



Міністерство освіти і науки, молоді  
та спорту України  
Національний технічний університет України

“Київський політехнічний інститут”  
Хіміко-технологічний факультет

## МАТЕРІАЛИ VI МІЖНАРОДНОЇ НАУКОВО - ТЕХНІЧНОЇ WEB - КОНФЕРЕНЦІЇ “КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ”



м. Київ 2012

**Міністерство освіти і науки,  
молоді та спорту України  
Національний технічний  
університет України  
“Київський політехнічний інститут”**

Рекомендовано Вченою радою  
хіміко-технологічного факультету  
(протокол №3 від 26 березня 2012 р.)



**МАТЕРІАЛИ VI МІЖНАРОДНОЇ  
НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ  
WEB-КОНФЕРЕНЦІЇ  
“КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ”**  
(свідоцтво УкрНТІ №39 від 11 січня 2012 р.)

березень-квітень 2012 р.

**м.Київ**

## СКЛАД РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ VI 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»
Ткач Н.О.	к.т.н., доцент, доцент кафедри ХТКМ, ХТФ, НТУУ «КПІ»
Токарчук В.В.	к.т.н., доцент, доцент кафедри ХТКМ, ХТФ, НТУУ «КПІ»
Глуховський В.В.	к.т.н., доцент, доцент 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  
Укладачі: Мельник Л.І., Пахомова В.М.  
Дизайн обкладинки: Осьмаков О.Г.

Збірка матеріалів VI Міжнародної науково-технічної WEB-конференції  
«Композиційні матеріали»  
(травень 2012 р) Укладачі: Мельник Л.І., Пахомова В.М. 219 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 120 примірників  
(с) Усі права авторів захищені. Використання  
матеріалів тільки з письмової згоди авторів, 2012

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

1	Заремба О.І., Гладишевський Р.Є.	Заміщення Cu/Fe у структурі сполуки $Sr_8Ca_6Cu_{24}O_{41}$	12
2	Ключникова Н.В.	Исследование влияния влажности неметаллической составляющей на свойства керамометаллического композита	14
3	Чверенчук А.І., Пона О.М.	До питання кількісної оцінки виходу NaA цеоліту синтезованого з метакаолініту	17
4	Ломаченко Д.В.	Интенсификация помола шлакопортландцемента с добавкой на основе отхода производства резорцина	19
5	Глуховський І.В., Глуховський В.В., Дашкова Т.С.	Вплив параметрів пресування на властивості виробів на основі в'язучих контактнo- конденсаційного твердіння	21
6	Глуховский В.В., Глуховский И.В., Дашкова Т.С.	Технологии обращения с радиоактивными отходами	27
7	Глуховский И.В., Глуховский В.В., Дашкова Т.С.	Современные технологии иммобилизации опасных отходов	32
8	Дорогань Н.О., Черняк Л.П.	Склад і коагуляційна структура цементного шламу	37
9	Горбик П.П., Дубровин И.В., Филоненко М.Н., Кашин Г.Н.	Полие наносферы оксида кремния – перспективный наполнитель для композиционных материалов	41
10	Кухаренко С.А.	Исследование взаимодействия стеклообразующих систем с различной температурой трансформации	43
11	Піскач Л. В., Олексеюк І. Д., Парасюк О. В.	Одержання композитних матеріалів складу евтектичних точок в системах $Ag_8B^{IV}X_6-A^{II}X$	45
12	Головко Л.Ф., Сороченко В.Г., Лутай А.М., Гончарук О.О., Кагляк О.Д.	Визначення оптимальних режимів спікання абразивних композитів із надтвердих матеріалів інструментального призначення	47
13	Головко Л.Ф., Сороченко В.Г., Лутай А.М., Гончарук О.О., Кагляк О.Д.	Визначення впливу технологічних параметрів лазерного спікання на властивості абразивних композитів із надтвердих матеріалів	50
14	Семірягін С.В., Токарчук В.В., Сокольников В.Ю.	Використання відходів вуглевидобування в цементній промисловості	56

15	Головко Л.Ф., Гончарук О.О., Лутай А.М., Ключников Ю.В.	Влияние лазерного нагрева на фазовый состав и структуру кубического нитрида бора	58
16	Тургунов Т.Ш., Токарчук В.В.	Влияние вида активной минеральной добавки на физико-механические свойства облегченного тампонажного цемента	61
17	Токарчук В.В., Сокольников В.Ю., Шпілер Г.С.	Вплив стану кремнезему на його реакційну здатність	64
18	Бондар О.О., Гречанюк В.Г.	Вплив відходів паперово-картонного виробництва на експлуатаційні характеристики виробів на основі гіпсоцементнозольних в'язучих	67
19	Шинкевич Е.С., Луцкин Е.С., Койчев А.А., Доценко Ю.В., Тымняк А.Б.	Оценка активности известково-кремнеземистых дисперсных систем с использованием экспериментально-статистического моделирования	69
20	Круглицька В.Я., Пахомова В.М., Осьмаков О.Г., Романчук В.С.	Вплив алюмосилікатного наповнювача на фізико-механічні властивості захисних покриттів	72
21	Булана О.В., Куц Л.І.	Реакційна здатність цементних сировинних сумішей в залежності від природи карбонатного компоненту	74
22	Булана О.В., Куц Л.І.	Модифікований гіпс – екологічний матеріал для будівництва	76
23	Нудченко Л.А., Свидерский В.А.	Влияние состава и физико-химических свойств пыли на эффективность пылеподавления	79
24	Головко Л.Ф., Сороченко В.Г., Лутай А.М., Гончарук О.О., Кагляк О.Д.	Дослідження фізико-хімічних процесів при лазерному спіканні композитів із надтвердих матеріалів інструментального призначення	81
25	Примаченко В.В., Мартыненко В.В., Бабкина Л.А., Савина Л.К.	Опыт производства и применения композиционных огнеупоров, разработанных в ПАО «УКРНИИО имени А.С. Бережного» для предприятий Украины	84
26	Івашенко І. А., Данилюк І. В., Олексеюк І. Д.	Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $Ag_2Se - Ga_2Se_3 - In_2Se_3$	87
27	Дашкова Т.С. Глуховський І.В., Глуховський В.В.	Неорганічні в'язучи на основі відходів теплових електростанцій	89
28	Варшавец П.Г., Левановская Н.Ф., Огородник И.В.	Повышение эксплуатационных свойств кирпича	91
29	Ткач Н.О., Солодка О.В.	Дослідження гранулометричного складу вітчизняних карбонатних наповнювачів	95

30	Йекані А., Сікорський О.О., Земляной І.В., Миرونюк О.В., Свідерський В.А.	Реологічні характеристики лакофарбових матеріалів на основі каолінів	97
31	Пішкало М.М.	Проблеми, що виникають при створенні ніздрюватих бетонів пониженої середньої густини	99
2	Пона М.Г., Боровець З.І., Кобрин О.В.	Синтез штучного воластоніту через стадію гідротермальної обробки	100
33	Luong Duc Long, Tokarchuk V.V.	Cements with non-traditional mineralogical composition	101
34	Харченко О.О.	Гідросилікати кальцію як наповнювачі силікатної фарби	102
35	Лобанов О. Ю., Свідерський В. А.	Вплив модифікації поверхні ніздрюватих бетонів на їх фізико-механічні властивості	104

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

36	Сідоров Д.Е., Сівецький В.І., Колосов О.Є., Дудар Ж.О.	Зміна коефіцієнту теплопровідності поліетилен-поліпропиленової композиції при зварюванні	106
37	Сідоров Д.Е., Колосов О.Є., Сербін В.П., Кривошеев В.С., Сокольський О.Л., Дудар Ж.О.	Полімерні матеріали, що застосовуються у пакуванні, та їх здатність до зварюваності	108
38	Колосов О.Є., Сівецький В.І., Сербін В.П., Кричковська Л.А.	Технологічні засади процесів виготовлення реактопластичних конструкційних полімерних композиційних матеріалів	110
39	Сівецький В.І., Колосов О.Є., Кривошеев В.С., Кушнір М.С., Олексишен В.О., Івіцький І.І.	Дослідження процесу змішування та формування високопоризованих термопластичних виробів екструзійним методом	112
40	Герцик О.М., Ковбуз М.О., Бойчишин Л.М., Сеньків Н.П.	Каталітичні явища в процесі створення металополімерних композицій	114
41	Домніченко Р.Г.	Водорозчинні епоксидні лакофарбові матеріали	116
42	Огар Г.О., Шевчук О.М., Токарев В.С.	Фотополімерні композиційні матеріали на основі метилметакрилат-ко-малеїновий ангідрид з прищепленими фрагментами бензоїну	118

43	Цвиркун Е.А., Эбич Ю.Р., Зыбайло С.Н., Полоз А.Ю.	Оценка элементоорганических третичных алкоксиаминов в анаэробных клеевых композициях	120
44	Пашенко Е.А., Лажевская О.В., Черненко А.Н. Вознюк А.О.	Особенности отверждения эпоксидных олигомеров, модифицированных комплексами металлов	122
45	Михальчук В.М., Жильцова С.В., Лыга Р.И., Луговая А.А., Гуртовой Д.В.	Эпоксидно-силоксановые композиты на основе эпоксидных смол и этоксисиланов	124
46	Жовтун О.В., Горбань І.А., Дзюба Р.К., Кухаренко Л.М.	Композиційні матеріали на основі полімерів	126
47	Лукашев В.К., Онда В.И., Веренич А.А.	Закономерности образования зоны насыщения в гранулах нитратов целлюлозы при обработке их пластификаторами	128
48	Огенко В.М., Дубровина Л.В., Набока О.В.	Углеродсодержащий композиционный материал, полученный карбонизацией поливинилиденфторида с хлоридом никеля в матрице	131
49	Бричка С.Я., Котел Л.Ю., Бричка А.В.	Алюмосиликатные нанотрубки в полимерных композиционных материалах	133
50	Сіренко Г.О., Солтис Л.М., Свідерський В.П.	Вплив складу полімерних композитних матеріалів на тертя та зношування в умовах компресора без мащення високого тиску	135
51	Полторацька Н.В., Горелов Б.М.	Немонотонна термодеструкція композицій поліефірної смоли з доломітом та нанокремнеземом	138
52	Пыжова Е.Д., Савельева Н.В., Поднебесный А.П., Гринько И.Н.	Влияние агрессивной среды на стойкость силиконовых резин	140
53	Поднебесный А.П., Жуковская Н.В., Ильина Е.Ю., Евдокименко А.Н.	Влияние оксида хрома на свойства силиконовых композиций холодного отверждения	142
54	Дребезова Л.П., Пасько Н.И., Савельева Н.В., Поднебесный А.П., Полищук Л.А., Мищенко С., Осьмаков О.Г.	Исследование свойств резин на основе каучуков общего назначения с применением таурита «ТС-Д»	147
55	Буртная И.А., Гачечиладзе О.О., Ружинская Л.И.	Вторая "жизнь" шин	149

56	Пархомчук Ж.В., Руденко П.В.	Возможность использования вторичного измельченного углепластика при формировании углефторопластового композитного материала	153
57	Берладир К.В., Руденко П.В.	Использование вальцевания в технологическом процессе измельчения вторичного углепластика	155
58	Бех С.В., Кушнір М.С., Сахаров О.С., Сівецький В.І., Сокольський О.Л.	Математичне моделювання процесу змішування в коаксіальному зазорі	157
59	Сівецький В.І., Рябінін Д.Д., Сокольський О.Л., Кузнєцов А.В.	Інваріантні криві течії для поліетилену високої густини	159
60	Кривко С.А., Рябінін Д.Д.	Математичний опис напружень полімерів в квадратних каналах	163
1	Будя Д.О., Мельник Л.І., Васильєва О.О.	Струмопровідні композиції на основі вуглецевих наповнювачів і епоксидного зв'язуючого	165
62	Будя Д.О., Мельник Л.І., Васильєва О.О.	Механічні властивості композитів на основі вуглецевих нанотрубок і епоксидного зв'язуючого	168
62	Рудакова В.А., Войцеховська Є.М., Петухов А.Д., Лукашова В.В.	Використання вторинних термопластів при виготовленні екструзійних пінополімерів	170
63	Петухов А.Д., Лукашова В.В., Войцеховська Є.М., Рудакова В.А.	Дослідження формування пінополімерів	172
64	Ружинская Л.И., Фоменкова А.А.	Полимерные носители микрофлоры в анаэробных биофильтрах	175
65	Лютый П.В.	Виготовлення двошарових і тришарових деревинно-полімерних плит полоским способом	177
66	Швед М.П., Рудакова В.А., Войцеховська, Є.М., Швед Д.М.	Виготовлення полімерних композицій на основі біополімерів	180
67	Мельник Л.А., Богатыренко Е.А., Пупкова Н.Г., Поднебесный А.П., Осьмаков О.Г.	Изучение свойств силоксановых резин, полученных радиационной вулканизацией	181
68	Сівецький В.І., Рябінін Д.Д., Сокольський О.Л., Пиґа І.М.	Пошук кривої течії полімеру для прямокутного каналу	183
69	Гавриленко А.О., Петроченко О.А., Ебіч Ю.Р., Полоз О.Ю.	Вплив температурно-часових режимів термообробки зносостійких епоксидних композитів на їх властивості	186

70	Грубський А. А., Гусарь Ю. В.	Проблеми визначення якісних характеристик композитів на основі полімерів	188
71	Яцишин М.М., Гринда Ю.М., Решетняк О.В., Думанчук Н.Я.	Променевий фазовий аналіз електропровідного магнітного композиційного матеріалу на основі поліаніліну	189
72	Серган О. Є.	Вплив режимів пресування на ступінь спресування фанери з березового та вільхового шпону	192
73	Боженко Т.С. , Петренко С.Д., Свідерський В.АА	Вплив концентрації крейдової добавки на основні механічні властивості плівок на основі поліолефінів високого та низького тиску	194
74	Nicol E., Benyahia L., Nicolai T., Puaud F., Zaitsev A., Melnik L.	Synthesis, auto-assembling and photo cross-linking of the amphiphile diblock copolymers	197
75	Меркулова А.С, Боженко Т.С. , Петренко С.Д.,	Вплив крейдових добавок на деформацію та модуль пружності поліетиленових плівок	199
76	Меркулова А.С., Боженко Т. С., Петренко С.Д.	Механічні властивості плівок на основі поліетилену високого тиску, наповненого крейдою	201
77	Мілоцький Р.В., Крамаренко О.А., Миронюк О.В., Свідерський В.А.	Реологія розчинів гідроксиетилцелюлози	203
78	Крамаренко О.А., Мілоцький Р.В., Миронюк О.В., Свідерський В.А.	Реологічні властивості загусників в присутності поверхнево-активних речовин	204
79	Клещова А. О., Шнирук О.М., Басалкевич В.В.	Кутова кільцева головка та екструзія і спінювання плівки	205
80	Басалкевич В.В., Шнирук О.М., Свідерський В.А., Петухов А.Д.	Вплив додатків і умов переробки на термоусадку плівок з поліетилену високого тиску	209
81	Бригинець Р.В.	Фізико-технічні властивості сумішей поліорганосилоксанів і епоксидів	214
82	Бригинець Р.В.	Експлуатаційні властивості полімерних покриттів системи поліметилфенілсилоксан-стиролакрилат	215
83	Караваєв Т.А., Земляной І.В., Сікорський О.О.	Покривність водно-дисперсійних фарб на основі вітчизняних карбонатних наповнювачів	216
	Алфавітний показник		218

СЕКЦІЯ №1

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

О.І. ЗАРЕМБА, к.х.н., Р.Є. ГЛАДИШЕВСЬКИЙ, проф.  
Львівський національний університет імені Івана Франка, Україна, м. Львів

### ЗАМІЩЕННЯ Cu/Fe У СТРУКТУРІ СПОЛУКИ $\text{Sr}_8\text{Ca}_6\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

Досліджено можливість часткового заміщення атомів купруму у структурі сполуки  $\text{Sr}_8\text{Ca}_6\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  атомами феруму. Методом рентгенівської порошкової дифракції встановлено, що у положеннях атомів купруму сполука максимально може містити лише один атом феруму на формульну одиницю. Граничний склад твердого розчину  $\text{Sr}_8\text{Ca}_6\text{Cu}_{23}\text{FeO}_{41}$  має такі кристалографічні характеристики: символ Пірсона  $oS316$ , просторова група  $Ccst$ , параметри елементарної комірки  $a = 1,1383(1)$ ,  $b = 1,2956(1)$ ,  $c = 2,7410(2)$  нм.

*Ключові слова:* надпровідник, купрат, кристалічна структура

Сполуки серії  $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_m[\text{CuO}_2]_n$  є складними купратами із структурами, спорідненими до структур високотемпературних надпровідників. Після відкриття першого представника цієї серії у 1988 році [1] і до сьогодні ці сполуки розглядають як перспективні надпровідники. Структури сполук цієї серії є ромбічними. Вони мають шаруватий характер і утворені трьома різними типами атомних шарів. Два з них містять виключно атоми Cu та O, тоді як третій тип шарів – лише атоми  $M$  (як правило Ca та Sr). Шари складу  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  (побудовані із зигзагоподібних ланцюжків квадратів  $\text{CuO}_4$ ) подібні до шарів, що присутні у так званих “драбинкових” купратах [2], чергуються з шарами складу  $\text{CuO}_2$  (побудовані з одинарних прямих ланцюжків квадратів  $\text{CuO}_4$ ). Два типи шарів чергуються вздовж напрямку укладки (кристалографічного напрямку [010]) та розділені третім типом шару, що містить ряди атомів  $M$ . Співвідношення  $m/n$  може становити 5/7, 7/10 або 9/13, що відповідає складам  $\text{M}_{10}\text{Cu}_{17}\text{O}_{29}$ ,  $\text{M}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  та  $\text{M}_{18}\text{Cu}_{31}\text{O}_{53}$ , відповідно. Найстабільнішими є сполуки зі співвідношенням  $m/n = 7/10$ .

Кристалічну структуру сполук представленої серії можна описати альтернативним шляхом як композитну неспіввимірну вздовж кристалографічного напрямку [001], що складається із двох взаємопроникаючих підкомірок  $\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  та  $\text{CuO}_2$ . Параметри комірки  $a$  та  $b$  є однаковими для обох підкомірок, тоді як параметр  $c_1$  характеризує підкомірку  $\text{CuO}_2$ , а параметр  $c_2$  – підкомірку  $\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ . Наприклад, для  $m/n = 7/10$  значення  $c = 10c_1 = 7c_2$ . Співвідношення  $c_1/c_2$  є значенням вектора модуляції ( $q$ ) для композитної неспіввимірної структури.

Сполука  $\text{Sr}_8\text{Ca}_6\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  є найвідомішим представником серії  $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_m[\text{CuO}_2]_n$  ( $[(\text{Sr}_{0,57}\text{Ca}_{0,43})_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_7[\text{CuO}_2]_{10}$ ). Наші попередні дослідження були спрямовані в основному на створення хімічного тиску у структурі цієї сполуки шляхом введення у положення  $M$  атомів меншого розміру, що сприяло ущільненню шарів у структурі [3,4] і є сприятливим фактором для появи надпровідності. Однак, в літературі відсутні відомості про можливість заміщення атомів у положенні купруму, що і стало предметом цього дослідження.

Керамічні зразки складу  $\text{Sr}_8\text{Ca}_6\text{Cu}_{24-x}\text{Fe}_x\text{O}_z$  ( $x = 1-4$ ) синтезовано методом твердофазної реакції у дві стадії при 1190 К без застосування високого тиску із відповідних кількостей карбонатів Ca і Sr та оксидів Cu та Fe. З метою розкладу карбонатів суміш нагрівали на повітрі впродовж 24 год. Ступінь термолізу карбонатів становив більше 99 мас.%. Після охолодження до кімнатної температури суміш оксидів пресували у таблетки. Завершальною стадією синтезу було спікання таблеток на повітрі при температурі 1190 К впродовж доби.

Нами досліджено можливість заміщення атомів купруму у структурі сполуки  $\text{Sr}_8\text{Ca}_6\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  атомами іншого  $3d$ -елементу, а саме феруму. Встановлено, що у положенні атомів купруму сполука максимально може містити лише один атом феруму на формульну одиницю. Граничний склад твердого розчину  $\text{Sr}_8\text{Ca}_6\text{Cu}_{23}\text{FeO}_{41}$  має такі кристалографічні характеристики: символ Пірсона  $oS316$ , просторова група  $Ccst$ ,

параметри елементарної комірки  $a = 1,1383(1)$ ,  $b = 1,2956(1)$ ,  $c = 2,7410(2)$  нм. Уточнення структури проведено методом Рітвельда на основі масивів рентгенівських порошкових даних (дифрактометр HZG-4a, Cu K $\alpha$  проміння,  $R_B = 8,42$ ).

При подальшому збільшенні вмісту феруму у зразках спостерігали формування додаткових фаз SrFeO<sub>3</sub> (*Pm-3m*) та CuO (*C2/c*), вміст яких закономірно зростав (8,02 та 4,12 мас. %, 15,16 та 6,47 мас. %, 21,76 та 9,30 мас. % для  $x = 2, 3$  та 4, відповідно). Збільшення вмісту додаткової фази SrFeO<sub>3</sub> у зразках вказує на “вимивання” атомів стронцію зі складу основної фази (купрату). Про це свідчить і зменшення параметру  $b$  елементарної комірки купрату (Sr,Ca)<sub>14</sub>Cu<sub>23</sub>FeO<sub>41</sub> при збільшенні значення  $x$  (рис. 1), так як саме цей параметр найбільш чутливо реагує на зміну співвідношення атомів Sr/Ca у купратній фазі.

