції від ступеня органофілізації наповнювача. При цьому існує залежність між хімічним складом модифікатора поверхні наповнювача та зменшенням маси композиції [9].

Таблиця – Втрата маси композиції на основі лаку КО-921 (%) та органофілізованого клиноптилоліту

Температура обробки, °С	Вміст модифікатора на поверхні мінералу, %					
	0,1	0,3	0,5	0,7	1,5	1,8
Октадециламін						
200	7,41	7,25	7,62	7,88	7,37	7,84
300	11,29	11,37	11,62	11,56	11,45	11,38
Алкамон ДС						
200	8,12	7,94	8,06	8,41	8,24	8,29
300	12,21	12,16	12,07	11,96	12,43	12,36
Циклосилазан-І						
200	6,42	6,76	6,58	6,67	6,89	6,91
300	10,68	10,75	10,34	10,71	10,82	10,98

В зв'язку з вищевказаним на рисунку 5 наведені графіки залежностей втрати маси від температури тих композицій, які містять клиноптилоліт з оптимальною кількістю модифікаторів на поверхні.



1, 2, 3 – композиції, що містять клиноптилоліт із 0,7% циклосилазану-1, 1,0% ОДА та 0,5% алкамона ДС на поверхні відповідно; 4- композиція, що містить природний клиноптилоліт.

Рисунок 5– Залежність втрати маси від температури за даними дериватограм плівок із чистого та наповненого на 50% лаку КО-921 природним та органофілізованими формами клиноптилоліту.

Вплив хімічного складу модифікатора поверхні наповнювача на термоокиснювальну деструкцію кремнійполімеру проявляється тільки в області різкої втрати маси (рисунок 5). В цій області можна простежити вплив органофілізації наповнювача на термостабільність композиційного покриття [10]. За кутами нахилу кривих залежностей втрати маси від температури термообробки в динамічному режимі можна робити висновок про швидкість процесів термоокислювальної деструкції. За даними на рисунку 5 можна стверджувати, що композиції, які вміщують клиноптилоліт з циклосилазаном на поверхні, відрізняються більш високою термостабільністю в порівнянні з поліорганосилоксанами, наповненими мінералом, який органофілізований іншими дослідженими модифікаторами.

Отже, використання природного клиноптилоліту як наповнювача кремнійорганічного лаку покращує теплозахисні властивості композиційної плівки. При цьому оптимальний вміст наповнювача становить 50%, а гранична органофілізація поверхні цеоліту циклосилазаном запобігає руйнації та збереженню цілісності покриттів при підвищених температурах.

Таким чином, показана висока ефективність застосування природного і модифікованого клиноптилоліту в складі термостійкого покриття різного функціонального призначення. Надалі представляється доцільним дослідження впливу інших модифікаторів на властивості кремнійорганічних сполучних і композиційних матеріалів на їхній основі, а також розширення спектра їх практичного використання.

Література:

1. Гивлюд М. М. Покриття для високотемпературного захисту конструкційних матеріалів / М. М. Гивлюд, І. В. Ємченко // Механіка і фізика руйнування будівельних матеріалів та конструкцій: Зб. наук. праць. – Львів: Каменяр, 2005. – С. 472-476.
2. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Пер. с англ. под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски.- М.: Химия, 1961. - 736с.
3. Сухарева Л.А. Долговечность полимерных покрытий / Л.А. Сухарева - М.: Химия, 1984. – 368 с.

4. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров / М.Т. Брык - М.: Химия, 1989. - 192с.
5. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов - М.: Химия, 1977. - 304с.
6. Колупаев Б.С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем / Б.С. Колупаев - Львів: Вища школа, 1980.- 284с.
7. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров / А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеев - М.: Химия, 1983.-176с.
8. Корякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Корякина - М.: Химия, 1988. - 272с.
9. Терликовский Е.В., Круглицкий Н.Н. Определение оптимальной степени модифицирования наполнителей композиционных полимерных материалов / Е.В. Терликовский, Н.Н. Круглицкий // Композиц. полимер. материалы, 1982. -В.15. - С.14-18.
10. Гивлюд М.М. Вогнетостійкість покриття на основі наповнених полісилоксанів / М.М. Гивлюд, В.Б. Лоїк // Пожежна безпека: Зб. наук. праць. – Львів, 2009. – №15. – С. 31-37.