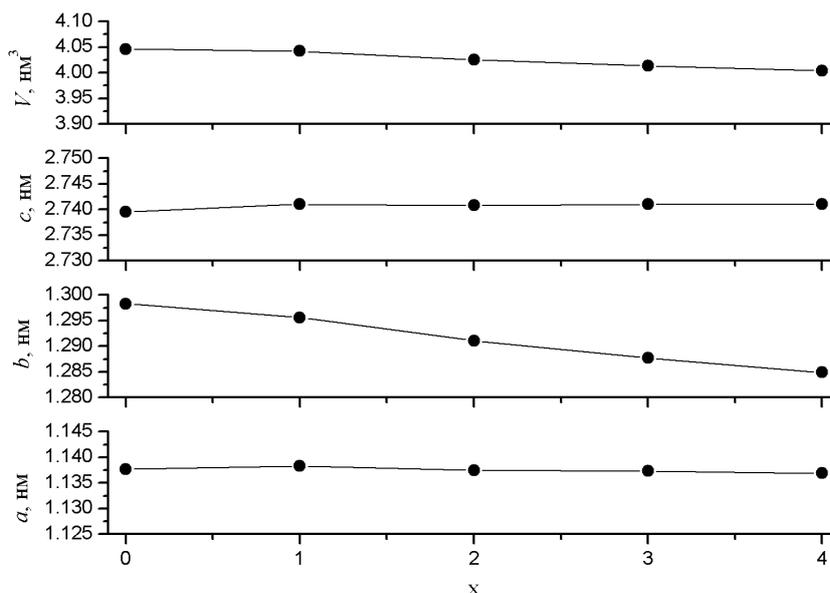


Рис 1. Параметри елементарної комірки купрату (Sr,Ca)<sub>14</sub>Cu<sub>23</sub>FeO<sub>41</sub> у зразках Sr<sub>8</sub>Ca<sub>6</sub>Cu<sub>24-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>z</sub> ( $x = 1-4$ ). Для незаміщеного зразка ( $x = 0$ ) параметри комірки взято з [3]

Подібну картину ми спостерігали при заміщенні атомів Cu у структурі сполуки Sr<sub>8</sub>Ca<sub>6</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub> атомами Ni [4], однак тоді зі складу основної купратної фази “вимивався” кальцій, який включався до складу додаткової фази (Sr,Ca)NiO<sub>2</sub>.

#### Література:

1. McCarron E.M., Subramanian M.A., Calabrese J.C., Harlow R.L. The incommensurate structure of (Sr<sub>14-x</sub>Ca<sub>x</sub>)Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub> ( $0 < x \sim 8$ ). A superconductor byproduct // Mater. Res. Bull.- 1988.- Vol. 23.- P. 1355-1365.
2. Hiroi Z., Azuma M., Takano M., Bando Y. A new homologous series Sr<sub>n-1</sub>Cu<sub>n+1</sub>O<sub>2n</sub> found in the SrO-CuO system treated under high pressure // J. Solid State Chem.- 1991.- Vol. 95.- P. 230-238.
3. Романів О.І., Аксельруд Л.Г., Давидов В.М., Гладішевський Р.Є. Вплив часткового заміщення Sr(Ca) на Y, Pb або Bi на стійкість та кристалічну структуру сполуки (Sr<sub>8</sub>Ca<sub>6</sub>)Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub> // Укр. хім. журн.- 2006.- Т. 72, №. 8.- С. 67-73.
4. Заремба О.І., Гладішевський Р.Є. Вплив часткових заміщень компонентів на кристалічну структуру сполук серії M<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO<sub>2</sub> // Вісн. нац. ун-ту “Львівська політехніка”, Сер. електроніка.- 2007.- Вип. 592.- С. 17-24.

Н.В. КЛЮЧНИКОВА, к.т.н.  
Белгородский государственный технологический  
университет им. В.Г.Шухова, Россия, г. Белгород

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЛАЖНОСТИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ НА СВОЙСТВА КЕРАМОМЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА

Рассмотрены проблемы совместимости между компонентами при создании керамометаллических композиционных материалов, установлена оптимальная влажность каолиновых глин.

*Ключевые слова:* металл, глины, совместимость, смачиваемость

В настоящее время возникла острая потребность получения строительных материалов для эксплуатации в жестких климатических условиях при повышенной химической коррозии. Существующие материалы не удовлетворяют в полной мере эксплуатационным характеристикам в виду высокой пористости, гидрофильности и хрупкости строительных материалов.

Как следует из изучения сведений о взаимодействии расплавленных металлов с неметаллическими материалами, смачивание является важным условием для получения прочных соединений.

Эффективное совмещение металлической и неметаллической составляющих разного состава в определенных количественных соотношениях позволяет достичь не только значительной экономии металла, но и создает возможность изменения в нужном направлении физико-механических и радиационнозащитных свойств готовых материалов. В качестве неметаллической составляющей используют крупные гранулы и мелкодисперсные фракции горных пород и минералов, отходы стекольной и керамической промышленности.

Во всех композитах выбор компонентов обуславливается получением их оптимальной физико-химической совместимости для достижения заранее заданных свойств. При этом рассматривают поверхность раздела компонентов как самостоятельный элемент структуры, в котором протекают процессы диффузии, растворения, перераспределения смесей, образования новых химических соединений. На границе раздела формируется связь между компонентами, через которую передаются нагрузки. Прочностью данной связи определяется уровень свойств композиционного материала.

С физической точки зрения процесс соединения однородных и разнородных материалов сводится к образованию связей (слабых или прочных) между атомами, составляющими поверхность контактирующих тел. Согласно существующим суждениям процесс образования связи представляют как топохимическую реакцию, протекающую в две стадии:

1. Стадия возникновения и развития физического контакта.
2. Стадия химического взаимодействия.

Прочность соединения на контактной поверхности определяется величиной энергии межатомных связей, величиной площади физического контакта и длительностью контактирования. Длительность контактирования, с одной стороны, должна быть достаточной для возникновения прочных адгезионных связей между компонентами, а с другой – ограничиваться началом интенсивного химического взаимодействия, которое может привести к образованию хрупких прослоек, способных снизить прочность композита.

Как следует из изучения сведений о взаимодействии расплавленных металлов с неметаллическими материалами, смачивание является важным условием для получения прочных соединений.

Более высокую прочность имеют соединения, в которых образование связи предваряется смачиванием. Исследования [1, с.83] показали, что часто смачивание предваряет растворение и развитие химических реакций между активными по отношению друг к другу компонентами. В ходе смачивания на стадии установления физического контакта расплава с гранулами неметаллической составляющей (физическая адсорбция) группы атомов жидкого расплава, попадая в сферу действия атомов кристаллической решетки твердой неметаллической составляющей, располагаются в некотором кристаллографическом порядке, определяемом минимумом величины межфазной энергии. Если процесс смачивания завершается образованием физического контакта с участием поверхностных обратимых адсорбционных процессов, то в этом случае наблюдается явление обратимого смачивания, что приводит к получению малопрочных соединений [4, с. 93].

В работе [2, с. 43] для оценки смачиваемости применялся метод покоящейся капли, который обладает некоторыми преимуществами: принципиальная простота, небольшое количество жидкой и твердой фазы, простая форма твердого тела. За критерий смачивания принимают величину краевого угла  $\alpha$ , который связан с энергией поверхностного натяжения уравнением Юнга для жидкой капли, лежащей на твердой подложке :

$$\cos \alpha = (E_2 - E_3) / E_1,$$

где  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  – энергии поверхностного натяжения на границах раздела жидкость – газ, твердое тело – газ, твердое тело – жидкость, соответственно.

Для растекания жидкого металла по твердому неметаллическому телу необходимо, чтобы угол был меньше  $90^\circ$ , то есть

$$E_1 \cos \alpha > 0$$

Таким образом, смачивание твердой поверхности жидкой фазой определяется соотношением энергий поверхностного натяжения на границах раздела данной системы. Величина этих энергий и их соотношение зависят как от природы взаимодействующих материалов, так и от температуры воздействия.

Анализ смачиваемости металлическими расплавами различных неметаллических материалов показал, что возможно использование алюминия, олова, свинца и их сплавов в качестве металлической составляющей, а изученных неметаллических материалов (керамика, мрамор, гранит, стекло) в качестве неметаллической составляющей при изготовлении композитов.

Применение в качестве неметаллической составляющей глинистых масс позволяет значительно повысить прочностные свойства композиционных материалов при их эксплуатации при высоких температурах. Кроме того, глинистая составляющая способна в процессе обжига изделия привести к протеканию физико-химических реакций между компонентами, что позволяет получить материал с заданными эксплуатационными характеристиками. Необходимо отметить широкое распространение в природе, доступность и дешевизну применяемых глин по сравнению с другими оксидными системами, которые используют для получения керамометаллических материалов.

Использование алюминиевого наполнителя позволяет непосредственно придать композиционному материалу уникальные свойства этого металла, так как алюминий в высшей степени технологичен, хорошо воспринимает пластическую деформацию, позволяет изделию работать в условиях растягивающих и изгибающих напряжений, ударных нагрузок. Хотя алюминий малопрочен, но способен образовывать намного более прочные композиты, которые обладают не только более высокими физико-химическими и механическими характеристиками, но и имеют небольшой вес.

Целью нашей работы являлось создание композиционного строительного материала на основе керамической матрицы, наполненной металлической составляющей. В результате прогнозируется получение композиционного строительного материала, с комплексом повышенных физико-технических, эксплуатационных характеристик и лучшими экономическими показателями. При выборе металлического наполнителя было отдано предпочтение алюминию, т.к. он относительно дешев, обладает хорошей пластичностью и податливостью, низкой температурой плавления.

Получаемый материал является типичным представителем сплавов, упрочняющихся дисперсными частицами, и отличается от известных дисперсионно-твердеющих систем природой упрочняющей фазы и степенью наполнения. Активация поверхности керамической матрицы для обеспечения их совместимости с металлическим наполнителем и создания однородной структуры композита достигалась в результате механической обработки, нагрева и химической модификации.

Было исследовано влияние влажности каолиновых глин и концентрации металлического наполнителя, давления прессования и температуры обжига на прочностные характеристики металлокерамического композита. Композит получали методом холодного прессования с последующим обжигом в интервале температур 600-1200 °С.

Выявлена зависимость качества формования от влажности наполнителя и давления прессования. При уменьшении влажности и увеличении давления наблюдается расслоение образца за счет упругих деформаций возникающих после снятия давления и извлечения его из форм.

Для решения этой задачи в тонкомолотую глину вводилась вода при температурах 20-100°С. Установлено, что наиболее оптимальное увлажнение достигается в интервалах температур 60-80°С. Проникая в поры, а также в места с дефектами структуры глинистых частиц, горячая вода легче образует гидратные оболочки, и расклинивающее действие воды проявляется в большей степени, что ускоряет процесс диспергирования глинистых масс. Повышение дисперсности сопровождалось увеличением количества контактов частиц, разделённых водными плёнками, и количеством воды в системе. При этом скольжение частиц относительно друг друга (в виду увеличения толщины водных плёнок в местах контакта) облегчалось, пластичность массы повышалась. В результате улучшаются формовочные свойства керамических масс.

При экстремальном увлажнении сырья металлокерамического композита наблюдалось возникновение трещин при последующей сушке и обжиге за счет внутренних напряжений, связанных со скоростью миграции воды.

#### Литература:

1. Болдырев А.М., Орлов А.С., Рубцова Е.Г. Особенности формирования соединений между металлической матрицей и неметаллическим наполнителем при создании металлобетонов / Вестник отделения строительных наук. –М.: 1999. – вып. 2– С. 81-88.
2. Болдырев А. М., Орлов А. С., Рубцова Е. Г. Исследование смачиваемости металлическими расплавами минеральных наполнителей в металлобетонах. // Сб. докл. междун. конф. "Промышленность стройматериалов и стройиндустрия, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночных отношений". – Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 1997. – ч. 1. – С. 42 – 44.
3. Современные проблемы строительного материаловедения. Воронеж, 1999. – С. 350 – 354.

А.І. ЧВЕРЕНЧУК, О.М. ПОНА

Національний університет «Львівська політехніка», Україна, м. Львів

ДО ПИТАННЯ КІЛЬКІСНОЇ ОЦІНКИ ВИХОДУ NaA ЦЕОЛІТУ СИНТЕЗОВАНОГО З  
МЕТАКАОЛІНІТУ

В гідротермальних умовах був одержаний цеоліт типу NaA на основі термообробленої каолінової сировини. Використавши комплекс аналітичних методів, встановлено вплив температури випалу глинистого компонента на процес утворення цільового продукту. Запропоновано методику кількісного вмісту NaA цеоліту при синтезі з метаклолініту за визначенням істинної густини та відносного приросту маси.

*Ключові слова:* гідротермальний синтез, метаклолін, адсорбент, цеоліт NaA

Дедалі ширшого використання в різних областях науки і техніки знаходять окремий клас каркасних водних алюмосилікатів – цеолітів  $R_xO_y \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$ , в яких R представляє переважно одно- чи двовалентні катіони для забезпечення в структурі компенсації електронегативного заряду алюмоокисневих тетраедричних груп. Унікальні особливості будови каркасу цеолітних мінералів проявляються, в першу чергу, наявністю монорозмірних структурних мікропор, об'єм яких строго відповідає типу цеолітного мінералу. Завдяки розвинутій пористості з фіксованими структурними порожнинами і входами (вікнами) в ці порожнини зі строго визначеними розмірами, високій питомій поверхні цеоліти використовують як активні селективні адсорбенти. Можливості використання цеолітів значно розширюються через великі значення їх обмінної ємності та здатністю до вибіркового обміну, а також термічній стійкості до порівняно високих температур.

Серед природних і штучних мінералів групи цеолітів найбільший практичний інтерес представляють синтетичні цеоліти типів A, X та Y. Природні цеоліти найчастіше є поліфазними та містять значну кількість різноманітних домішок, тому актуальним з точки зору використання є отримання синтетичних цеолітів.

Класичною є технологія отримання цеолітів з гідрогелів, які представляють аморфну алюмосилікатну суміш заданого складу, приготованих шляхом змішування відповідних реагентів з лугом та подальшою кристалізацією цеолітної фази при підвищених температурах. При отриманні цеолітів в великих кількостях висувається вимога максимального здешевлення процесу синтезу, яка часто задовільняється шляхом підбору доступної сировини. Поширеним є використання для синтезу цеоліту природних алюмосилікатів, зокрема каолініту, проте результати його використання не до кінця систематизовані, а вихід продукту остаточно не є прогнозованим.

Для синтезу цеоліту NaA, в якому мольне відношення оксидів  $SiO_2/Al_2O_3$  рівне 2, науковий і практичний інтерес представляє продукт дегідратації каолініту – метаклолініт ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) з вказаним мольним співвідношенням силікатної та алюмінатної складових. Метаклолініт, як продукт дегідратації каолініту, характеризується термодинамічною нестабільністю, рентгеноаморфністю через значну розпорядкованість структури та підвищеною реакційною здатністю в температурному інтервалі 873 – 1223 К.

Термоактивація сировинного компонента була проведена випалом збагаченого глухівецького каоліну за температур 873, 973, 1073, 1173 К в електричній муфельній печі з витримками при максимальній температурі протягом двох годин. Реакційну суміш готували змішуванням метаклолініту з розчином луку при забезпеченні мольного співвідношення  $Na_2O:Al_2O_3:SiO_2:H_2O$  рівного 2,4:1:2:70 відповідно. Виходячи зі складу елементарної комірки цеоліту  $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O$  роль надлишку луку можна пояснити стабілізацією катіону  $Al^{3+}$  в четвертій координації та суттєвим впливом в організації алюмосилікатного каркасу новоутвореної фази в лужному середовищі.

Синтез NaA цеоліту здійснювали за двостадійною технологією, яка на початковій стадії передбачає передсинтезаційну витримку при нормальних умовах протягом 24 год., і

подальшу гідротермальну обробку при 266 К тривалістю 24 год. Після завершення синтезу одержаний матеріал відфільтровувався, відмивався від надлишкової кількості лугу до нейтрального значення рН та висушувався до постійної маси при 393 К.

За результатами рентгенофазового аналізу на дифрактограмі виявлено набір дифракційних максимумів з  $d/n = 1,229; 0,871; 0,711; 0,551; 0,417; 0,371; 0,329; 0,298; 0,262$  нм, які належать фазі NaA цеоліту, а також малоінтенсивні лінії з  $d/n = 0,425; 0,334; 0,245$  нм, які відповідають домішкам кварцу, що залишився у вихідному каоліні після збагачення. Через інертність  $\beta$ -кварцу при невисоких температурах по відношенню до води і лугів, а також його невеликий вміст, при розгляді питань фазоутворення при синтезі цеолітів його впливом умовно можна знехтувати.

При оцінці кількісного вмісту цеоліту більшість дослідників відзначають труднощі та розбіжності в результатах визначень його виходу при синтезі. Прямі методи кількісної оцінки виходу цеоліту при синтезі невідомі за винятком різних варіантів рентгенофазового аналізу, застосування якого не завжди є можливим. Виходячи з результатів РФА запропоновано густину синтезованої проби виразити через значення істинної густини компонентів в системі за адитивною залежністю:

$$\rho_3 = \rho_1 \cdot (1-x) + \rho_2 \cdot x$$

де  $\rho_1$  – істинна густина метакаолініту,  $\text{г/см}^3$ ;

$\rho_2$  – істинна густина чистого цеоліту NaA,  $\text{г/см}^3$ , (1,99  $\text{г/см}^3$ )

$x$  – масова доля вмісту NaA цеоліту в суміші

$\rho_3$  – істинна густина синтезованої суміші,  $\text{г/см}^3$ ;

$(1-x)$  – масова доля вмісту метакаолініту в суміші

З цієї залежності виражаємо вміст NaA цеоліту в синтезованому матеріалі:

$$x = \frac{\rho_1 - \rho_3}{\rho_1 - \rho_2}$$

Таблиця. Розрахунок виходу NaA цеоліту за істинною густиною та відносним збільшенням маси

Температура випалу каоліну, К	873	973	1073	1173
Істинна густина метакаолініту, $\text{г/см}^3$ ( $\rho_1$ )	2,44	2,442	2,439	2,46
Істинна густина синтезованої суміші, $\text{г/см}^3$ ( $\rho_3$ )	2,15	2,14	2,1	2,16
Відносне збільшення маси, %	28,4	30,7	30,9	29,2
Вихід цеоліту:				
- за густиною	64,4	66,8	75,5	63,8
- за відносним збільшенням маси	72,6	78,3	78,3	74,5

Як випливає з результатів таблиці, після синтезу густина проб закономірно зменшується, що підтверджує утворення цеолітної фази, істинна густина якої є значно меншою від метакаолініту. При цьому видно, що підвищення температури термоактивації каоліну до 1073 К обумовлює зростання виходу цеоліту в ході синтезу з 64,4 % до 75,5 %, а підвищення температури випалу каоліну до 1173 К зменшує інтенсивність цеолітоутворення.

Процес утворення цеоліту з метакаоліну полягає в приєднанні до силікатної та алюмінатної складової певної кількості  $\text{Na}_2\text{O}$  і структурної води. Метакаолін при вказаних умовах не регідратується, а зв'язує на поверхні лише молекулярну воду, яка легко виділяється при сушінні до 393 К. Це дозволяє оцінювати ступінь цеолітоутворення через оцінку відносної зміни маси по відношенню до маси синтезованого порошку. При цьому важливо забезпечити після синтезу ретельне промивання проби та її просушування до видалення фізично зв'язаної води.

Як видно з табл., виявлене збільшення маси при синтезі є дещо меншим від теоретично можливого (39,2 %), а характер зміни розрахованого виходу цеоліту в залежності від температури випалу каоліну корелює з результатами визначення за густиною.

Д.В. ЛОМАЧЕНКО, канд.техн .наук.  
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,  
г. Белгород

## ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПОМОЛА ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С ДОБАВКОЙ НА ОСНОВЕ ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА РЕЗОРЦИНА

Установлено, что добавка на основе отхода производства резорцина обеспечивает значительную интенсификацию процесса измельчения шлакопортландцемента. Наряду с этим отмечено ее положительное влияние на процессы твердения в возрасте 2 и 28-ми суток.

*Ключевые слова:* шлакопортландцемент, интенсификатор помола, отход резорцина.

Процесс измельчения цемента является довольно затратным процессом и затраты, связанные с этим процессом могут составлять до 15 % от всех энергозатрат при его производстве. С целью уменьшения этих издержек в мировой цементной промышленности используются различные добавки, которые позволяют значительно интенсифицировать процесс помола. Обычно в качестве таких добавок применяют различные поверхностно-активные вещества (ПАВ). Одной из таких добавок может быть добавка на основе отхода производства резорцина (ДР-3), использование которой позволяет значительно интенсифицировать процесс измельчения портландцемента и его отдельных клинкерных минералов [1, 2].

В работе проводилась оценка влияния данной добавки на процессы измельчения шлакопортландцемента с различными соотношениями клинкера и шлака. Для этого использовался клинкер производства ЗАО «Белгородский цемент», г. Белгород, Россия и доменный гранулированный шлак ОАО «Азовсталь» г. Мариуполь, Украина в следующих соотношениях: клинкер/шлак = 50/50; 40/60; 30/70. Кроме этого вводилось 5 % гипса для регулирования сроков схватывания цемента, исходя из норм ГОСТ. Согласно российскому ГОСТ 31108-2003, который гармонизирован с европейским стандартом качества EN-197.1 цемент подобного типа маркируется как Цем III/A. Интенсификатор помола на основе отхода производства резорцина вводился в количествах – 0,015 0,03; 0,045 % от массы измельчаемого клинкера и шлака.

Увеличение тонкости измельчения способствует повышению прочности цементного камня, что характерно и для шлакопортландцемента. В зависимости от размолоспособности компонентов прочность шлакопортландцементного камня может изменяться как в начальные сроки, так и в отдаленный период твердения. В табл. 1. приведены изменения удельной поверхности шлакопортландцемента различного состава с используемой добавкой ДР-3.

Таблица 1. Изменение удельной поверхности ( $m^2/kg$ ) шлакопортландцемента с добавкой ДР-3

Соотношение компонентов портландцементный клинкер/шлак	Количество добавки ДР-3, масс. %			
	0	0,015	0,03	0,045
50/50	247,1	265,1	282,3	284,6
40/60	239,5	254,3	267,3	265,3
30/70	221,5	224,3	231,9	245,9

Добавка на основе отхода производства резорцина значительно способствует интенсификации процесса измельчения шлакопортландцемента при ее использовании во всех концентрациях, при этом с увеличением количества добавки от 0,015 % до 0,03

приводит к значительному повышению размолоспособности, в то время как дальнейшее увеличение количества добавки уже не дает такого эффекта. Максимальный прирост удельной поверхности наблюдается при меньшем количестве шлака. А именно, при содержании доменного гранулированного шлака в количестве 50 % прирост удельной поверхности составляет 37,5 м<sup>2</sup>/кг, при дальнейшем увеличении доли шлака до 70% удельная поверхность увеличивается на 24 м<sup>2</sup>/кг.

Основной задачей следующего этапа было оценить влияние добавки на прочностные характеристики полученного шлакопортландцемента. Для этого были проведены испытания прочностных характеристик стандартных образцов. Для исследований по прочности использовались шлакопортландцементы с удельной поверхностью 230-250 м<sup>2</sup>/кг.

Таблица 2. Прочность шлакопортландцемента на сжатие (МПа)

Соотношение компонентов портландцементный клинкер/шлак	Количество добавки ДР-3, масс. %							
	0		0,015		0,03		0,045	
	2 сут.	28 сут.	2 сут.	28 сут.	2 сут.	28 сут.	2 сут.	28 сут.
50/50	2,1	27,4	4,0	29,0	5,5	33,9	5,5	34,1
40/60	1,6	21,0	2,6	23,5	4,0	26,5	4,0	26,4
30/70	1,1	15,0	2,4	19,1	3,8	21,2	3,7	21,5

Увеличение доли шлака в цементе приводит к снижению прочности, что объясняется низкой активностью шлака в сравнение с портландцементным клинкером. При измельчении шлакопортландцемента с добавкой на основе отхода производства резорцина прочность образцов во всех случаях увеличивается. Шлакопортландцементы, не содержащие добавки, показали низкую прочность в начальные сроки твердения. Это связано с тем, что шлакопортландцемент характеризуется меньшей активностью, чем портландцемент в начальные сроки твердения. Прирост прочности шлакопортландцемента с количеством шлака 50-70%, и использовании концентрации добавки 0,04%, составляет величину около 5-7 МПа. При увеличении концентрации добавки от 0,03 до 0,045 % показатели меняются незначительно.

Исходя из данных можно сделать вывод о том, что добавка на основе отхода резорцина позволяет значительно интенсифицировать процесс измельчения шлакопортландцемента с различным содержанием доменного гранулированного шлака (до 15%). При этом с увеличением доли шлака в шлакопортландцементе эффективность интенсификации помола немного снижается, что позволяет сделать вывод о том, что добавка в большей степени влияет на степень измельчения цемента, а не шлака. Наряду с этим использование добавки приводит к увеличению прочности после 2-х и 28-ми суток твердения.

#### Литература:

1. Lomachenko D. V. Opportunity of using and application of organic synthesis production waste as intensifiers in a cement clinker grinding process / D.V.Lomachenko, N.P. Kudayarova // Zbornik radova: XXIV Kongres DIMK Srbije. – Beograd, 2008. – S. 95-102. ISBN 978-86-87615-00-7.
2. Ломаченко Д.В. Диспергация цементного клинкера при помоле с новой органической добавкой/ Д.В.Ломаченко, Н.П. Кудеярова, В.А. Ломаченко // Строительные материалы, 2009. – №7. – С. 62-63.

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

## ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ПРЕСУВАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ВИРОБІВ НА ОСНОВІ В'ЯЖУЧИХ КОНТАКТНО-КОНДЕНСАЦІЙНОГО ТВЕРДІННЯ

Представлені результати досліджень залежності параметрів пресування на основні експлуатаційні характеристики виробів на основі в'язучих контактено-конденсаційного твердіння.

В'язучими контактено-конденсаційного твердіння називаються силікатні дисперсні системи аморфної та нестабільної кристалічної структури, що конденсуються в момент виникнення контактів між їхніми частками у водостійкі каменеподібні тіла значної міцності, яку вони здатні підвищувати як на повітрі, так і у воді [1]. Механізм контактено-конденсаційного твердіння забезпечує утворення міцного каменеподібного тіла при виникненні контактів між мікрочастками речовини аморфної або нестабільної кристалічної структури без зміни його хімічного складу в результаті фізичних поверхневих явищ. Тому для забезпечення більш міцних контактів між частками таких в'язучих при їх конденсації необхідно прикласти зовнішній тиск (пресування).

Реалізація таких в'язучих не зв'язана зі строками тужавлення. Процес твердіння здійснюється миттєво в момент виникнення контактів між частками таких в'язучих. Надалі міцність штучного каменю зростає у природних умовах та у воді.

Для визначення оптимальних значень тисків пресування при отриманні стінових виробів на основі в'язучих контактеного твердіння був проведений аналіз існуючих теоретичних положень процесів пресування, які використовуються у промисловості будівельних матеріалів, а також в інших галузях промисловості.

Попільським Р.Я та ін. [2] запропонований наступний опис процесів які відбуваються при пресуванні керамічних порошків. На початковій стадії ущільнення відбувається переміщення частинок порошку у напрямку дії тиску пресування та заповнення великих пор. Деформація частинок при цьому практично не відбувається. В результаті істотно збільшується щільність упакування частинок. Площа контактів між частками порошку змінюється незначно, а міцність таких матеріалів залишається низкою. При подальшому збільшенні тиску пресування, частинки порошку вже не можуть вільно переміщатися в пори, і починається деформація частинок порошків. Спочатку сколюються всі уступи на поверхні частинок (тендітна деформація), потім останні під дією сили стискання затікають у пори (пружна та пластична деформації). Зі збільшенням тиску пресування ступінь деформації частинок порошку зростає і, як наслідок, збільшується кількість контактів між частинками порошку. При цьому, змінюється гранулометричний склад порошку – збільшується число зерен за рахунок дроблення та з'являються більш дрібні частинки за рахунок руйнування під дією високих напруг у місцях контакту [2].

Аналогічні положення, щодо процесів які проходять при ущільненні порошків, відображені у роботах Куніна Н.Ф., Юрченко Б.Д., Бережного А.С. та інших [3-5].

Технологія пресування порошкоподібних матеріалів передбачає отримання виробів з визначеними характеристиками щодо їх міцності та середньої густини. При проведенні аналізу процесів, що відбуваються при пресуванні зручно користуватися математичними виразами (рівняннями пресування), які розкривають функціональну залежність між тиском та густиною отриманого при цьому матеріалу ( $\gamma - P$ ). За допомогою рівнянь пресування, для кожного порошку або групи споріднених по фізико-хімічним параметрам порошків можливо визначити найбільш економічні параметри режимів пресування [2,3].

При визначенні впливу різних факторів на процеси пресування порошкових матеріалів використовують різні рівняння пресування [2-4]. Для порошкових мас, які

використовуються в технології керамічних матеріалів, застосовується формула Бережного А.С., а для металічних порошків – формула, що запропонована Бальшиним М.Ю.

Основне рівняння Бережного А.С. має вигляд:

$$\Pi = a - b \cdot \lg P, \quad (1)$$

де:  $\Pi$  – пористість, %;  $a$  та  $b$  – константи, які визначають певні властивості даного порошку;  $P$  – тиск пресування, кг/см<sup>2</sup>.

Бальшиним М.Ю. запропоноване рівняння, яке визначає кількісну залежність густини отриманого зразка від тиску пресування:

$$\lg P = -m \lg \beta + \lg P_{\max}, \quad (2)$$

де:  $P$  – тиск пресування;  $P_{\max}$  – максимальний тиск пресування, при якому пористість зразка наближається до нульового значення;  $m$  – постійна, яка враховує природу матеріалу;  $\beta$  – відносний об'єм зразку.

З рівнянь пресування порошкових матеріалів які часто зустрічаються в іноземній літературі необхідно виділити рівняння Хекеля (*Heckel*) [3, 6]. Рівняння виражає залежність густини порошкових матеріалів від прикладеного тиску.

$$\ln [1/(1 - \rho)] = k \cdot P + A, \quad (3)$$

де:  $\rho$  – відносна густина при тиску  $P$ ;  $P$  – прикладений тиск;  $A$  та  $k$  – константи.

З наведених рівнянь пресування можна констатувати, що вони, як правило, є апроксимацією експериментально отриманих залежностей показника пресування – густини (відносної густини, пористості та ін.) від тиску пресування. При цьому, у своїй більшості, основні фізико-механічні характеристики отриманого матеріалу багато в чому будуть визначатися наступними операціями їх обробки, а саме режимами – випалу чи спікання (для керамічних і металевих порошків) або автоклавної обробки (для силікатних матеріалів). Тому, в більшості рівнянь пресування, критерій оцінки міцності матеріалу одержаного при пресуванні, практично не знайшло відображення.

Механічна міцність матеріалів отриманих методом пресування зростає по мірі збільшення ступеню ущільнення. На значення цього параметру впливають різні фактори: розмір частинок порошку, пружно-пластичні властивості, і головне – сили взаємодії між складовими частинками порошку [1-3,5]. Для в'язучих контактено-конденсаційного твердіння процес пресування повинен забезпечити ущільнення матеріалу достатнього для утворення між частинками порошку фазових контактів [1]. При цьому, кількість таких контактів буде визначати основні фізико-механічні властивості отриманого матеріалу (міцність, водостійкість та ін.).

З відомих математичних рівнянь які відображають залежність міцності матеріалів отриманих методом пресування від тиску можливо виділити наступні.

Так, для мало пористої кераміки запропоновано емпіричне рівняння:

$$\sigma = \sigma_0 (1 - \varepsilon)^m, \quad (4)$$

де  $\sigma$  – міцність при стиску;  $\sigma_0$  – межа міцності, матеріалу отриманого екстраполяцією до  $\varepsilon = 0$ ;  $\varepsilon$  – доля пористості в об'ємі матеріалу;  $m$  – коефіцієнт.

Белоусовим А.А. [3] запропонована формула:

$$\lg \sigma = \alpha [(\lg P - \lg P_0) + \lg \sigma_0], \quad (5)$$

або

$$\sigma P^{-\alpha} = \text{const}, \quad (6)$$

де:  $\sigma$  – міцність на стиск, МПа;  $P$  – тиск пресування, МПа;  $P_0$  – початковий тиск пресування, який відповідає міцності зразка 0,2 МПа;  $\sigma_0$  – початкова міцність при тиску 0,2 МПа;  $\alpha$  – константа.

Оскільки, суттєва відмінність виробів виготовлених з в'язучих контактено-конденсаційного твердіння є утворення штучного каменя в якому їх міцність та повна водостійкість формується відразу після пресування, без послідувочої термічної обробки, визначення залежності  $\sigma - P$  для таких матеріалів має практичний інтерес.

Відповідно до [2-4] процес пресування порошкоподібних матеріалів проходить в три стадії. З урахуванням процесів, які обумовлюють твердіння контактно-конденсаційних в'язучих найбільш ефективною, є друга стадія процесу ущільнення, при якій робота затрачена на ущільнення матеріалу до заданої щільності буде мінімальною, оскільки повністю припадає на ущільнення матеріалу без його руйнування. Визначення інтервалів такої зони дозволить при заданих значеннях міцності матеріалу та середньої густини, визначати необхідний робочий тиск пресування при виробництві виробів.

Для визначення оптимальних значень тисків пресування при отриманні виробів на основі в'язучих контактного твердіння в якості дослідних систем були використані дані експериментальних досліджень, які отримані на зразках виготовлених на основі гідросилікатів кальцію з використанням в якості вихідних компонентів вапна та золи-винесення ТЕС, які відрізняються кількісним співвідношенням. Так для суміші 1 це співвідношення складає 1:2, для суміші 2 – 1:4

На рис. 1 представлені залежності середньої густини зразків виготовлених із сумішей 1 та 2 від тиску пресування в звичайній (а) та логарифмічній системі координат (б). Характер кривих в логарифмічних координатах близькі до прямих і можуть бути записані у вигляді рівнянь (коефіцієнт регресії  $R^2 = 0,9985$ ):

$$\text{для суміші 1 } y_1 = 0,113x + 3,012 \quad (7)$$

$$\text{для суміші 2 } y_2 = 0,085x + 3,098 \quad (8)$$

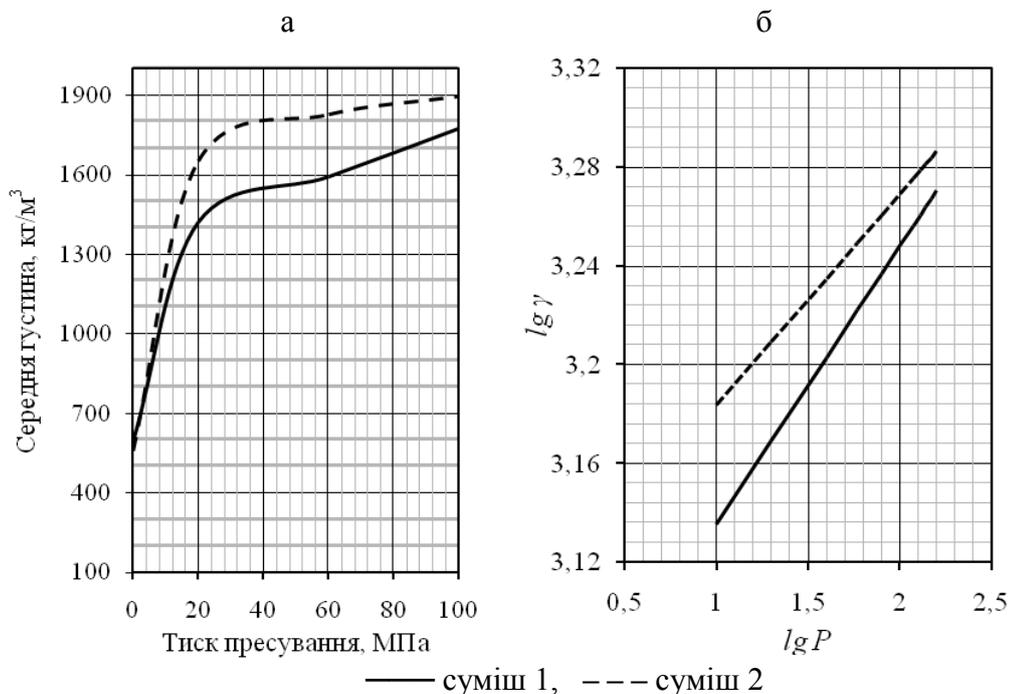


Рис. 1. Залежності середньої густини зразків від тиску пресування в звичайній (а) та логарифмічній системі координат (б)

Визначені рівняння в математичній інтерпретації мають наступний вигляд:

$$\lg \gamma = \alpha_{np} \lg \frac{P}{P_0} + \lg \gamma_0, \quad (9)$$

або

$$\gamma P^{-\alpha_{np}} = const, \quad (10)$$

де:  $\gamma$  – середня густина;  $P$  – тиск пресування, МПа;  $P_0$  – мінімальний тиск пресування;  $\gamma_0$  – середня густина зразків при  $P_0$ ;  $\alpha_{np}$  – постійна пресування для кожної суміші, яка визначається за формулою:

$$\alpha_{np} = \frac{\lg \frac{\gamma}{\gamma_0}}{\lg \frac{P}{P_0}} \quad (11)$$

Для суміші 2 постійна пресування ( $\alpha_{np}$ ) має значення 0,085, а для суміші 1 – 0,113.

З урахуванням специфічних властивостей в'язучих контактено-конденсаційного твердіння, у практичному плані значний інтерес представляє встановлення залежності значень механічної міцності, одержуваного матеріалу, від тиску пресування.

Для цього був проведений аналіз залежності міцності при стиску зразків виготовлених з сумішей 1 та 2 від тиску пресування. Аналіз цих залежностей показує, що вони носять лінійний характер і можуть бути записані у вигляді рівнянь.

Так для зразків виготовлених з суміші 2 рівняння має вигляд:

$$\sigma_2 = 0,3788 P + 0,875 \quad (\text{коефіцієнт регресії } R^2 = 0,9927) \quad (12)$$

для зразків виготовлених з суміші 1:

$$\sigma_1 = 0,2975 P + 1,45 \quad (\text{коефіцієнт регресії } R^2 = 0,9966) \quad (13)$$

де:  $\sigma$  – міцність на стиск, МПа;  $P$  – тиск пресування при отриманні зразків, МПа.

Результати розрахунків проведених за формулами (12) та (13) приведені на рис. 2. Аналіз значень, отриманих експериментально та розрахунковим методом, залежності  $\sigma - P$ , свідчать про їх достатньо високий ступінь співпадання за значеннями.

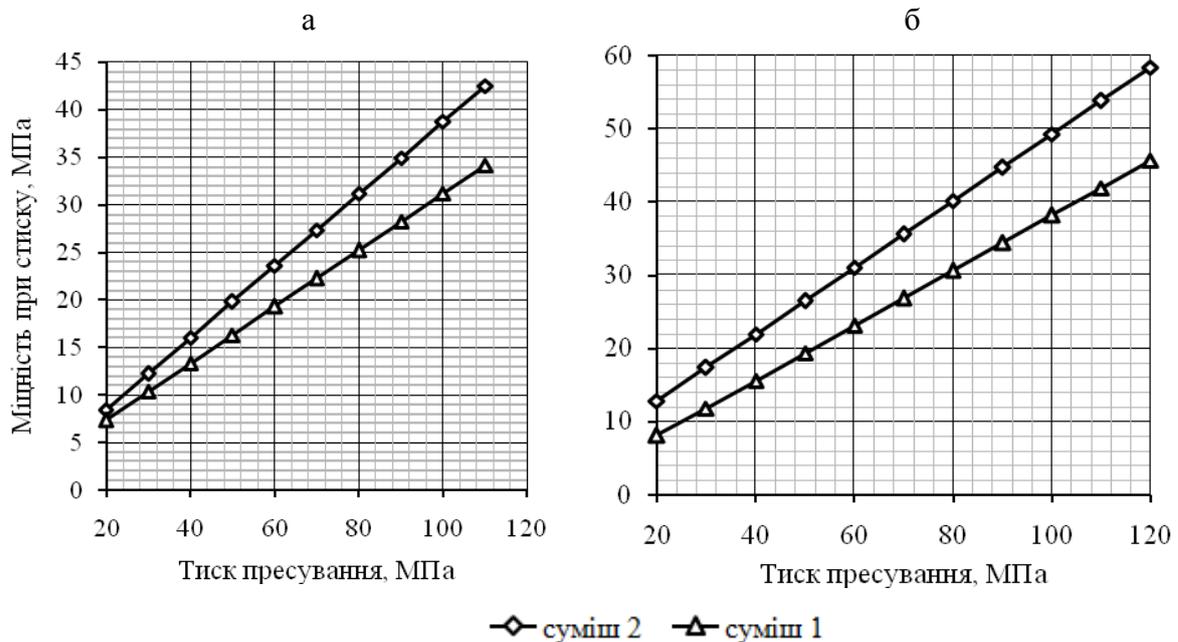


Рис. 2. Залежності початкової (відразу після пресування) міцності на стиск зразків від тиску пресування розрахованих за формулами (а) та через 28 діб твердіння (б)

Практичні значення отриманих рівнянь пресування полягають в тому, що вони дозволяють вибрати значення тиску пресування для отримання стінових матеріалів в межах існуючих для них марок, а саме від М75 до М300 і отримання виробів з заданими фізико-механічними властивостями (середньою густиною, водопоглиненням та ін.).

Суттєвою відмінністю виробів з в'язучих контактено-конденсаційного твердіння, є зростання міцності у часі, на відміну від виробів виготовлених за автоклавною технологією. Визначення цих закономірностей, а саме зміну міцності в часі та в залежності від умов твердіння має практичний інтерес. Так, на рис. 2 б представлена залежність  $\sigma - P$  для зразків у віці 28 діб.

Крім цього, практичний інтерес матимуть встановлені залежності зміни параметрів міцності на стиск від середньої густини, тобто залежність виду  $\gamma - \sigma$ . Встановлення такої залежності можливо або за рахунок рішення системи рівнянь, які відображають

встановлені раніше залежності  $\gamma - P$  та  $\sigma - P$  для кожного з видів дослідних композицій, або визначання такої залежності за даними отриманими експериментально.

На рис. 3 представлені залежності середньої густини зразків від їх міцності на стиск, які були отримані відразу після пресування. Вказані залежності мають лінійний характер, їх можна відобразити у вигляді наступних рівнянь. Для зразків виготовлених з суміші 2 ця залежність має вигляд:

$$\gamma_2 = 14,642 \cdot \sigma + 1310,7 \quad (\text{коефіцієнт регресії } R^2 = 0,9974), \quad (16)$$

а для зразків виготовлених з суміші 1:

$$\gamma_1 = 8,1971 \cdot \sigma + 1596,5 \quad (\text{коефіцієнт регресії } R^2 = 0,975) \quad (17)$$

Графічні відображення визначених рівнянь  $\gamma - \sigma$  приведені на рис. 3.

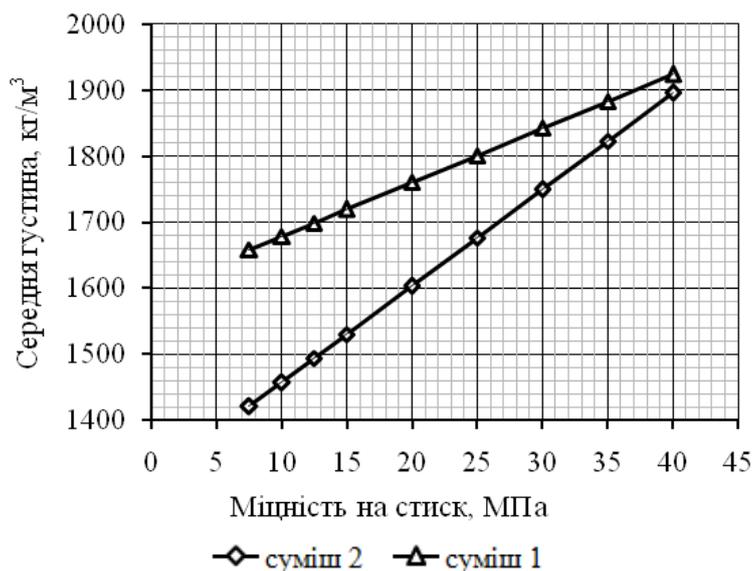


Рис. 3. Залежності середньої густини зразків від міцності на стиск випробуваних відразу після пресування

Встановлені залежності, які визначають основні параметри отриманих матеріалів, від тиску пресування були визначені в досить широкому діапазоні тисків пресування – від 20,0 до 100,0 МПа. Вказаний діапазон тисків має практичне застосування в різних галузях промисловості, в т.ч. при виробництві штучних будівельних матеріалів (наприклад, в технології гіперпресування). Тому визначення оптимальних значень цього параметру при виготовленні стінових виробів на основі в'язучих контактено-конденсаційного твердіння є визначальним.