УДК 620.01

РОМАН МІЛОЦЬКИЙ.^{1,2}, ШАРЛЕН ЛАМБАРІ², ФАБ'ЄН ПОНСАН – ЕПАЙАРД²,
ДОМІНІК ДЕБАРНО²

¹ Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»,
м. Київ, Україна

² Університет міста Ле Ман, інститут молекул і матеріалів, департамент полімерів та
колоїдних систем, Ле Ман, Франція

МЕТАЛІЗАЦІЯ ВИРОБІВ З ПЛАСТМАС БЕЗ Cr⁺⁶

Розглянуто метод плазмового напилення металів на полімери і композиційні матеріали. Даний метод дозволяє знизити токсичність процесу металізації і підвищити якість отриманих покриттів.

Рассмотрен метод плазменного напыления металлов на полимеры и композиционные материалы. Данный метод позволяет снизить токсичность процесса металлизации и улучшить качество получаемых покрытий.

A method of plasma deposition of metals on polymers and composite materials was examined. This method allows to reduce the toxicity of metallizing process and to improve the quality of the coatings.

Ключові слова: плазмове напилення, металізація, адгезія.

Сьогодні промисловість має зростаючий інтерес до отримання металевих шарів на виробі з пластмас і композиційних матеріалів. Типові області їх застосування: різноманітні покриття в індустрії упаковки для харчових продуктів, декоративні покриття, мікроелектроніка і захисні елементи. Крім того, металізовані пластмасові деталі все більше і більше використовуватися в автомобільній промисловості через їх низьку вагу [1].

В даний час для нанесення покриттів на пластмасові деталі і композити доступні різні методи, які умовно можна поділити на фізичні та хімічні. Саме хімічні методи (хімічна металізація в розчинах, електролітична металізація) сьогодні найбільш поширені в промисловості. Однак це складні процеси, що включають багато проміжних стадій. Крім того, головною проблемою хімічних методів є використання небезпечних сполук (Cr⁺⁶) під

час процесу травлення. Все це змушує шукати нові альтернативні методи осадження металів на поверхні пластиків [2].

Мета цієї роботи – розробити метод нанесення металевого покриття без використання Cr^{+6} . Для здійснення цієї мети в роботі використовується технологія плазми. Нанесення першого провідного шару металу можливо здійснити кількома способами. Його формують як шляхом активації плазмою, з наступним осадженням металу методом магнетронного розпилення, так і за допомогою плазмового осадження металоорганічних сполук.

Дослідження проводилось на наступних полімерах: ABS (акрилонітрил-бутадієн-стирол), ABS / PC (акрилонітрил-бутадієн-стирол / полікарбонат) і ПЕЕК (поліестер ефір кетон).

Перед металізацією, поверхні полімерів були активовані (щоб поліпшити зчеплення металевого шару) за допомогою радіочастотної плазми (13,56 МГц) в атмосфері аргону. Дослідження, які здійснювались шляхом вимірювання змочуваності поверхні показують, що зміна потужності розряду, швидкості потоку газу, природи газу і часу обробки поверхні може змінювати гідрофільність поверхні. Після плазмової обробки, на полімери, методом магнетронного розпилення катода при певних умовах досліду (робочий тиск = $7 \cdot 10^{-3}$ мбар, витрати аргону - 50 sccm $P = 200$ Вт), наносять тонкий шар міді. Адгезія металічного шару була досліджена за допомогою склерометричного методу, а також випробуванням на відрив. Дані після проведення склерометричного тесту надані в таблиці. Отримані результати дозволяють зробити висновок, що адгезія металічного шару є більш високою у випадках активації поверхні полімеру плазмою.

Таблиця. Результати проведення склерометричного тесту

% відшаровування	Без плазмової активації поверхні	З плазмовою активацією поверхні
ПЕЕК	30%	1%
ABS	65%	5%
ABS / PC	70%	7%

Література:

1. De Bruyn, K., Van Stappen, M., De Deurwaerder, H., Rouxhet, L., & Celis, J. P. (2003). Study of pretreatment methods for vacuum metallization of plastics. *Surface and Coatings Technology*, 163-164, 710–715.
2. Petit-Boileau S., Pour obtenir le grade de Docteur de l'université Paris 6. Sujet : « Préparation de surface du PET avant métallisation : étude et comparaison des procédés laserexcimère et plasma hors-équilibre ». Spécialité : Génie des Procédés et Hautes Technologies. Thèse soutenue le jeudi 22 mai 2003.