Як було відмічено раніше, процес ущільнення порошкоподібних речовин при пресуванні проходить три стадії. З аналізу робіт [2-4,6], що до визначення ефективності дії тисків на основні фізико-механічні властивості матеріалів отриманих методом пресування, є друга стадія, процес ущільнення при якій проходить за рахунок пластичних деформацій. З існуючих рівнянь пресування, які дають можливість розділити вказані процеси пресування на певні стадії, є рівняння Хекеля.

Для визначення основних параметрів рівняння Хекеля у графічному вигляді були використані дані отримані експериментально та рахунковим методом.

На рис. 4 приведена залежність відносної густини зразків від тиску пресування. Основні значення складових рівняння Хекеля становлять:  $\alpha = 14^{\circ} 60'$ ,  $k = 0,2608$ ,  $A = 1,63$ , вихід тиску ( $P_y$ ) =  $1/k = 1/0,2608 = 3,834$ ,  $\rho_o = 0,332$ ,  $\rho_B = 1,308$ .

Значення виходу тиску  $P_y$  має низьке значення, що вказує на низький опір дії тиску, і добре ущільнення та легкий стиск матеріалу. З графіку видно, що починаючи з тиску 32 МПа існує практично лінійна залежність відносної густини зразків від прикладених тисків. Це вказує на те, що ущільнення головним чином проходить за рахунок пластичної

деформації. Параметр  $\rho_0$  характеризує початок фази ущільнення, яке проходить за рахунок перебудови та фрагментації часток, і характеризує момент, коли дія тиску дорівнює нулю. Чим більше значення  $\rho_0$ , тим більша ступінь упаковки.

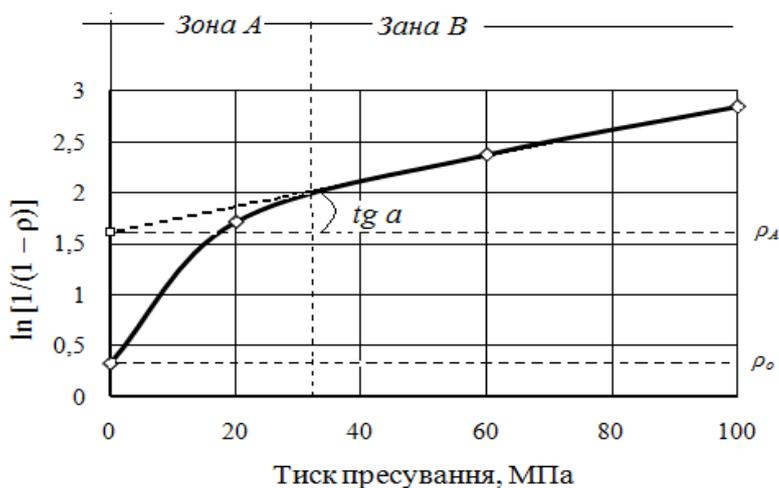


Рис. 4. Залежність відносної густини зразків від тиску пресування, визначених за рівнянням Хекеля

Лінійна ділянка рівняння Хекеля, яка характерна для пластичної деформації матеріалів починається при тиску вище 32,0 МПа. В діапазоні вибраних в дослідженнях тисків пресування до 100,0 МПа вона має лінійну залежність. Таким чином у вибраному діапазоні визначено тільки дві зони характерні для рівняння Хекеля – зону А та початок зони В. Для визначення тисків пресування які, характеризують кінець зони В та початок зони С – зони дії пружних деформацій було побудоване графічне рівняння Хекеля за результатами значень середньої густини зразків від тиску пресування визначених за формулою (10).

Отримані дані для тиску пресування, яка характеризує дію пластичних деформацій (зона В), для дослідних сумішей знаходиться в інтервалі тисків від 32,0 МПа до 158,0 МПа. Збільшення тиску вище вказаного призводить до переходу пластичних деформацій в пружні деформації, при яких ущільнення проходить за рахунок руйнування часток під дією високих тисків. Таким чином для дослідних сумішей на основі в'язучих контактано-конденсаційного твердіння встановлено, що для забезпечення максимально ефективної дії тисків (які забезпечують пластичні деформації при ущільненні і забезпечують найбільш щільну упаковку частинок порошку), існує межа робочих тисків в інтервалі від 40 до 150 МПа.

#### Література:

1. Глуховский В.Д., Рунова Р.Ф., Максунев С.Е. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения. – К.: Вища школа, 1991. – 243 с.
2. Попильский Р.Я., Пивинский Ю.Е. Прессование порошкообразных керамических материалов. – М.: Металлургия, 1983, – 176 с.
3. Белоусов В.А., Вальтер М.Б. Основы дозирования и таблетирования лекарственных порошков. – М.: Медицина, 1980. – 216 с.
4. Кунин Н.Ф., Юрченко Б.Д. Закономерности уплотнения порошков из различных материалов. Порошковая металлургия, №. 6 (18), 1963, С.3–10
5. Тимашев В.В., Сулименко Л.М., Альбац Б.С. Агломерация порошкообразных силикатных материалов – М.: Стройиздат. 1978. – 136 с.
6. Oluwatoyin A. Odeku and Oludele A. Itiola. Compaction Properties of Three Types of Starch. ServicesIranian Journal of Pharmaceutical Research 6, 2007, С.17–23.

В.В. ГЛУХОВСКИЙ, к.т.н., И.В. ГЛУХОВСКИЙ, к.т.н., Т.С.ДАШКОВА, ассистент.  
Национальный технический университет  
«Киевский политехнический институт», г. Киев

## ТЕХНОЛОГИИ ОБРАЩЕНИЯ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ

Представлен краткий анализ известных и опробованных технологий отверждения жидких радиоактивных отходов (ЖРО), рассмотрены показатели эффективности традиционной технологии цементирования и приведены результаты авторов по разработке и реализации технологий отверждения жидких радиоактивных отходов и растворов, содержащих тритий, с использованием минеральных вяжущих контактного твердения.

В связи с тем, что разработка и реализация технологических решений по обращению с радиоактивными отходами (РАО) на начальном этапе развития атомной энергетики в силу различных причин были отложены [1], на АЭС Украины, в настоящее время, накоплено большое количество твердых и жидких отходов, общий объем которых оценивается 37,5 и 31,2 тыс. м<sup>3</sup> соответственно [2]. Особые сложности возникают при хранении жидких радиоактивных отходов (ЖРО), которые накапливаются в хранилищах АЭС в виде кубового остатка с солесодержанием от 200 до 600 г/л, или в виде солевого плава с более высокой концентрацией солей. Кроме РАО, образующихся на АЭС, существуют и другие источники их образования [3], при этом максимальное количество РАО в настоящее время сосредоточено в зоне Чернобыльской АЭС [4]. Сложившаяся ситуация обуславливает необходимость разработки и реализации эффективных технологий отверждения ЖРО с целью решения в качестве первоочередной задачи - организацию переработки и кондиционирования вновь образующихся и накопленных ЖРО. При этом эффективность предлагаемых к реализации технологий должна определяться не только стоимостью используемых материальных ресурсов, но и объемами получаемых в результате переработки компаундов, что определяет эффективность последующих компонентов технологии обращения с РАО – транспортирование и захоронение.

В качестве основных технологий отверждения ЖРО низкого и среднего уровней активности называются технологии битумирования, цементирования, включения ЖРО в полимерную матрицу и остекловывание РАО. Соотношение стоимости отверждения первых трех технологий оценивается как 1:5:9 [5]. Однако, высокая пожароопасность битумированных РАО, при высокой технологичности и низкой стоимости, обуславливает увеличение затрат при их транспортировании, длительном хранении и захоронении, что снижает эффективность данного метода. Технология включения РАО в полимерную матрицу, по технологическому исполнению, близка к технологии битумирования, однако, в ней используются более дорогие, по сравнению с технологиями битумирования и цементирования, сырьевые материалы. Метод остекловывания, в силу присутствия в нем высокотемпературных процессов, по стоимости существенно превышает остальные методы и его использование целесообразно при переработке высоко активных РАО.

Введение ЖРО в портландцементную матрицу (метод цементирования) называется одним из основных методов отверждения РАО. Данное мнение обусловлено относительной простотой метода цементирования. При этом не рассматриваются вопросы, связанные не только с экономической эффективностью, но и проблемы, возникающие при затворении цемента концентрированными солевыми растворами либо суспензиями, содержащими компоненты, которые в обычной практике не допускаются (либо запрещены) для введения в цемент. Суть технологий цементирования ЖРО сводится к разбавлению кубовых остатков до концентрации солей 100-150 г/л, при начальной их концентрации 400-600 г/л и последующем их перемешивании с цементом при раствороцементном отношении (Р/Ц) 0,7 [5, 6].

При этом отмечается низкая прочность компаундов (до 8 МПа, при требуемых 10 МПа) и их высокая выщелачиваемость ( $10^{-2} - 10^{-3}$  г/см<sup>2</sup>·сутки), что обуславливает ограничения, вводимые для захоронения цементных компаундов как по удельной активности (не выше  $3,7 \cdot 10^{-6}$  Бк/кг), так и по условиям хранения.

Результаты расчета объемных и ценовых характеристик технологии цементирования, выполненные для растворов с солесодержанием от 100 до 600 г/л, приведены в таблице 1. Расчеты выполнены из условия цементирования 1м<sup>3</sup> раствора ЖРО. При этом значение средней плотности получаемого компаунда приняты расчетные, без учета объемов вовлеченного воздуха, контракции и усадки твердеющего цементного камня.

Таблица 1. Объемные и ценовые характеристики технологии цементирования ЖРО при Р/Ц = 0,7

Показатель	Ед. изм.	Значение показателей для растворов с солесодержанием, кг/м <sup>3</sup>			
		100	150	400	600
Количество солей в 1 м <sup>3</sup> раствора	кг	100	150	400	600
Объем раствора после его разбавления до солесодержания 100 кг/м <sup>3</sup>	м <sup>3</sup>	1	1,5	4,0	6,0
Количество цемента для цементирования при Р/Ц = 0,7	т	1,43	2,14	5,71	8,57
Расчетный объем свежеприготовленного цементного теста	м <sup>3</sup>	1,45	2,18	5,81	8,72
Солесодержание 1м <sup>3</sup> цементного компаунда	кг	69,0			
Массовое солесодержание компаунда	мас. %	4,1			
Стоимость цемента для компактирования исходного объема раствора	грн.	286	428	1142	1714
Увеличение объема	раз	1,45	2,18	5,81	8,72
Стоимость цемента для компактирования 1кг солей	грн.	2,86			

Представленные в таблице 1 результаты показывают, что при цементировании ЖРО с солесодержанием 600 г/л объем компаунда увеличивается в 8,7 раза при солесодержании компаунда 4 мас. %. При этом стоимость цемента для цементирования 1м<sup>3</sup> ЖРО составляет 1,7 тыс. грн. При цементировании ЖРО с солесодержанием 400 г/л объем конечного продукта увеличивается в 5,8 раза, а стоимость цемента для цементирования составляет 1,1 тыс. грн.

Обобщая приведенные данные, необходимо признать, что технология цементирования при всей кажущейся ее простоте, не может быть признана эффективной для отверждения ЖРО.

Наличие солей в воде затворения цемента, ввиду их существенного влияния на процессы твердения, ограничивает солесодержание цементируемых ЖРО, что сопровождается необходимостью увеличения объемов растворов в результате их разбавления и, как следствие, к существенному увеличению объема конечного продукта. Однако более важным для характеристики качества готового компаунда является тот факт, что даже при условии полной гидратации используемого цемента около 75% воды затворения после затвердевания компаунда остается в несвязанном состоянии. Высокая пористость и низкая прочность компаунда не может гарантировать сохранность этого раствора в компаунде. При этом любые попытки снизить выщелачиваемость радионуклидов вряд ли окажутся эффективными, поскольку при отсутствии диффузионного контроля твердой фазы над этими процессами нельзя ожидать существенного их ограничения.

Основой разработанной технологии компактирования ЖРО являются минеральные вяжущие (цементы), твердеющие при прессовании [7]. Особенностью этих цементов является отсутствие воды затворения при их твердении. Контактно-конденсационные вяжущие или вяжущие контактного твердения (ВКТ) представляют собой минеральные дисперсные порошки, которые сразу после прессования при давлении 40-200 МПа образуют камневидное водостойкое тело с прочностью при сжатии 20-100 МПа и с водопоглощением 3-5%. Компаунды на основе этих вяжущих при хранении в воде, аналогично портландцементу, увеличивают свою прочность со временем.

Отсутствие жидкой фазы при компактировании позволяет избежать образования насыщенных солевых растворов, влияющих на процесс структурообразования традиционного цемента, при этом хорошо растворимые соединения, в данном случае, играют роль инертного заполнителя. Отсутствие жидкой фазы при твердении этих вяжущих позволяет существенно увеличить их компактирующую емкость, а высокие физико-механические характеристики конечного компаунда (прочность при сжатии 20-100 МПа), могут при соответствующей его удельной активности, гарантировать возможность длительного и безопасного хранения без использования дополнительных барьерных систем [8].

В отличие от метода остекловывания, в результате которого получают продукты в виде термодинамически неустойчивых систем (безводных силикатов), получаемые по разработанной технологии вяжущие и конгломераты на их основе аналогичны природным минералам (гидросиликаты и гидроалюмосиликаты), что гарантирует неизменность их физико-химического состояния на протяжении длительных периодов хранения и их высокую радиационную стойкость.

Особенностью разработанной технологии является то, что в процессе иммобилизации ЖРО осуществляется химическое связывание воды отверждаемого раствора новообразованиями вяжущего. Термическое разложение синтезируемых новообразований с выделением свободной воды происходит в температурном интервале от 500 до 900<sup>0</sup>С, что дает основание рекомендовать данную технологию отверждения для иммобилизации тритийсодержащих растворов.

Результаты исследований основных физико-механических характеристик компаундов на основе ВКТ, содержащих в своем составе растворы с солесодержанием 400 и 600 г/л приведены в таблице 2.

Таблица 2. Основные эксплуатационные характеристики компаундов на основе вяжущих контактного твердения с солесодержанием 400 – 600 г/л

Показатель	Ед. изм.	При солесодержании кубового остатка	
		400 г/л	600 г/л
Объемное содержание ЖРО в компаунде	об. %	45	40
Предел прочности при сжатии:			
- сразу после прессования	МПа	37,6	34,3
- после 28 суток твердения в воде	МПа	58,4	59,7
- после 28 суток твердения над водой	МПа	71,4	54,0
- после 25 циклов попеременного замораживания (минус 15 <sup>0</sup> С) и оттаивания (плюс 25 <sup>0</sup> С)	МПа	73,4	81,4
- после 50 циклов попеременного замораживания (минус 15 <sup>0</sup> С) и оттаивания (плюс 25 <sup>0</sup> С)	МПа	75,2	58,4
Водопоглощение после 28 суток твердения в воде	%	2,5	2,0
Плотность	кг/м <sup>3</sup>	1980	2120
Объем компаунда, содержащего 1 м <sup>3</sup> ЖРО	м <sup>3</sup>	2,2	2,5

Результаты расчета объемных и ценовых характеристик технологии отверждения ЖРО с использованием вяжущих контактного твердения, выполненные для кубовых остатков с солесодержанием 400 и 600 г/л приведены в таблице 3. Расчеты выполнены из условия иммобилизации и компактирования 1 м<sup>3</sup> раствора ЖРО.

Таблица 3. Объемные и ценовые характеристики технологии отверждения ЖРО вяжущими контактного твердения

Показатель	Ед. изм.	Значение показателей		
		для ЖРО с солесодержанием, кг/м <sup>3</sup>		для тритийсодержащих растворов
		400	600	
Количество солей в растворе	кг	400	600	-
Количество ВКТ для отверждения	т	2,0	1,3	3,0
Объем компаунда после иммобилизации ЖРО	м <sup>3</sup>	1,6	1,8	2,0
Солесодержание компаунда	мас. %	15	30	-
Доля химически связанной воды исходного раствора	мас. %	90 - 96		
Температура дегидратации компаунда	°С	500 - 900		
Стоимость компонентов ВКТ для отверждения 1 м <sup>3</sup> раствора*	грн.	700	700	1000
Увеличение объема (минимально возможный показатель)	раз	1,8	1,8	2,0
Стоимость ВКТ для компактирования 1 кг солей*	грн.	1,75	0,75	-
Прочность компаунда при сжатии	МПа	20 - 40	20 - 40	90
Объемное содержание химически связанной воды в компаунде после отверждения тритийсодержащих растворов	об. %	-	-	~ 45-50

Приведенные результаты показывают, что при отверждении кубовых остатков по разработанной технологии объем компаунда увеличивается на 60-80% по сравнению с объемом исходного раствора. Необходимо напомнить, что при цементировании кубового остатка с солесодержанием 400 г/л объем компаунда увеличивается на 571%, т.е. в 5,7 раза, а аналогичный показатель при цементировании ЖРО с солесодержанием 600 г/л составляет 872%.

Разработанная технология была опробована на Южно-Украинской АЭС при отверждении жидких радиоактивных отходов – кубовых остатков с солесодержанием 400 г/л (ХЖО – 2, емкости TW10BO2 и TW10BO3). Результаты испытаний выщелачиваемости компаундов, содержащих радиоактивные отходы, выполненных по ГОСТ 29114 приведены в таблице 4.

Приведенные в таблице данные показывают, что величины скорости выщелачивания компаундов, полученных на основе органоминеральных вяжущих всего на порядок ниже аналогичных характеристик остеклованных отходов, полученных при температуре 900-1150<sup>0</sup>С [6].

Результаты исследования влияния облучения на физико-механические характеристики вяжущих контактного твердения, использовавшихся для иммобилизации и компактирования ЖРО приведены в таблице 5.

Таблица 4. Скорость выщелачивания нуклида, кг/м<sup>2</sup>сутки

Радио-нуклид	№ образца	Период выщелачивания, сут.				
		1 сутки	3 суток	7 суток	10 суток	14 суток
Co <sup>60</sup>	10	2,16*10 <sup>-3</sup>	-	3,5*10 <sup>-5</sup>	2,8*10 <sup>-5</sup>	1,5*10 <sup>-5</sup>
	11	5,3*10 <sup>-4</sup>	-	1,3*10 <sup>-6</sup>	1,48*10 <sup>-5</sup>	-
Cs <sup>134</sup>	10	-	5,2*10 <sup>-4</sup>	2,5*10 <sup>-5</sup>	1,14*10 <sup>-4</sup>	1,10*10 <sup>-4</sup>
	11	-	2,08*10 <sup>-4</sup>	6,1*10 <sup>-5</sup>	4,0*10 <sup>-5</sup>	3,3*10 <sup>-5</sup>
Cs <sup>137</sup>	10	3,36*10 <sup>-4</sup>	5,3*10 <sup>-4</sup>	2,2*10 <sup>-5</sup>	1,24*10 <sup>-4</sup>	9,5*10 <sup>-5</sup>
	11	-	1,77*10 <sup>-4</sup>	7,9*10 <sup>-5</sup>	6,8*10 <sup>-5</sup>	3,9*10 <sup>-5</sup>

Таблица 5. Предел прочности при сжатии образцов вяжущих контактного твердения до и после облучения

Вяжущее	Предел прочности при сжатии, МПа	
	не облученных образцов	после облучения, доза 6,6 * 10 <sup>3</sup> рад
ВКТ	66,2	76,3
ВКТ модифицированное	72,8	74,1

Разработанная технология позволяет полностью связывать тритийсодержащие ЖРО в минеральные компаунды, характеризующиеся соотношением связанной воды и минеральной составляющей 1:1 по объему. Получаемые по разработанной технологии компаунды характеризуются величиной средней плотности 1,5 – 2,0 т/м<sup>3</sup> и пределом прочности при сжатии 40 – 90 МПа.

## Литература:

1. Сорокин В.Т., Сафутин В.Д., Шведов А.А. и др. Экологические проблемы обращения с радиоактивными отходами. // Радиационная безопасность: экология – атомная энергетика. Доклады 4 Международной конференции. Санкт-Петербург, 2001, С.78–80.
2. Корчагин П.А., Замостян П.В., Шестопалов В.М. Обращение с радиоактивными отходами в Украине: проблемы, опыт, перспективы. К. 1999.–239 с.
3. Захоронение радиоактивных отходов. // Сербин В.П., Глуховский В.В., Сорокин В.Т. и др. – Киев:УкрНТИ.1993.–36 с.
4. Пичурин С.Г., Новиков А.Д., Танский С.Г. Некоторые размышления о путях реализации программы обращения с радиоактивными отходами в Украине. // Ж. «Атомна енергетика та промисловість України». К. 2000, С.14–17.
5. Никифоров А.С., Кунченко В.В. и др. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. –М.: Энергоатомиздат, 1985. – 128 с..
6. Мартинов Б.В. Обращение с радиоактивными отходами. «Техника».1993.
7. Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны. / Под общ. ред. В.Д.Глуховского.– К.: Вища школа.1979.–232 с.
8. В.А.Свідерський, В.В.Глуховський, І.В.Глуховський. Низькоенергоємна технологія очищення рідких радіоактивних відходів методом поліконденсації та їх компактування з використанням органічних в'язучих речовин контактного твердіння. // Доповіді семінару з наукових та технологічних розробок у галузі поводження з рідкими радіоактивними відходами. МЧС України.1998. С.4–6.
9. В.А.Свідерський, В.В.Глуховський, І.В.Глуховський. Технологія отвердження рідких радіоактивних відходів. // 2 Міжнародна конференція "Композиційні матеріали". Збірник праць. К. 2001, С.135.

И.В.ГЛУХОВСКИЙ, к.т.н., В.В.ГЛУХОВСКИЙ, к.т.н., Т.С.ДАШКОВА, ассистент  
Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт», г. Киев

## СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИММОБИЛИЗАЦИИ ОПАСНЫХ ОТХОДОВ

Представлен анализ современных методов обращения с опасными промышленными отходами с использованием различных видов вяжущих веществ.

В настоящее время, в практике обращения с опасными отходами, для обеспечения экологической безопасности их хранения и захоронения достаточно широкое распространение получил метод иммобилизации отходов.

Иммобилизация отходов – процессы, которые изменяют физические или химические свойства отходов с целью уменьшения или возможного исключения выделения опасных (токсичных) компонентов в окружающую среду.

Методы иммобилизации опасных отходов, в зависимости от технологических приемов и характеристик отходов можно разделить на следующие виды [1-4]:

– Химическая фиксация, когда опасные отходы, химически преобразуются в стабильные, не токсичные формы.

– Микрокапсулирование, когда опасные отходы физически заблокированы в структуре твердой матрицы;

– Макроинкапсулирование, когда между опасными отходами и окружающей средой создается физический барьер. Такая технология предполагает использование специальных контейнеров для хранения и захоронения опасных отходов. В Украине такая технология получила название – контейнеризация [5].

Два первых вида иммобилизации опасных отходов получил название – процесса Отверждения/Стабилизация (*Solidification/Stabilisation*) [1,4].

Стабилизация относится к методам, которые химически снижают потенциальную опасность отходов, преобразовывая опасные вещества, находящиеся в отходах в стабильные, не растворимые в воде, или нетоксичные формы. Физическая природа отходов, при этом не обязательно может изменяться.

Отверждение – относится к методам, которые позволяют инкапсулировать отходы, образуя при этом твердый материал. Этот метод не обязательно включает химическое взаимодействие между опасными веществами, находящимися в отходах и связующим материалом. Продуктом этого метода могут быть монолитные блоки, гранулированные частицы, или другие физическими формы, которые обычно считаются «твердыми».

В обоих случаях указанные методы уменьшают возможность миграции опасных веществ находящихся в отходах, в процессе выщелачивания, за счет более низкого уровня проницаемости получаемых при этом материалов.

Для реализации этих методов иммобилизации производится обработка опасных отходов специальными веществами (неорганическими или органическими вяжущими веществами) в процессе которой происходит химическое преобразование опасных веществ в нетоксичные соединения, или связывание токсичных составляющих отходов в нерастворимые, прочные искусственные конгломераты.

Достижение максимальной эффективности процесса иммобилизации опасных отходов, значительной мерой определяются видом и химическим составом отходов, а также природой используемых для этих целей вяжущих веществ.

В настоящее время, во многих странах в технологии иммобилизации отходов получили распространение вяжущие вещества гидратационного твердения – портландцемент, пуццолановый портландцемент и др. [1-4].

Как уже отмечалось выше, процесс отверждения отходов вяжущими веществами, приводит к связыванию токсичных составляющих отходов в твердой цементной матрице,

что препятствует возможному их выщелачиванию при контакте с водой. Количество опасных отходов используемых в таких случаях, назначаются из расчета обеспечения максимальной экологической безопасности дальнейшей эксплуатации получаемых материалов, а также обеспечения заданных физико-механических свойств получаемых продуктов.

Метод иммобилизации с использованием портландцемента является одним из экономически целесообразных способов утилизации крупнотоннажных промышленных отходов при производстве строительных материалов (производство бетонов, композиционных вяжущих, керамики). Например, к методам иммобилизации промышленных отходов можно отнести использование золошлаковых отходов ТЭС, отвальных металлургических шлаков, отходов ГОК в качестве заполнителей для бетонных смесей при производстве большой группы строительных материалов.

Основными направлениями метода иммобилизации опасных промышленных отходов с применением вяжущих гидратационного твердения являются [1-4]:

1. Повышение экологической безопасности опасных отходов в процессе захоронения на полигонах. В настоящее время опасные промышленные отходы, как правило, складываются на специализированных полигонах без предварительной обработки, что требует постоянного мониторинга состояния отходов в процессе хранения, поддержание надлежащего технического состояния полигонов. Отверждение/стабилизация таких отходов перед окончательным захоронением во многом снимает вышеуказанные проблемы.

2. Иммобилизация зол и шлаков термической обработки опасных отходов. Одним из методов обезвреживания опасных промышленных отходов является их термическая обработка при действии высоких температур. Этот метод не может рассматриваться как экономически оправданный для отходов, не содержащих достаточно большого количества органических составляющих, поскольку, большинство минеральных составляющих содержащихся в отходах, например, тяжелые металлы, переходят в оксидную форму и остаются в золе и шлаке. Концентрация этих веществ в золошлаковых остатках на 2 – 3 порядка (а иногда и более) выше, чем в исходных отходах. Поэтому, хотя метод термической обработки позволяет значительно сократить объем отходов (до 60–70%), но при этом образуются еще более опасные для окружающей среды отходы в виде золы и шлаков, требующие их отверждения или стабилизации при захоронении.

3. Перевод в твердое состояние продуктов физико-химического обезвреживания промышленных стоков, содержащих токсичные вещества.

4. Санация территорий «старых» полигонов по захоронению промышленных отходов.

5. Отверждение радиоактивных отходов – один из наиболее распространенных методов иммобилизации РАО. Цементирование радиоактивных отходов – кондиционирование жидких или твердых радиоактивных отходов путем смешения их с цементом или цементным раствором и последующим затвердеванием полученной массы.

В качестве основного реагента для иммобилизации опасных отходов используется портландцемент или его разновидности, что, во-первых, обусловлено, способностью продуктов гидратации цемента взаимодействовать с некоторыми токсичными составляющими отходов с образованием водостойких соединений, и, во-вторых, обеспечивать получение отвержденных, обладающих необходимой механической прочностью и низкой проницаемостью искусственных конгломератов.

Кроме этого, выбор портландцемента в качестве реагента для иммобилизации также обусловлен его способностью [1]:

- а) химически связывать свободную воду влажных отходов;
- б) инкапсуляции частиц отходов созданием вокруг них непроницаемых покрытий;
- в) химически снижать растворимость некоторых опасных компонентов отходов;

г) содействовать уменьшению токсичности некоторых опасных компонентов отходов.

Процесс Отверждения/Стабилизация, который начинается сразу, после смешивания цемента, воды и отходов, в основном будет регламентироваться процессами гидратации цемента. Чтобы улучшить этот процесс, химические и физические процессы гидратации цемента, должны быть подробно изучены с учетом возможного влияния на них некоторых компонентов, содержащихся в составе отходов. При этом необходимо учитывать, что некоторые составляющие опасных отходов, могут вызывать коррозию цементного камня, что может приводить к постепенному разрушению цементной матрицы и попаданию токсичных веществ содержащихся в отходах в окружающую среду, а также существенно влиять на процессы гидратации.

При рассмотрении вопроса о реакционной способности и растворимости компонентов отходов в системе цемент – отход – вода, наиболее важным параметром является химическая среда цементного теста: значение рН, и окислительно-восстановительный потенциал. Эти параметры могут быть скорректированы с использованием различных добавок, таких как доменный гранулированный шлак или щелочь (изменение рН) или конкретных добавок, таких как сульфиды и др.

Процессы физико-химического взаимодействия продуктов гидратации портландцемента с компонентами отходов могут быть разделены на следующие процессы:

- образования нерастворимых осадков в виде нерастворимых гидроксидов, силикатов и солей кальция;
- химическое включение составляющих отходов в продукты гидратации, например, в гидросиликаты кальция.
- поглощение ионов и их адсорбция, поверхностью продуктов гидратации.

Несмотря на указанные достоинства портландцементов, используемых для иммобилизации опасных отходов, общее количество таких отходов, при условии обеспечения санитарно-гигиенических требований, обычно не превышает 5 % от массы цемента.

Одним из способов, позволяющим повысить количество опасных отходов при иммобилизации и обеспечить при этом экологическую безопасность, является применение для этих целей специальных видов вяжущих веществ. Для этих целей могут быть использованы вяжущие, физико-химические процессы в которых обеспечивают связывание основных токсичных компонентов отходов в нерастворимые силикатные и алюмосиликатные соединения, а сами вяжущие в силу своих специфических свойств обеспечивают необходимую непроницаемость системы и ее долговечность.

К таким вяжущим материалам можно отнести шлакощелочные вяжущие (щелочные цементы) [6], применение которых для иммобилизации опасных отходов обусловлено их особыми свойствами [5,7]:

- связывание токсичных ингредиентов отходов в нерастворимые силикатные и алюмосиликатные новообразования;
- присутствие в составе новообразований цеолитных фаз – типа анальцима, выступающих в роли молекулярных сит и обеспечивающих заземление в своей 3-х мерной алюмосиликатной решетке токсичных составляющих отходов, в первую очередь тяжелых металлов;
- высокая долговечность и коррозионная стойкость изделий, практически исключают возможность выщелачивания токсичных ингредиентов отходов;
- в шлакощелочных бетонах количество загрязненных грунтов или золошлаковых отходов термического обезвреживания опасных отходов используемых в качестве заполнителя может составлять 500 – 1800 кг на м<sup>3</sup> бетона, а отходов I и II класса опасности до 50 кг на м<sup>3</sup>, что составляет 10 % от массы щелочного цемента.

Применение шлакощелочных цементов для иммобилизации отходов содержащих тяжелые металлы, в отличие от имеющих место при использовании для этих целей

портландцемента, будет отличаться дополнительным образованием труднорастворимых гидросиликатов тяжелых металлов, особенно в случае применения в качестве щелочного компонента водных растворов силиката натрия.

Комплексные санитарно-гигиенические исследования шлакощелочных бетонов с введением в их состав шламов гальванического производства, установили [5]:

– технология утилизации шламов гальванического производства методом их иммобилизации в шлакощелочные бетоны, может быть использована для широкого внедрения в строительстве для сооружения группы А – фундаментные блоки и дорожное строительство, а также сооружений группы Б и В – гражданское и промышленное строительство.

– шлакощелочные бетоны, в которые иммобилизованные отходы гальванического производства, являются биологически-активными веществами с низкой степенью усвоения при накожном, внутрикишечном, ингаляционном и парентеральном введении. В остром, подостром и хроническом эксперименте на лабораторных животных показано, что шлакощелочные бетоны с добавкой шламов гальванического производства относятся к веществам с незначительно выраженной токсичностью и в соответствии с требованиями к определению опасности веществ (ГОСТ 12.1.007–76) относятся к 4 классу опасности и могут использоваться для гражданского и промышленного строительства.

– шлакощелочные бетоны, в которые иммобилизованы отходы производства, не выделяют в побуждающую среду (воздух, воду) значимых в санитарно-гигиеническом отношении веществ.

В настоящее время в технологии обращения с опасными отходами распространение получил метод компактирования – физико-химическое блокирование опасных отходов в структуре твердой матрицы.

Компактирование – это совокупность физико-химических и физико-механических процессов, обеспечивающих формирование частиц определенных размеров, формы, структуры и физических свойств. Компактирование опасных отходов основано на их связывании с помощью различных связей в искусственные водостойкие материалы – компаунды, обладающие достаточно высокой прочностью и непроницаемостью, стойкостью к действию агрессивных сред, что должно исключить вредное воздействие отходов на окружающую природную среду. Полученные этим методом искусственные компаунды в дальнейшем могут быть захоронены в специальных контейнерах, или иммобилизованы в различные барьерные системы.

На кафедре ХТКМ НТУУ «КПИ» разработана технология компактирования опасных отходов с использованием вяжущих контактно-конденсационного твердения. Такие вяжущие представляют собой силикатные дисперсные системы аморфной и нестабильной кристаллической структуры, конденсирующиеся в момент возникновения контактов между слагающими их частицами в водостойкие камнеподобные тела значительной прочности, которую они способны повышать как на воздухе, так и в воде [6]. Принципиальным отличием таких вяжущих от известных вяжущих гидратационного твердения, является то, что их конденсация в камнеподобные водостойкие тела не сопровождается изменением химического состава и объема твердой фазы частиц вяжущего, а является следствием только изменения их физического состояния, а сам процесс твердения происходит мгновенно, при приложении к вяжущей системе внешнего воздействия (прессования).

Одной из разновидностей вяжущих контактного твердения, являются органоминеральные вяжущие [5], представляющие смеси гидратированных или синтезированных в гидратном состоянии силикатов кальция и органических веществ, конденсирующихся в водостойкий камень значительной прочности в момент приложения к системе внешнего воздействия (прессования). В самом общем виде, такие вяжущие представляют собой систему, состоящую из минеральных гидратных дисперсий, находящихся в метастабильном состоянии, проявляющих контактные вяжущие свойства,

поверхность которых покрыта органоминеральными соединениями, представленными солями (мылами) органических кислот. В результате приложения силового воздействия происходит конденсация вяжущего в водостойкий камень за счет образования фазовых контактов минеральной составляющей вяжущего, капиллярно-поровое пространство которого заполнено гидрофобными органоминеральными образованиями.

Преимущества органоминеральных вяжущих контактного твердения для компактирования опасных отходов обусловлено возможностью связывания как неорганических, так и органических токсичных составляющих отходов в нерастворимые, экологически безопасные образования.

Предложенная технология обеспечивает получение гранул высокой прочности (> 30 МПа) и полной водостойкости сразу после их изготовления. Составы вяжущих, подбираются в зависимости от химического состава отходов, что обеспечивает физико-химическое связывание токсичных составляющих отходов и их перевод с I-II класса опасности в водостойкие соединения (минеральные и органоминеральные) IV класса опасности еще на стадии получения самих вяжущих.

Полученные гранулы могут быть использованы:

- вместо части заполнителя при производстве бетонных изделий. При этом общее количество опасных отходов может составлять 250-500 кг на 1 м<sup>3</sup> бетона.
- для безопасного захоронения на специальных полигонах без дополнительных барьерных систем.

Реализация данной технологии может быть осуществлена непосредственно на предприятиях, получающих опасные отходы. В первую очередь это касается отходов, содержащих в своем составе тяжелые металлы (например, шламы гальванического производства [8]), отходы, содержащие органические вещества (нефтешламы [9]) и другие. На технологию обезвреживания большой группы опасных промышленных отходов методом компактирования разработана соответствующая нормативная и проектная документация и получены положительные заключения государственной санитарно-эпидемиологической экспертизы.

Литература:

1. Wayne S. Adaska, Stewart W. Tresouthick, Presbury B. West. Solidification and Stabilization of Wastes Using Portland Cement. Portland Cement Association USA. 1991.
2. Ganjidoust H., Hassani A., A. Rajabpour Ashkiki. Cement-based solidification/stabilization of heavy metal contaminated soils with the objective of achieving high compressive strength for the final matrix. Transaction A: Civil Engineering Vol. 16, No. 2, pp. 107-115. 2007.
3. Solidification/Stabilization Resource Guide. U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office Washington, D.C. 20460. 1999.
4. Olcay Yilmaz, Kahraman Unlu, Erdal Cokca. Solidification/Stabilization of Hazardous Wastes Containing Metals and Organic Contaminants. Journal of Environmental Engineering, Vol. 129, No. 4, April 1, 2003.
5. Глуховський І.В., Шумейко В.М., Глуховський В.В. та ін. Екологічна токсикологія. Підручник. – К.: Видавництво «Столиця», 1998. –204 с.
6. Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны /Под общ. ред. Проф. В.Д.Глуховского – К.: Вища школа, 1979. –232 с.
7. Петропавловский О.Н., Самойленко Ю.И. Щелочные цементы для локализации тяжелых металлов //В кн.: Шлакощелочные цементы и конструкции. – К.: 1994. – С.1122–1126.
8. ТУ У 37.2-03574768-001-2004 «Гранулы, изготовленные из продуктов утилизации шламов гальванического производства».
9. ТУ У 37.2 -13744541-001:2006 «Органомінеральний порошок, виготовлений з продуктів утилізації нафтошламів».

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

## СКЛАД І КОАГУЛЯЦІЙНА СТРУКТУРА ЦЕМЕНТНОГО ШЛАМУ

Показано особливості коагуляційного структуроутворення водних дисперсій шламу для виготовлення білого цементу при застосуванні різних глиноземвмісних компонентів.

### Вступ

Технологія виробництва портландцементу передбачає розрахунки складу сировинної суміші за заданими значеннями коефіцієнту насичення, силікатного та глиноземного модулів, при цьому відповідний хімічний склад клінкеру пов'язується з прогнозними утворенням кристалічних фаз і кінцевими властивостями в'язучого матеріалу. Поряд з цим застосування мокрого або комбінованого способів виробництва на стадіях підготовки сировинної суміші вимагає урахування показників структурно-механічних і реологічних властивостей цементного шламу, в напрямку чого виконана подана робота.

### Характеристика об'єктів дослідження

Об'єктами дослідження стали сировинні суміші для виготовлення білого цементу, технологія виробництва якого характеризується обмеженнями за хімічним складом вихідної сировини щодо мінімізації вмісту барвних оксидів [1,2]. Відповідно до цих вимог в роботі застосовували збагачені матеріали родовищ України: новгород-сіверську крейду, каолін, кварцовий пісок та гідроксид алюмінію виробництва ВАТ «Миколаївський глиноземний завод» (табл. 1).

Таблиця 1. Хімічний склад сировинних матеріалів

Компоненти	Вміст оксидів, мас. %							В.п.п	Сума
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>			
Крейда	0,01	1,30	0,15	55,0	0,34	-	43,20	100,0	
Каолін	48,41	37,14	0,33	0,32	0,22	0,25	13,33	100,00	
гідроксид алюмінію ГД-00	-	65,0	-	-	-	-	35,0	100,0	
Пісок кварцовий	99,60	0,20	0,05	-	-	-	0,15	100,0	

Склади досліджуваних трьохкомпонентних сировинних сумішей (табл. 2) при однаковому за видом та вмістом карбонатному компоненті та різних глиноземвмісних компонентах близькі за хімічним складом (табл. 3), проте певні відмінності у кількісному співвідношенні оксидів обумовлюють різницю в числах коефіцієнта насичення **КН**, силікатного **n** і глиноземного **p** модулів клінкеру, що становлять відповідно 0,76; 3,37; 22,40 для АМ проти 0,87; 3,39; 27,0 для АМ5.

Таблиця 2. Склади сировинних сумішей

Код суміші	Вміст компонентів, мас.%			
	крейда ММС 1	гідроксид алюмінію ГД-00	Каолін КС-1	Пісок кварцовий
АМ	79,9	4,6	-	15,5
АМ5	80,1	-	8,5	11,4

Таблиця 3. Хімічний склад сировинної суміші та клінкера

Компоненти	Вміст оксидів, мас. %							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	В.п.п	Сума
Сировинна суміш АМ5	15,23	4,33	0,16	44,14	0,29	0,02	35,83	100,0
Клінкер АМ5	23,73	6,75	0,25	68,79	0,45	0,03	-	100,0
Сировинна суміш АМ	15,14	4,30	0,19	43,96	0,27	-	36,14	100,0
Клінкер АМ	23,71	6,73	0,30	68,84	0,42	-	-	100,0

Рентгенофазовий аналіз проб дослідних сумішей, проведений з застосуванням дифрактометру ДРОН-3, дозволив виявити особливості мінералогічного складу досліджуваних сировинних сумішей.

Очевидно (рис. 1,3), що вони суттєво відрізняються за якісним вмістом: і кількісним співвідношенням основних породоутворюючих мінералів. Сировинна суміш АМ5 характеризується системою кальцит-кварц-каолініт, а суміш АМ – системою кальцит-кварц. При цьому співпоставлення інтенсивностей характерних рефлексів свідчить про відносно менший вміст кварцу в суміші АМ5.

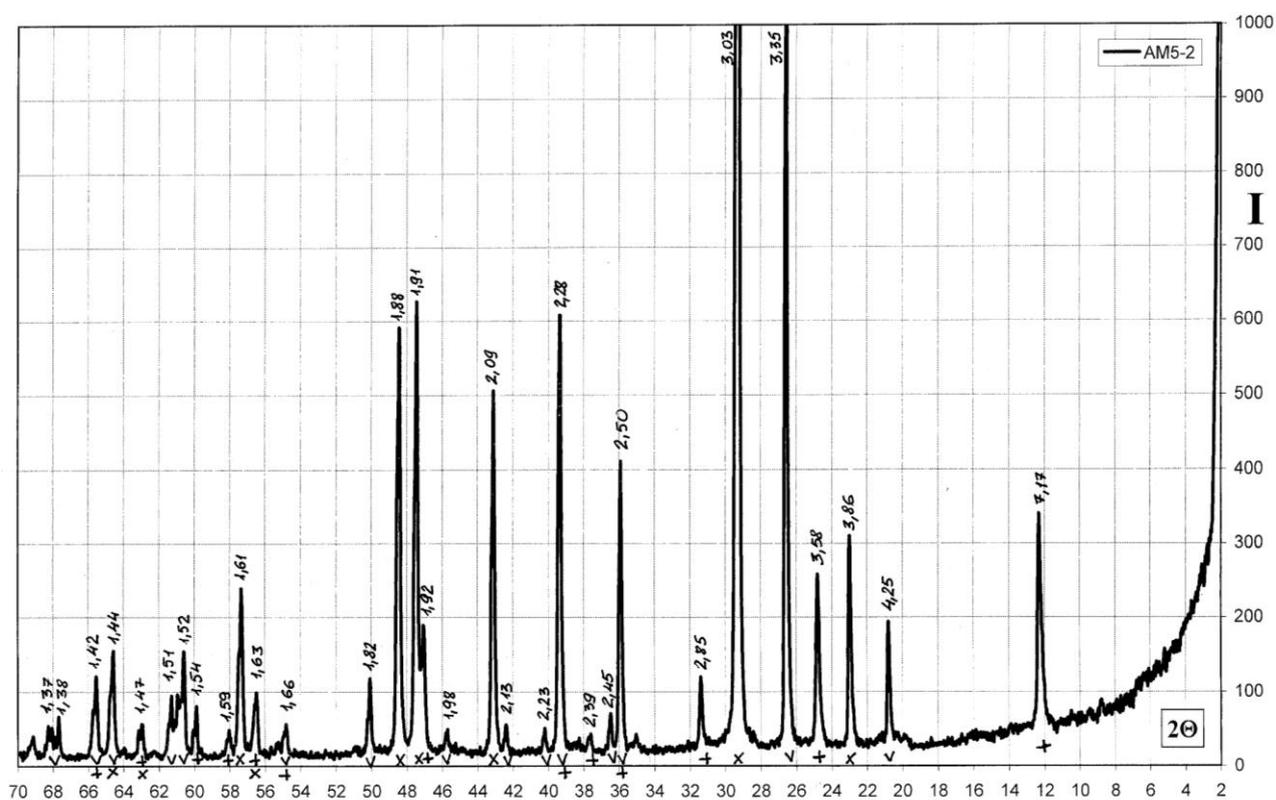


Рис. 1. Дифрактограма проби сировинної суміші АМ5.