АЛФАВІТНИЙ ПОКАЗНИК

Barabash E.S.	94	Круш Є.А.	66
Blokha N.N.	94	Кулинич А.В.	96
Saenko N.V.	94	Ламбарі Ш.	148
Skripinets A.V.	94	Левківська О.М.	69
Абрамов Н.В.	46	Лобода П.И.	75, 84
Астафєєва П.В.	143	Лутай А.М.	25, 27, 30
Басалкевич В.А.	139	Лютий П.В.	78
Баумер В.Л.	122	Малашук Н.С.	96
Безпала Л.О.	55	Медведєва В.І.	104
Берладир К.В.	90	Мельник Л.О.	109
Богатиренко О.О.	109	Микулєнок И.О.	75
Боженко Т.С.	139, 141	Миронюк О.В.	57
Бригинець Р.В.	143	Мирошникова К.О.	126, 129
Бричка А.В.	51	Михасик В.М.	62
Бричка С.Я.	51	Мищенко С.Ю.	107
Будник А.Ф.	90	Мікульонок І.О.	82, 84
Буртна І.А.	99	Мілоцький Р.В.	148
Буюн О.О.	17	Можеєнко Ю.О.	91
Васильєва О.О.	57	Мозоль В.И.	131
Василькевич О.І.	55	Мурашко М.М.	99
Витвицкий В.М.	96	Неїло А.Б.	22
Волкотруб Н.П.	87	Носанчук Т.П.	66
Гачечіладзе О.О.	99	Нудченко Л.А.	122
Герасимов Г.В.	96	Оськін Є.В.	136
Глуховський В.В.	16, 35, 39	Осьмаков О.Г.	53, 107, 109, 113, 116, 139
Глуховський І.В.	35, 39	Пастух А.С.	113, 116
Головка Л.Ф.	25, 27, 30	Пасько Н.И.	107
Головка О.В.	102	Пахомова В.М.	22, 53, 143
Гончаренко В.В.	75, 84, 96	Петренко С.Д.	141
Гончаренко М.В.	75, 84	Петухов А.Д.	104, 119, 122, 141
Гончарук О.О.	25, 27, 30	Пижова К.Д.	111
Гринько І.М.	111	Піднебесний А.П.	102, 104, 111
Грубський А.А.	104	Пішкало М.М.	20
Гусарь Ю.В.	104	Поднебесный А.П.	107
Дашкова Т.С.	35, 39	Понсан–Епайард Ф.	148
Дебарно Д.	148	Прилуцкий М.И.	87
Домініченко Р.Г.	133	Пристайлов С.О.	84
Дорогань Н.О.	10, 66	Рассолова Л.О.	53
Дребезова Л.П.	107	Романчук Б.В.	69
Дубровин И.В.	32, 46	Рубан О.С.	126, 129
Зінченко Я.М.	133	Руденко П.В.	90
Зубенко Ю.В.	109	Савельєва Н.В.	107, 109, 111
Исай Ю.О.	126, 129	Сауліна Ю.В.	69
Казарин Д.А.	87	Свидерский В.А.	90
Кашин Г.Н.	32	Свідерський В.А.	10, 60, 111, 119
Кімак І.М.	104	Сибирук В.П.	131
Клєшова А.О.	136	Сидоренко К.С.	16
Козловська О.О.	102	Сикорский А.А.	126, 129, 131
Комаха В.О.	125	Сіволапов П.В.	57
Котел Л.Ю.	51	Сіцінська Л.В.	82
Крамаренко А.А.	131	Солтаниберешне М.	139
Кривенко А.В.	113, 116	Сокольцов В.Ю.	64
Круглицька В.Я.	22, 53, 143	Сороченко В.Г.	25, 27, 30

Струкова К.С.	62	Шаповал А.А.	69
Ткаченко А.О.	75, 84	Шаповал Арт.А.	69
Токарчук В.В.	55, 60, 64	Шевченко В.С.	82
Томас А.А.	90	Шнирук О.М.	113, 116, 136, 139
Фаваз Н.А.	60	Штемберська М.В.	64
Флейшер Г.Ю.	55	Шульга О.С.	125
Харченко О.О.	49	Юнін Є.О.	143
Черняк Л.П.	10, 66	Юрченко А.В.	113, 116
Шадріков О.С.	119, 122	Яковенко Л.О.	102
Шалькевич О.О.	82		