Позначення: x кальцит, v кварц, + каолініт

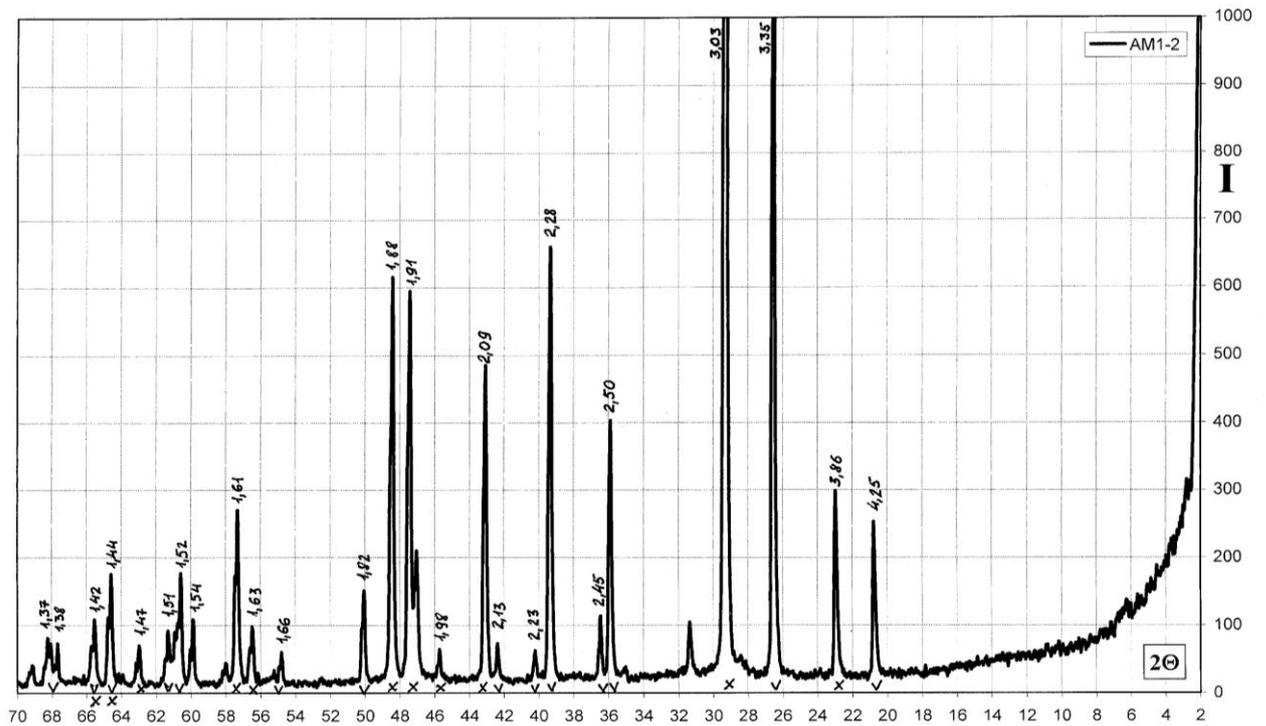


Рис. 2. Дифрактограма проби сировинної суміші АМ.

Позначення: х кальцит, v кварц

### Структурно-механічні і реологічні характеристики цементного шламу

Метою структурно-механічного аналізу стало визначення параметрів коагуляційної структури мінеральних дисперсій - цементного шламу [3,4].

Дослідження деформаційних процесів водних дисперсних систем показало (табл. 4-б), що за характером розвитку деформацій – швидкої еластичної  $\epsilon_0'$ , повільної еластичної  $\epsilon_2'$  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.

Таблиця 4. 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 пластичності $R_{kl}$ , Па	найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$ , Па·с	еластичність $\lambda$	статична пластичність $\frac{P_{k1}}{\eta_1} \cdot 10^2$ , с <sup>-1</sup>	період істинної релаксації $\theta_1$ , с	умовний модуль деформації $E_\epsilon \cdot 10^{-3}$ , ерг/см <sup>3</sup>
АМ5 (37,4)	63,4	218,1	0,77	12,10	0,23	0,06	25	1,18
АМ (36,9)	22,0	32,92	0,30	4,22	0,40	0,07	32	0,41

Так шлам АМ5 відрізняється від шламу АМ меншим розвитком  $\epsilon_0'$  і  $\epsilon_2'$ ,  $\epsilon_1' \tau$ , що дорівнюють  $0,32 \cdot 10^8$ ,  $0,09 \cdot 10^8$ ,  $1,66 \cdot 10^8$  проти відповідно  $0,91 \cdot 10^8$ ,  $0,61 \cdot 10^8$ ,  $47,39 \cdot 10^8$ . При застосуванні каоліну КС-1 як глиноземвмісного компонента замість гідроксиду алюмінію ГД-00 шлам АМ5 у порівнянні з АМ характеризується зростанням шведівської  $\eta_1$  і

бінгамівської  $\eta_m^X$  в'язкості та умовного модуля деформації  $E_e$ , що свідчить про зростання числа і міцності контактів частинок дисперсної фази при їх однаковій загальній концентрації. Наслідком цього є збільшення статичної  $R_{k1}$  і динамічної  $R_{k2}$  межі плинності.

Таблиця 5. Розвиток деформацій в пробах цементного шламу

Код суміші	Характер деформації			Коефіцієнт стійкості $\epsilon_0'/C$	Структурно-механічний тип
	швидка еластична $\epsilon_0' \cdot 10^8$	повільна еластична $\epsilon_2' \cdot 10^8$	пластична $\epsilon_1' \tau \cdot 10^8$		
AM5	0,32	0,09	16,53	0,03	IV
AM	0,91	0,61	47,39	0,03	IV

Таблиця 6. Реологічні показники проб цементного шламу

Код проби (вологість, мас.%)	умовна динамічна межа плинності $R_{k2}$ , Па	найменша пластична в'язкість $\eta_m^X \cdot 10^{-2}$ , Па·с	динамічна пластичність $\Psi \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>
AM5 (37,4)	3,83	1,05	0,036
AM (36,9)	3,32	0,34	0,098

Переважний розвиток пластичних деформацій  $\epsilon_1' \tau$ , особливо в випадку суміші AM, вказує на добру плинність проб шламу. При цьому стійкість, що визначається коефіцієнтом  $K_y = \epsilon_0' / C$  (де C – концентрація дисперсної фази), становить 0,03 для обох досліджуваних проб шламу.

### Висновки

1. Параметри коагуляційної структури шламу є важливим фактором визначення складу сировинної суміші для виробництва портландцементу мокрим і комбінованим способами. Особливе значення це набуває в технології білого цементу при варіюванні в складі різновидами глиноземвмісного компоненту.

2. Структурно-механічні та реологічні властивості шламу як водної дисперсної системи залежать від хіміко-мінералогічного складу, властивостей поверхні, розміру частинок і концентрації дисперсної фази. Застосування збагаченого каоліну з високою концентрацією тонкодисперсного  $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$  у сировинній суміші білого цементу сприяє збільшенню числа та міцності контактів частинок дисперсної фази.

### Література:

1. Рояк С.М., Рояк Г.С. Специальные цементы. – М.: Стройиздат, 1983. -277с.
2. Зубехин А.П., Голованова С.П., Кирсанов П.В. Белый портланд-цемент. Ростов н/Д.: Ростовский гос. ун-т, 2004. - 263 с.
3. Регулирование процессов структурообразования сырьевых цементных шламов. / Пашенко А.А., Круглицкий Н.Н., Чередниченко Л.С., Руденко И.Ф./ – К.: Вища школа, 1973. - 67 с.
4. 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.

П.П. ГОРБИК, проф., И.В. ДУБРОВИН, к.х.н., М.Н. ФИЛОНЕНКО, к.физ.-мат.н.,  
Г.Н. КАШИН, к.физ.-мат.н.

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова 17, 03164, Киев-164

## ПОЛЫЕ НАНОСФЕРЫ ОКСИДА КРЕМНИЯ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Предложен метод получения твердых полых сферических микрочастиц диоксида кремния, заключающийся в проведении реакции гидролиза тетраоксида кремния в парах воды или аммиака на поверхности капель аэрозоля, полученного путем ультразвукового диспергирования раствора тетраоксида кремния в индифферентных гидрофобных растворителях. Состав и структура синтезированных полых наносфер диоксида кремния изучены методами электронной микроскопии, рентгенофазового, дифференциального термического анализов и Оже-спектроскопии.

*Ключевые слова:* диоксид кремния, полые наносферы, композиционные материалы

Композиционные материалы благодаря своим свойствам, которые количественно и качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих, нашли широкое применение в различных областях жизнедеятельности человека. Важнейшим элементом структуры композиционных материалов являются наполнители. Значительный интерес представляет создание и исследование свойств композиционных материалов, содержащих наноразмерные наполнители. Использование полых сферических частиц в качестве наполнителя может придать композиту еще ряд новых функциональных свойств. Кроме того, пустоты в полых частицах можно использовать в качестве микро- и наноконтейнеров для введения веществ, которые могут разрушать связующее или должны высвободиться в процессе эксплуатации материала. В настоящее время широко используются, в основном, микросферы из стекла и оксида алюминия, промышленный выпуск сфер из других неорганических веществ практически не осуществляется, потому что существующие методики формирования однородных и регулярных структур оболочки полых сфер, контроль ее толщины и пористости, недостаточно разработаны.

Целью работы было установление физико-химических и технологических условий формирования полых наносфер оксида кремния, разработка методики их синтеза из раствора диметилхлорсилана в органических растворителях.

В основу разработки методики синтеза полых сферических наночастиц положены следующие принципы. Образование полых сферических частичек может быть осуществлено при химическом взаимодействии веществ на границе раздела двух фаз, которые имеют сферическую форму. Реакция должна приводить к образованию на поверхности нерастворимого или малорастворимого соединения или частиц его прекурсора, которые сформируют оболочку.

Обычно химическое взаимодействие проводят на границе раздела фаз жидкость - газ или пар и жидкость – жидкость.

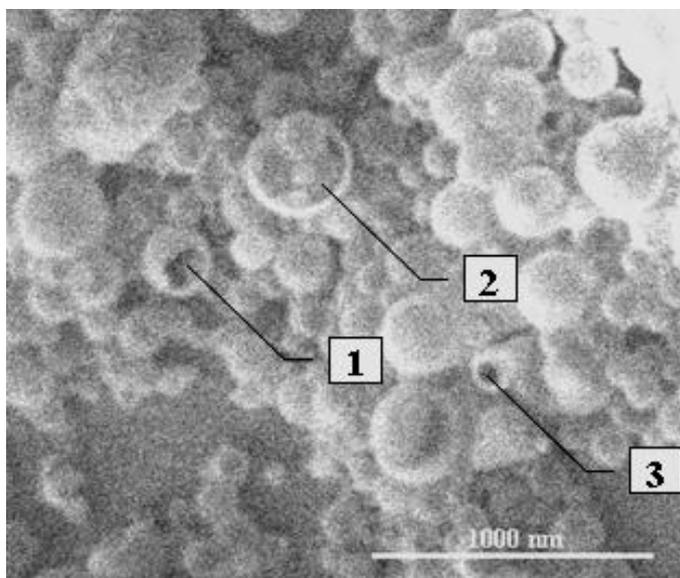
Как исходный реактив для синтеза сфер использовали диметилхлорсилан (ДМХС), который быстро реагирует с парами воды с образованием оксида кремния. Это соединение удобно тем, что при температуре 300 К существует в жидком состоянии и, следовательно, дает возможность получить устойчивый аэрозоль, хорошо растворяется в неполярных растворителях, в частности в четыреххлористом углероде и гептане. Эти обстоятельства, на наш взгляд, должны исключить возможность изменения диаметра аэрозольных частичек в процессе синтеза и создания значительных перенасыщений компонентов в паровой фазе, способных вызвать образование зародышей вне поверхности аэрозоля.

Растворителем активного компонента, который используется при формировании аэрозоля, может быть любая органическая жидкость, которая химически инертна по отношению к хлорсиланам и имеет неограниченную или значительную растворимость и не смешивается с водой или быть безводной. Мы использовали гептан и четыреххлористый углерод. Концентрацию раствора изменяли в интервале 0 - 40 об. % (через 5 %).

На первой стадии проводили гидролиз диметилхлорсилана, находящегося на поверхности аэрозоля. Движущая сила формирования пустоты – радиальный градиент концентрации, который возникает при связывании диметилхлорсилана на поверхности капли с зарождением и следующим разрастанием частиц плохо растворимой гидроокиси кремния. Излишек паров воды на границе аэрозольной частички раствора приводил к гидролизу всего количества диметилхлорсилана, который находится в ограниченном объеме капли, и приповерхностный рост прекращался. Так как объемная часть диметилхлорсилана не превышает 40%, то геля гидроокиси кремния хватало только на построение тонкого слоя на поверхности капли растворителя. Следующие операции приводили к коагуляции образованного слоя гидроокиси кремния и его обезвоживанию.

Синтезированный продукт отделяли от раствора с помощью центрифугирования и декантации с промыванием ацетоном для предотвращения (ограничения) агломерации. Остатки растворителей и влаги удаляли при медленном нагревании со скоростью  $3 \cdot 10^{-3}$  К/с к температуре 500 К при остаточном давлении  $10^2$  Па. На Оже-спектрах образцов, полученных таким образом, отмечено присутствие линий хлора слабой интенсивности. Эти линии исчезали только при отжиге образцов в атмосфере кислорода в течение одного часа в интервале температур 623 - 773 К.

По данным растровой электронной микроскопии полученный высокодисперсный материал состоит из частиц сферической формы (рис.1). Диаметр сфер (d) находится в пределах от 20 нм до 500 нм при толщине оболочки  $\sim 1/10$  d. Некоторые сферы имеют



частично разрушенные стенки, что указывает на то, что они имеют внутренние пустоты. Увеличение концентрации ДМХС в диспергированном растворе приводило к росту толщины стенки полостных сфер и уменьшению пористости. Следует отметить, что при  $C_{\text{ДМХС}} \approx 40$  об.% происходило значительное уменьшение количества правильно сформированных сферических частичек. Разделение частиц на фракции по диаметру можно осуществить как при осаждении из аэрозоля, так и из жидкой фазы на конечных стадиях синтеза.

Рис. 1. Изображение полых сферических частиц оксида кремния, полученного методом РЭМ (1, 2, 3 - полые сферы с частично разрушенными стенками)

Предварительные исследования свидетельствуют, что при определенных условиях полые частички  $\text{SiO}_2$  могут захватывать газообразную или жидкую фазы среды реактора, в состав которой были введены соответствующие вещества, что позволит использовать их в виде функциональных наполнителей композиционных материалов, как носителей, например, лекарственных препаратов.

С.А. КУХАРЕНКО, канд. техн. наук  
Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ С РАЗЛИЧНОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ

В результате исследования взаимодействия стеклообразующих систем с различной температурой трансформации с порошками сверхтвердых материалов (СТМ) установлено, что, регулируя соотношение компонентов в стеклах и диффузию катионов на границе контакта стекол, можно существенно повысить физико-механические свойства композитов и снизить температуру их изготовления.

*Ключевые слова:* стекла, взаимодействие, диффузия, порошки СТМ, композиты.

Применение смеси натрийтитаноборосиликатного и свинцовоцинкборосиликатного стекол с различной температурой трансформации позволяет получать композиты и наносить стеклопокрытия на порошки алмаза и cBN практически при тех же технологических параметрах, что и для композитов на основе легкоплавкого свинцового стекла, сохраняя при этом такие же высокие физико-механические свойства как у композитов на основе натрийтитаноборосиликатного стекла. Это может быть достигнуто в результате того, что характер диффузионных и релаксационных процессов в индивидуальных стеклах и их смесях различный.

Поэтому одной из задач настоящих исследований было исследование взаимодиффузии катионов щелочных, щелочноземельных металлов с одной стороны, и катионов свинца и цинка, с другой стороны, в контактной зоне, образованной различными расплавами многокомпонентных стекол.

Образцы для исследований представляли собой таблетки диаметром 10 мм и высотой 5–8 мм, в которых частицы стекла системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  размером  $\sim 200$  мкм находятся в прослойке из стекла системы  $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (рис. 1, а). Соотношение объемов частиц и прослойки составляло 1:5. Такой выбор соотношения объемов позволял предотвратить разрушение частиц силикатных стекол механическими напряжениями, возникающими вследствие разницы коэффициентов термического расширения стекол.

Зона взаимодействия стекла системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  со стеклом системы  $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при термообработке образцов при температуре  $600^\circ\text{C}$  приведена на рис. 1, б.

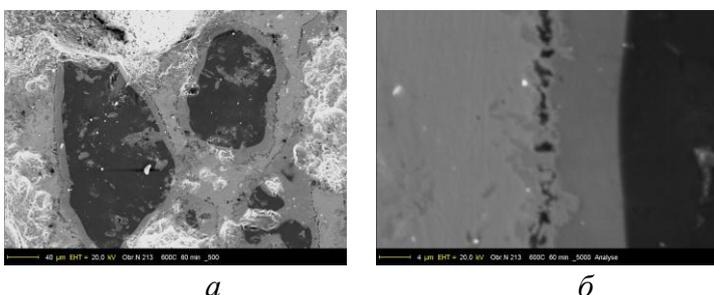


Рис. 1. РЭМ-изображение структуры образца, состоящего из частиц стекла системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  и прослойки стекла системы  $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (а) и зоны контакта между ними (б)

Из концентрационного распределения элементов, которое определяли на электронном микроанализаторе и в частицах натрийтитаноборосиликатного стекла и в прослойке свинцовоцинкборосиликатного стекла видно, что происходит взаимодиффузия катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Si}^{4+}$  из щелочного стекла и  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  из свинцового стекла. Исследовалась зона шириной 15–20 мкм.

Концентрационные профили натрия и кремния монотонно падают в зависимости от содержания компонентов в исходном натрийтитаноборосиликатном расплаве стекла до

нуля в свинцовом стекле, а концентрация свинца и цинка постоянна по всей ширине диффузионной зоны в натрийтитаноборосиликатном стекле.

Результирующий диффузионный поток складывается из потока катионов натрия и кремния, не изменяющего суммы их концентраций в натрийтитаноборосиликатном стекле, и потока немостикового кислорода, приводящего к изменению их суммы концентраций и концентрированию в свинцовом стекле. В диффузионной паре, состоящей из натрийтитаноборосиликатного и свинцовоцинкборосиликатного стекол, в области температуры кристаллизации стекла системы  $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , наблюдается два типа диффузионных процессов: интенсивная взаимодиффузия щелочного и свинцового катионов и диффузия немостикового кислорода, приводящая к изменению суммы концентраций оксидов в каждом из стекол. Диффузия немостикового кислорода в десятки раз слабее взаимодиффузии катионов натрия и свинца. Диффузия кальция в исследуемой области незначительна.

Таким образом, в смеси исследованных оксидных стекол развиваются интенсивные ионнообменные процессы: один направлен от межфазной границы вглубь частицы натрийтитаноборосиликатного стекла, а другой в противоположном направлении – от границы контакта двух стекол в расплав свинцовоцинкборосиликатного стекла. Двигательной силой таких процессов есть стремление выравнивания концентрации ионов по обе стороны границы раздела фаз.

Взаимная диффузия, происходящая на контактной границе стекол в оксидных системах  $\text{Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$  и  $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  начиная с температуры  $500\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к взаимодействию в системе стекол с образованием новой кристаллической фазы – ларсенита ( $\text{PbZnSiO}_4$ ), что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Интенсивные отражения ларсенита: 4,84; 4,16; 3,92; 3,73; 3,43; 3,14; 3,01; 2,69; 2,50; 2,23; 2,13; 1,93;  $1,88 \cdot 10^{-10}$  м.

Таким образом, повышения температуры термообработки до  $510\text{ }^\circ\text{C}$  достаточно, чтобы обеспечить полную кристаллизацию свинцовоцинкборосиликатного стекла. А дальнейшее повышение температуры до температуры размягчения натрийтитаноборосиликатного стекла ( $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) приводит к растворению более тугоплавкого стекла в легкоплавком. С повышением температуры количество растворенного стекла увеличивается, и образуются псевдокомпозиты с высокой смачивающей способностью по отношению к алмазам и кубониту, которые имеют физико-механические свойства выше, чем исходные стекла, а также обладают высокой прочностью удержания СТМ в стекломатрице.

Связь  $\text{Pb-O}$  гораздо более слабая, чем связь  $\text{Si-O}$ . При растяжении связи  $\text{Pb-O}$  разрываются прежде всего, и поэтому прочность свинцовоцинкборосиликатного стекла значительно меньше, чем прочность натрийтитаноборосиликатного стекла, содержащего меньшие по размерам двухзарядные катионы (например,  $\text{Ca}^{2+}$ ). Более низкая температура размягчения обусловлена малой прочностью связи  $\text{Pb-O}$ . Только достаточное количество прочных связей  $\text{Si-O}$  может повысить прочность стекла, что и достигается совместной термообработкой смесей свинцовоцинкборосиликатного и натрийтитаноборосиликатного стекол.

Таким образом, в результате исследования взаимодействия стеклообразующих систем на основе свинцовоцинкборосиликатного и натрийтитаноборосиликатного стекол с различной температурой трансформации установлено, что, регулируя соотношение компонентов в стеклах и диффузию катионов на границе контакта стекол, можно существенно повысить физико-механические свойства композитов и на  $200\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$  снизить температуру их изготовления и температуру нанесения стеклопокрытий на порошки СТМ.

Л. В. ПІСКАЧ, к.х.н., доц., І. Д. ОЛЕКСЕЮК, д.х.н., проф., О. В. ПАРАСЮК, к.х.н., доц.  
Волинський національний університет імені Лесі Українки, Україна, м. Луцьк

### ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ СКЛАДУ ЕВТЕКТИЧНИХ ТОЧОК В СИСТЕМАХ $Ag_8B^{IV}X_6-A^{II}X$

Побудовано фазові діаграми перерізів квазіпотрійних систем  $Ag_2X-A^{II}X-B^{IV}X_2$ , які утворені сполуками родини аргіродиту  $Ag_8B^{IV}X_6$  і  $A^{II}X$  ( $A^{II}$  – Zn, Cd;  $B^{IV}$  – Si, Ge, Sn; X – S, Se). Для цинковмісних перерізів характерна евтектична взаємодія. Серед кадмієвмісних встановлено як перитектичний ( $Ag_8Si(Ge)S_6-CdS$ ,  $Ag_8SiSe_6-CdSe$ ) так і евтектичний ( $Ag_8SnS_6-CdS$ ,  $Ag_8Ge(Sn)Se_6-CdSe$ ) тип взаємодії. Показана можливість одержання композитних матеріалів використовуючи направлену кристалізацію розплаву складу точки евтектики.

*Ключові слова:* фазові рівноваги, халькогеніди, евтектичні сплави, зонна плавка, направлена кристалізація

Халькогеніди  $Ag_8B^{IV}X_6$  ( $B^{IV}$  – Si, Ge, Sn; X – S, Se), які належать до родини аргіродитів, володіють іонним характером провідності і є перспективними матеріалами для фотоелектродів електрохімічних перетворювачів сонячної енергії, іонселективних сенсорів, фотоелектрохімічних реєстраторів зображення. Відомі усі комбінації цих сполук. Практично для всіх сполук підтверджено конгруентний тип утворення. Для них характерна наявність низькотемпературних фазових переходів, вище яких в більшості випадків існують модифікації, що кристалізуються в кубічній структурі, з високою іонною провідністю  $Ag^+$ -іонів. Для практичного використання матеріалів в якості твердих електродних матеріалів важливим, якщо не основним, є одночасна присутність високих іонної і електронної складових провідності. В цьому аспекті, перспективним є дослідження систем, де другим компонентом можуть виступати бінарні халькогеніди типу  $A^{II}X$  ( $A^{II}$  – Zn, Cd, Hg).

Використовуючи результати диференційно-термічного, рентгенофазового та мікроструктурного аналізів побудовано фазові діаграми систем  $Ag_8B^{IV}X_6-A^{II}X$  [1]. Для цинковмісних перерізів характерна евтектична взаємодія. Серед кадмієвмісних перерізів встановлено як перитектичний ( $Ag_8Si(Ge)S_6-CdS$ ,  $Ag_8SiSe_6-CdSe$ ) так і евтектичний ( $Ag_8SnS_6-CdS$ ,  $Ag_8Ge(Sn)Se_6-CdSe$ ) тип взаємодії. Тобто із 13 вивчених систем 10 є евтектичного і 3 перитектичного типу. Побудовані діаграми відкривають можливість одержання композитних матеріалів направленою кристалізацією розплавів складу евтектичних точок, які, в загальному, можуть бути пластинчастого, стержневого або глобулярного типів. Ця система є термодинамічно стійкою і її властивості визначаються одночасним впливом складників та залежать від концентрації кожного з них [2]. Для експериментального підтвердження відібраний евтектичний сплав системи  $Ag_8SnSe_6-ZnSe$  (рис. 1).

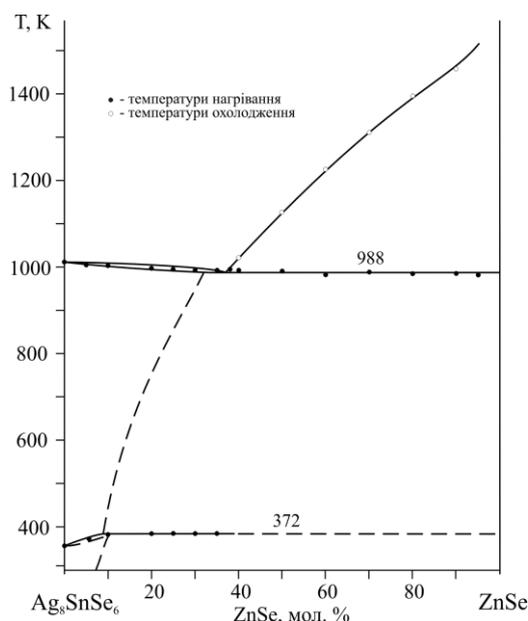


Рис. 1. Фазова діаграма квазібінарного перерізу  $Ag_8SnSe_6-ZnSe$

Одержання композитного матеріалу проводилось двома методами: направленою кристалізацією розплаву та зонною плавкою. В обох методах використовувались

попередньо виготовлені сплави, синтез яких проводився із високочистих простих речовин (чистотою не менше 99,99 мас. %). Розраховані їх кількості завантажувались в кварцові ампули, вакуумувались до 0,13 Па та відпаювалися. Максимальна температура синтезу становила 1170 К. На етапі витримки при максимальній температурі додатково проводилася примусова гомогенізація шляхом обертання в ротаційній печі протягом шести годин. Після синтезу сплави перегружались в кварцові контейнери з внутрішнім діаметром 6 мм, вакуумувались та запаювалися. Направлена кристалізація проводилася шляхом опускання контейнера в двозонній печі із стабільним температурним профілем із швидкістю росту 0,42 мм/год. Градієнт температури на фронті кристалізації складав 2 К/мм. Зонна перекристалізація проводилася на установці із рухомою зоною (20 мм/год). Одержані результати представлені на рис. 2. Рис. 2 а демонструє мікроструктуру спонтанно закристалізованого сплаву, а рис. 2 б, в мікроструктури зонно перекристалізованого та направлено закристалізованого сплавів відповідно. Як видно, в двох останніх випадках має місце впорядковане розміщення пластинок ZnSe в матриці  $Ag_8SnSe_6$ . Товщина пластинок може бути різною і залежить від швидкості росту, що відкриває можливість керування властивостями композитних матеріалів, застосовуючи різні технологічні прийоми. При використанні більшої швидкості пластинки є тоншими, а при повільнішому переміщенні вони товстіші і перервні. Згідно класифікації, приведеної в роботі [2], першу з них, одержану зонною плавкою, можна віднести до нормальної пластинчастої евтектики, а одержану направленою кристалізацією розплаву – до евтектик із розірваними пластинами.

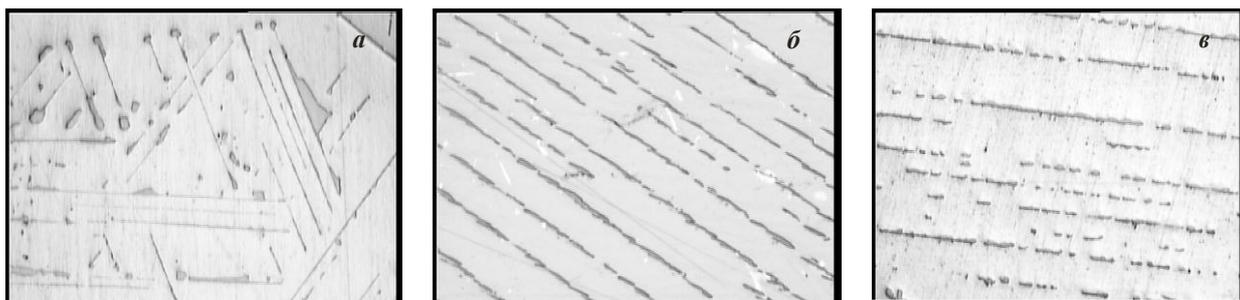


Рис. 2. Фотографії мікрошліфів сплавів системи  $Ag_8SnSe_6-ZnSe$  складу точки евтектики (37 мол. % ZnSe)  $\times 378$ : (а) спонтанно закристалізований сплав; (б) зонно перекристалізований сплав ( $\parallel$  напрямку руху зони); (в) направлено закристалізований сплав ( $\parallel$  осі росту)

Для багатьох тернарних сполук відмічена погана здатність до термоцикловання. Отримані евтектичні сплави володіють підвищеною механічною стійкістю в порівнянні із вихідними аргіродитами, що може бути причиною і їх більшої термічної стійкості. Пластини сполук  $A^{II}X$  в евтектичному сплаві будуть відігравати укріплюючу (армуючу) роль в матриці потрійних сполук.

Таким чином, побудовано фазові діаграми перерізів  $Ag_8B^{IV}X_6-A^{II}X$  квазіпотрійних систем  $Ag_2X-A^{II}X-B^{IV}X_2$ . Встановлено, що більшість з них є евтектичного типу. Евтектичні точки цих діаграм можуть бути використані для одержання композитних матеріалів використовуючи направлену кристалізацію розплавів чи зонну перекристалізацію сплавів.

#### Література:

1. L. V. Piskach, O. V. Parasyuk, I. D. Olekseyuk, Y. E. Romanyuk, S. V. Volkov, V. I. Pekhnyo, Interaction of argyrodite family compounds with the chalcogenides of II-b elements // J. Alloys Comp. – 2006. – V. 421/1-2. – P.98-104.
2. Эллиот Р. Управление эвтектическим затвердеванием. – М.: Металлургия, 1987. – 352 с.

Л.Ф.ГОЛОВКО<sup>1</sup>, проф., В.Г.СОРОЧЕНКО<sup>2</sup>, к.т.н., А.М.ЛУТАЙ<sup>1</sup>, к.т.н.,  
О.О. ГОНЧАРУК<sup>1</sup>, ас., О.Д. КАГЛЯК<sup>1</sup>, ас.

<sup>1</sup>Національний технічний університет України

"Київський політехнічний інститут", м. Київ

<sup>2</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

## ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ РЕЖИМІВ СПІКАННЯ АБРАЗИВНИХ КОМПОЗИТІВ ІЗ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ІНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Повідомляються результати досліджень і встановлені закономірності створення з використанням лазерного випромінювання функціональних композитів із надтвердих матеріалів інструментального призначення з заданими властивостями. Обговорюються умови спікання абразивних композитів та оптимальні режими його реалізації.

*Ключові слова:* лазерне спікання, надтверді матеріали, інструментальні композити.

На основі результатів виконаних теоретичних і експериментальних досліджень, встановлених закономірностей створення з використанням лазерного випромінювання функціональних композитів із надтвердих матеріалів інструментального призначення з заданими властивостями визначено оптимальні режими та умови їх спікання.

Лазерне спікання включає наступні фізичні процеси: взаємодію лазерного випромінювання зі складовими композиту (зернами НТМ та металевими частками порошкової суміші зв'язки), його поглинання; нагрівання зерен НТМ та можливе утворення тріщин, нагрівання та плавлення компонентів порошкової суміші; змочування розплавом зерен НТМ та утворення на їх поверхнях тонких металевих плівок, дифузійні та хімічні процеси на границях «зерно НТМ – плівка - зв'язка», структурно-фазові перетворення при охолодженні закристалізованого розплаву зв'язки.

Якісними характеристиками процесу лазерного спікання композитів є міцність самих зерен НТМ та міцність їх зчеплення зі зв'язкою, зносостійкість. Для встановлення взаємозв'язків між головними технологічними параметрами процесу і характеристиками якості композиту, наочності і формування цілісного уявлення про течію фізико-хімічних процесів при спіканні композитів розроблено його схематизовану фізичну модель, яка представлена на рис. 1. Її структурним стрижнем є відображення послідовності взаємопов'язаних фізичних та хімічних процесів та їх вплив на основні технологічні характеристики спікання, його експлуатаційні показники.

Технологічна послідовність процесу лазерного спікання полягає в тому, що спочатку за допомогою лазерного випромінювання розплавляється локальна частка периферійної крайки корпусу інструмента, потім посуміш зв'язуючого, в розплав якої примусово занурюються зерна надтвердих матеріалів. Це дозволяє значно підвищити продуктивність спікання, зменшити термічне навантаження на зерна НТМ, значно розширити номенклатуру можливих зв'язок.

На рис. 2 і 3 показані області визначення оптимальних енергетичних параметрів процесів лазерного спіканні композитів із НТМ з використанням випромінювання CO<sub>2</sub> і YAG:Nd лазерів з довжиною хвилі 10,6 і 1,06 мкм відповідно.



Рис.1. Схема механізму лазерного спікання функціональних композитів із НТМ інструментального призначення з заданими властивостями

Шляхом проведення експериментальних досліджень визначені оптимальні енергетичні параметри лазерного опромінювання порошків КНБ [довжина хвилі випромінювання - 10,6 мкм; густина потужності -  $(0,2-2,5) \cdot 10^4$  Вт/см<sup>2</sup>, час дії - 0,2-0,3 с, швидкість відносного руху - 0,8-2,0 м/хв.], що забезпечують температурний інтервал їх нагрівання в діапазоні 1000 – 1500 °С, яке не чинить негативного термічного руйнівного впливу на зерна кубічного нітриду бору. Це дозволило з принципово високою продуктивністю і низькою собівартістю процесу формувати кубонітвміщуючі композити для різноманітної номенклатури інструментів з точки зору форми, геометричних розмірів та властивостей зв'язок; створити передумови для лазерного селективного сортування та лазерного модифікування порошків КНБ.

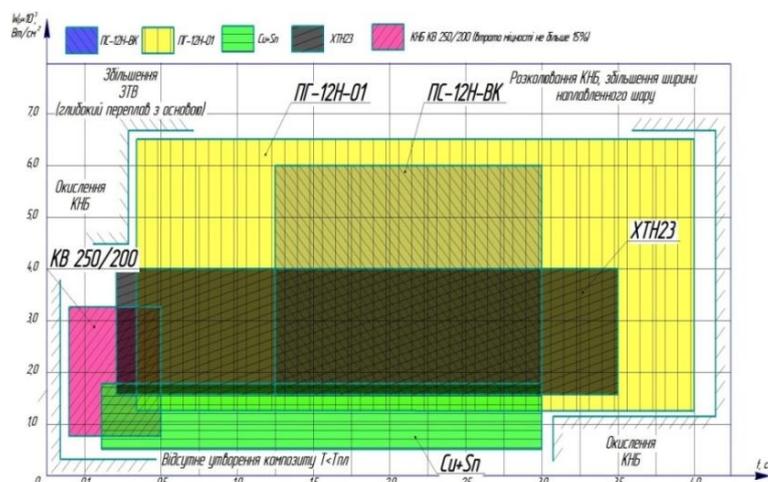


Рис. 2. Область оптимальних технологічних режимів лазерного спікання композитів із НТМ з довжиною хвилі  $\lambda=10,6$  мкм.

При спіканні абразивних композитів із надтвердих матеріалів (шліфувальних порошків синтетичних алмазів АС125 – АС200 зернистістю 400/315 – 500/400; порошків кубічного нітриду бору КВ 200/160 - 250/200) можна використовувати лазерне випромінювання як потужних СО<sub>2</sub> лазерів з довжиною хвилі 10,6 мкм, так і волоконних з довжиною хвилі 0,9 – 1,07 мкм, з потужністю вихідного випромінювання 1 – 3 кВт. Для одержання гомогенної структури інструментальних композитів із НТМ, зменшення залишкових напружень та виключення тріщиноутворення пропонується використовувати лазерні пучки з нерівномірним розподілом інтенсивності у зоні фокусування (максимум інтенсивності - у фронті, менша – у "хвості"), проводити комбіноване лазерно-плазмові спікання в умовах ультразвукових коливань формуючої матриці.

На рис.3 представлені області оптимальних технологічних режимів лазерного спікання різних композитів із НТМ випромінюванням з довжиною хвилі  $\lambda=1,06$  мкм.

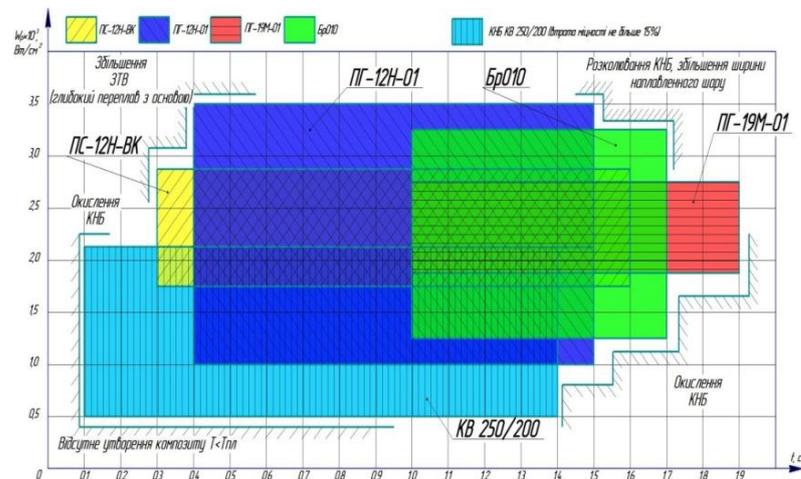


Рис.3. Область оптимальних технологічних режимів лазерного спікання композитів із НТМ з довжиною хвилі  $\lambda=1,06$  мкм.

Як видно з наведених залежностей, діапазон змінювання параметрів спікання і для  $\lambda=1,06$  мкм також достатньо широкий. Процес реалізується при дещо менших на 20-40% значеннях параметрів опромінення.

Треба взяти до уваги ту обставину, що для створення композиту використовувались зерна КНБ попередньо вкриті плівкою нікеля, яка значно зменшувала термічне навантаження.

У якості зв'язуючого композитів доцільно використовувати металеві порошки дисперсністю 40 – 60 мкм як на основі міді (80 % Cu+20 % Sn), Бр010, ПГ-19М-01, так і на основі нікелю (ПС12НВК) у залежності від функціонального призначення інструмента, властивостей матеріалу, що обробляється. Для підвищення щільності робочого шару, міцності і надійності утримання зерен НТМ у зв'язці, а також зменшення напружень, які виникають при лазерному спіканні, виключення тріщиноутворення, збереження пластичних властивостей композиту до його складу доцільно додавати активні добавки (Ni, Co), а також домішки функціонального призначення (Cu, Ti).

Порошкову суміш композиту доцільно подавати плавно, без пульсацій, безпосередньо у зону дії лазерного випромінювання під кутом  $45^\circ$  до поверхні, що опромінюється, в слід лазерного променя, тобто в ванну розплавленого металу. Витрати порошку повинні бути дозовані і регульовані в межах 0,1 – 0,5 г/с. Не витрачений в процесі спікання порошок необхідно обов'язково видаляти із зони випромінювання.

Таким чином, визначені оптимальні області технологічних параметрів лазерного випромінювання для спікання функціональних композитів із НТМ інструментального призначення дозволяють зробити наступні висновки: найбільш економічним і перспективним з точки зору виготовлення інструментальних композитів є використання лазерного випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda=1,06$  мкм. Застосування такого лазерного випромінювання значно розширює технологічні можливості спікання. У випадку ж застосування захисних газів зона режиму лазерного випромінювання стає ще більшою за рахунок збільшення швидкості. Останнє позитивно впливає на зменшення термічного навантаження на абразивні зерна із надтвердих матеріалів. Технологічні режими лазерного опромінювання: густина потужності  $W_p=(0,4-4,2) \cdot 10^4$  Вт/см<sup>2</sup>; час взаємодії доцільно змінювати у межах 0,1 – 0,3 с. Витрати захисного газу - у межах  $10 \pm 2$  л/хв.; оптимальна величина нанесеного шару при виготовленні дискового абразивного інструменту за один оберт 0,3 – 0,5 мм.

Л.Ф.ГОЛОВКО<sup>1</sup>, проф., В.Г.СОРОЧЕНКО<sup>2</sup>, к.т.н., А.М.ЛУТАЙ<sup>1</sup>, к.т.н.,  
О.О. ГОНЧАРУК<sup>1</sup>, ас., О.Д. КАГЛЯК<sup>1</sup>, ас.

<sup>1</sup>Національний технічний університет України

"Київський політехнічний інститут", м. Київ

<sup>2</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

## ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ЛАЗЕРНОГО СПІКАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ АБРАЗИВНИХ КОМПОЗИТІВ ІЗ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ

Повідомляються результати досліджень по встановленню оптимальних технологічних параметрів спікання інструментальних композитів з НТМ з мінімально можливою щільністю потужності і максимально можливими швидкостями руху лазерного випромінювання відносно дослідного зразка.

*Ключові слова:* лазерне спікання, надтверді матеріали, інструментальні композити.

Технологічна схема лазерного спікання суттєво впливає на якість композитів із НТМ і їх розмірні характеристики. Зокрема це стосується напрямку подачі порошкової суміші в зону дії лазерного випромінювання. У зв'язку з цим була прийнята схема подачі порошку в слід руху дослідного зразка, яка є більш економічною, так як зменшуються витрати енергії і витрати порошкових матеріалів. При такій схемі подачі порошку оптимальний кут подачі і розмір факелу порошку в кратері ванни розплаву практично повністю виключають непродуктивні його витрати. Окрім вказаного, спечений шар композиту має більш гомогенну структуру, оскільки плавно поступаючий підігрітий порошок безперервно захоплюється рухомим потоком попередньо розплавленим металом на поверхні, переміщується в більш глибинні шари, перемішується і потім кристалізується при охолодженні.

Метою проведення серії експериментів було знаходження оптимальних технологічних параметрів спікання інструментальних композитів із НТМ з мінімально можливою щільністю потужності і максимально можливими швидкостями руху лазерного променя відносно дослідного зразка. Як було встановлено раніше, КНБ має високу поглинальну здатність до лазерного випромінювання. В той же час відомо, що лазерне випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda = 1,06$  мкм краще поглинається металами. Виходячи із сказаного було прийняте рішення провести порівняльні дослідження впливу лазерного випромінювання з різною довжиною хвилі.

Лазерне опромінювання дослідних зразків композитів виконували на лазерно-технологічному комплексі "ЛАТУС 31" (CO<sub>2</sub> – лазер, довжина хвилі  $\lambda=10,6$  мкм) і лазерно-технологічному комплексі на базі Nd:YAG-лазері «DY044» з довжиною хвилі випромінювання  $\lambda=1,06$  мкм.

### **Лазерне опромінювання дослідних зразків на лазерно-технологічному комплексі "ЛАТУС 31".**

Проведені дослідження лазерного спікання композитів із застосуванням лазерного випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda = 10,6$  мкм показали, що при вибраних технологічних режимах найбільш ефективно застосовувати самофлюсуючі порошки на нікелевій основі ПС12Н-ВК. Утворені в результаті спікання валики мають рівномірну поверхню і стабільну геометрію (рис. 1.). Для них характерна загальна закономірність монотонного збільшення ширини і товщини валика із збільшенням швидкості відносного руху лазерного променя відносно зразка.

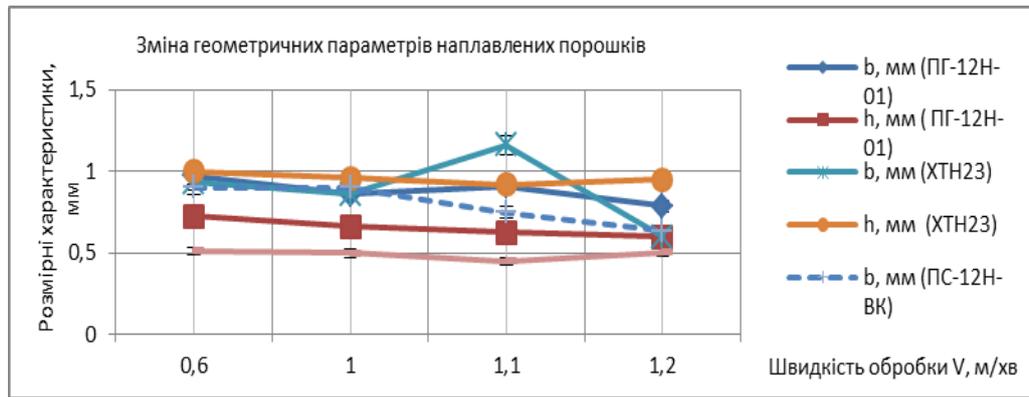


Рис. 1. Вплив швидкості лазерного випромінювання на розмірні характеристики наплавленого шару ПГ-12Н-01, ХТН 23 та ПС-12Н-ВК.  $P=800$  Вт;  $d_0=2$  мм;  $V=0.6;1.0;1.1;1.2$  м/хв

### Лазерне опромінювання дослідних зразків на лазерно-технологічному комплексі на базі Nd:YAG-лазері «DY044».

Технологічні режими спікання композитів наступні:  $P=300-1000$  Вт;  $d_0=3$  мм;  $V=0,1-1,0$  м/хв., витрати захисного газу аргону 2-20 л/хв.. На рис. 2 – 4 показані встановлені залежності розмірних характеристик спечених шарів композитів від швидкості відносного руху лазерного променя. На відмінність від експериментальних даних, які було отримано при лазерному опромінюванні з довжиною хвилі  $\lambda=10,6$  мкм було використано дещо інші порошкові композиції, які мають меншу температуру плавлення.

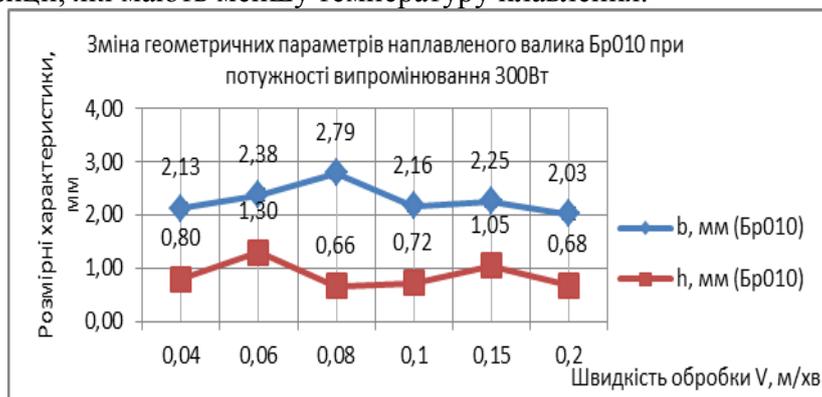


Рис. 2. Вплив швидкості лазерного випромінювання на розмірні характеристики наплавленого шару Br010.  $P = 300$  Вт;  $d_0 = 3$  мм; шар покриття  $50 \times 3 \times 0,7$  мм

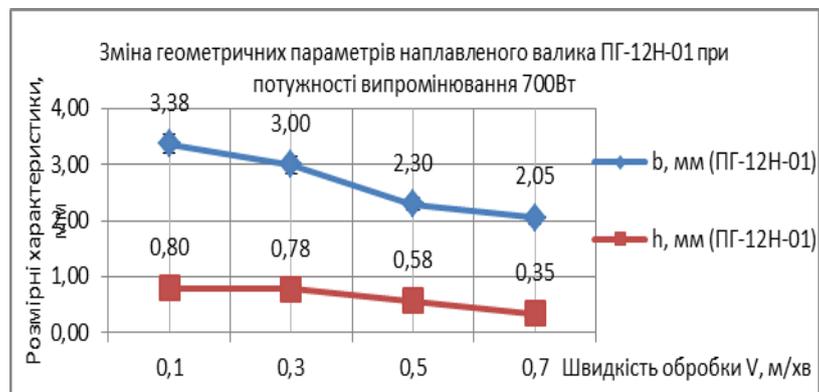


Рис. 3. Вплив швидкості лазерного випромінювання на розмірні характеристики наплавленого шару ПГ-12Н-01.  $P = 700$  Вт;  $d_0 = 3$  мм; шар покриття  $50 \times 3 \times 0,7$  мм

Аналіз результатів, наведених на рис. 2 – 4 показує, що найбільш тугоплавкою із порівнюваних зв'язок є зв'язка ПГ-12Н-01, яка має температуру плавлення  $1450$  °С.

Спикання стабільного валика спостерігається при відносно невисоких швидкостях порядку 0,2 - 0,6 м/хв. і дещо збільшених значенням щільності потужності  $W_p=(2,48-3,54) \cdot 10^3$  Вт/см<sup>2</sup>. З метою збільшення швидкості відносного руху і таким чином зменшення щільності потужності лазерного випромінювання було застосовано лазерне спикання у середовищі аргону при витраті останнього в межах від 7 до 20 л/хв. Знайшло своє підтвердження і те, що лазерне випромінювання з довжиною хвилі 1,06 мкм краще поглинається металами. У порівнянні з технологічними режимами при спиканні композитів з довжиною хвилі 10,6 мкм спостерігається загальне зниження щільності потужності і підвищення швидкості обробки для отримання валиків стабільної геометрії.

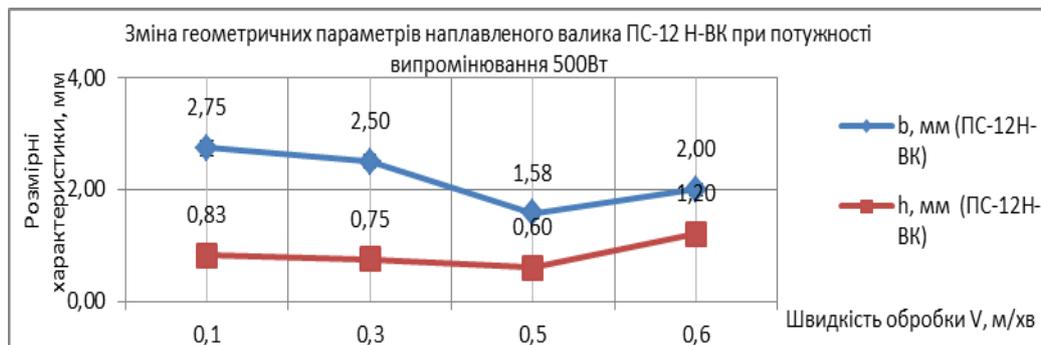


Рис. 4. Вплив швидкості лазерного випромінювання на розмірні характеристики наплавленого шару ПС-12Н-ВК.  $P=500$  Вт;  $d_0=3$  мм; шар покриття  $50 \times 3 \times 0,7$  мм

Встановлено, що застосування захисного середовища дозволяє виключити утворення тріщин (рис. 5).

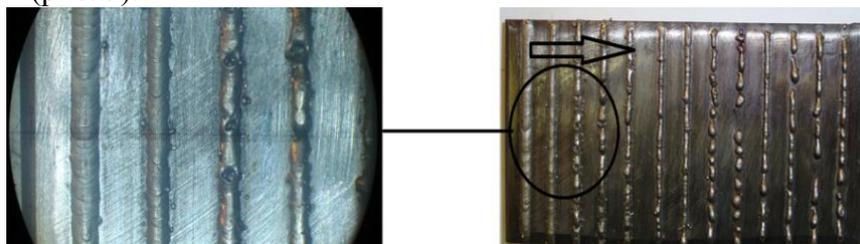


Рис. 5. Загальний вигляд валиків композиту ПГ-12Н-01 (збільшення  $\times 32$ ).  $v = 0,1 - 0,6$  м/хв.,  $d_p = 3$  мм.  $P = 500$  Вт. Обробка по стрілці. Витрати аргону 7 л/хв

На рис. 6 показано шліфи композиту ПГ-12Н-01, які було отримано при різних технологічних режимах обробки.

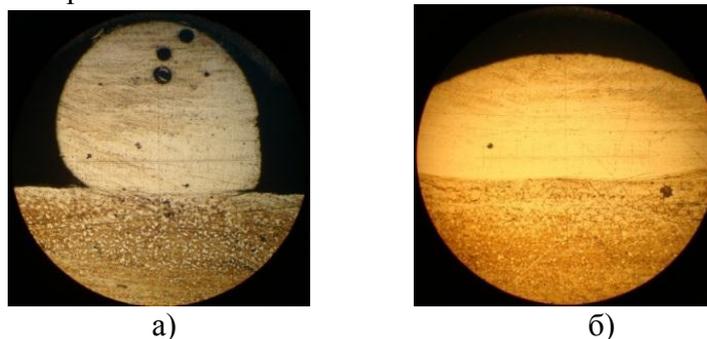


Рис. 6. Шліфи композиту ПГ-12Н-01: а)  $v = 0,1$  м/хв.;  $d_p = 3$  мм;  $P = 300$  Вт; б)  $v = 0,1$  м/хв.;  $d_p = 3$  мм;  $P = 500$  Вт. Збільшення -  $\times 100$

На рис. 7 показано загальний вигляд експериментальних зразків валиків ПС-12Н-ВК, які було отримано при  $v = 0,1 - 0,6$  м/хв.,  $d_p = 3$  мм і потужності  $P = 500$  Вт. Обробка по стрілці. Витрати аргону 7 л/хв. Збільшення  $\times 32$ . Валик має стабільну геометрію, при збільшенні щільності потужності лазерного випромінювання зростає зона легування, практично відсутні тріщини, пори і мікронерівності (рис.6).

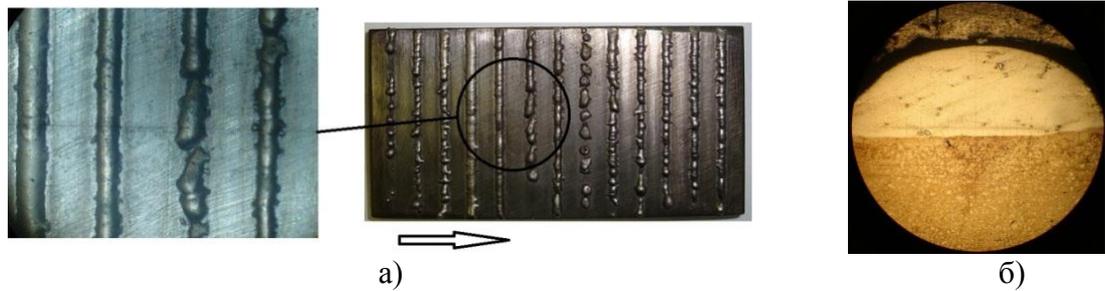


Рис. 7. Загальний вигляд експериментальних зразків валиків ПС-12Н-ВК – а; шліф композиту ПС-12Н-ВК, який отримано при  $P = 300$  Вт;  $v = 0,1$  м/хв.;  $d_{\text{п}} = 3$  мм. Витрати аргону 7 л/хв. Збільшення –  $\times 100$  – б

На рис. 8 показані композити на основі міді, зокрема Бр010 і ПГ-19М-01, які були отримані при лазерному спіканні. На рис. 3.29 і 3.30 представлені шліфи цих композитів. Спікання вказаних вище композитів відбувалося при значно меншій щільності потужності  $W_p = 1,06 \times 10^3$  Вт/см<sup>2</sup> і швидкості обробки  $v = 0,1$  м/хв. у порівнянні з композитами ПГ-12Н-01 і ПС-12Н-ВК.



Рис. 8. Загальний вигляд дослідного зразку композиту Бр010. Режими спікання:  $P=300$  Вт,  $v = 0,1 - 0,5$  м/хв.,  $d_{\text{п}} = 3$  мм. Обробка по стрілці. Збільшення –  $\times 32$ . Шліфи композиту Бр010: а –  $v = 0,2$  м/хв.;  $d_{\text{п}} = 3$  мм;  $P = 300$  Вт; б –  $v = 0,1$  м/хв.;  $d_{\text{п}} = 3$  мм;  $P = 500$  Вт. Витрати аргону 7 л/хв. Збільшення -  $\times 100$

Аналіз даних результатів досліджень дозволив зробити висновок, що враховуючі значно менші енергетичні витрати доцільно використовувати для виготовлення композитів із НТМ інструментального призначення порошки на основі міді, зокрема, композити Бр010 та ПГ-19М-01. У випадку виготовлення більш зносостійкого композиту доцільно застосовувати самофлюсуючі порошки ПС-12Н-ВК, які при лазерному опроміненні утворюють в матриці інструменту тугоплавкі карбіди. З метою визначення технологічних режимів лазерного випромінювання на фізико-механічні властивості композитів ПГ-12Н-01, ПС-12Н-ВК, Бр010, ПГ-19М-01, ПГ-ПН6, ХТН23, зокрема мікротвердості, була проведена серія експериментів. На рис. 9 – 13 представлені встановлені залежності мікротвердості композитів від швидкості переміщення лазерного променя при різних значеннях довжини хвилі опромінювання. При лазерному спіканні з довжиною хвилі 10,6 мкм вимірювання мікротвердості проводили у центрі зформованого валика і в зоні термічного впливу під ним; у дослідних зразках композитів, отриманих при лазерному опроміненні з довжиною хвилі 1,06 мкм вимірювання здійснювали в трьох точках: центр валика, перехідна зона під валиком (зона з'єднання матеріалу основи з композитом), а також у зоні термічного впливу матеріалу основи.

Як видно із графіків, що наведені вище, вплив швидкості лазерного випромінювання практично не впливає на мікротвердість досліджуваних композитів і визначається в основному хімічним складом порошкової суміші.

Максимальну твердість 16000 МПа має композит ПС-12Н-ВК. По глибині валика мікротвердість плавно змінюється. При цьому, структура першого наплавленого шару плавно переходить в структуру підкладки – сталюї пластини, що свідчить про високу пластичність зони металургійного з'єднання першого шару композиту з основою.

Ефективність застосування цього самофлюсуючого порошку можна підвищити також за рахунок додавання при його спіканні карбідоутворюючих компонентів.

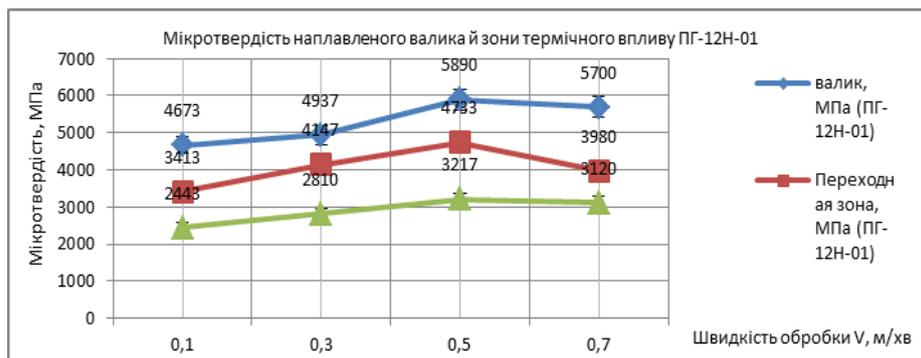


Рис.9. Вплив швидкості лазерного випромінювання на мікротвердість композиту ПГ-12Н-01. Умови експерименту:  $\lambda = 10,6$  мкм: P = 800 Вт,  $d_{\text{л}} = 2$  мм

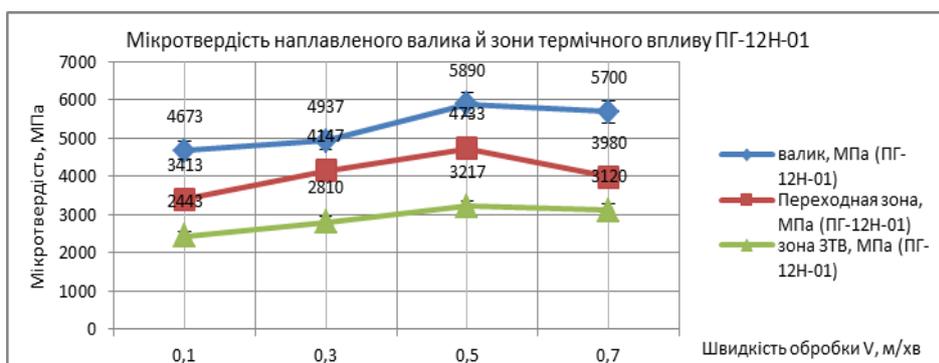


Рис. 10. Вплив швидкості лазерного випромінювання на мікротвердість ПГ-12Н-01. Умови експерименту: для  $\lambda = 1,06$  мкм: P = 700 Вт,  $d_{\text{л}} = 3$  мм

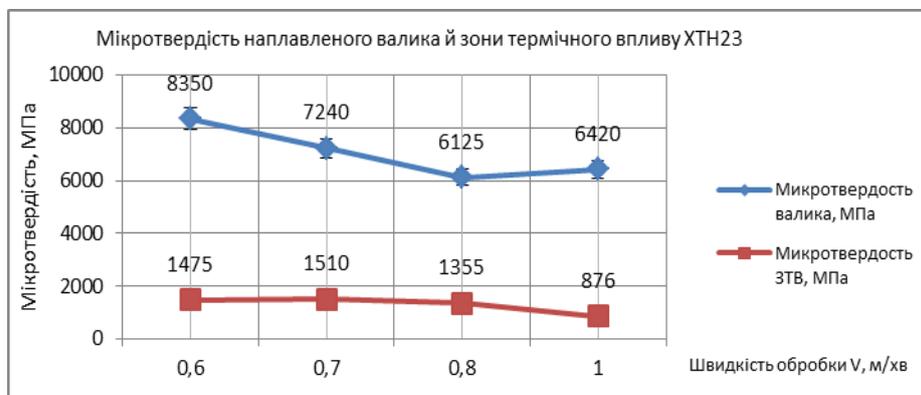


Рис. 11. Вплив швидкості лазерного випромінювання на мікротвердість ХТН23. Умови експерименту:  $\lambda = 10,6$  мкм, P = 700 Вт,  $d_{\text{л}} = 2$  мм

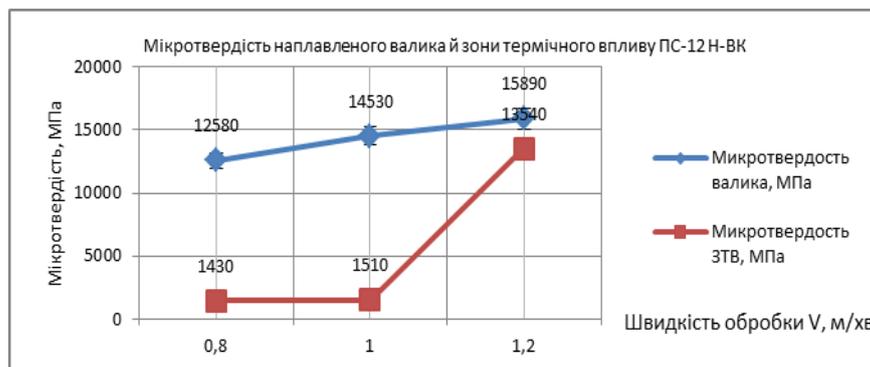


Рис. 12. Вплив швидкості лазерного випромінювання на мікротвердість ПС-12Н-ВК. Умови експерименту:  $\lambda = 10,6$  мкм, P = 700 Вт,  $d_{\text{л}} = 2$  мм



Рис.13. Вплив швидкості лазерного випромінювання на мікротвердість ПС-12Н-ВК. Умови експерименту:  $\lambda = 1,06$  мкм,  $P = 1000$  Вт,  $d\varnothing = 3$  мм

Металографічні дослідження проводили на металографічному мікроскопі ММО-1600. Встановлено, що композити на нікелевій і залізній основі мають високодисперсну гомогенну структуру. У сформованих шарах спостерігаються ділянки з підвищеною травленістю, які подібні мартенситним голкам. Вони представляють собою евтектичні локальні ділянки з дисперсною структурою. Зміцнюючі фази і  $\gamma$  – фаза орієнтовані у напрямку відведення теплоти. Величина швидкості охолодження у приповерхневому шарі, яка розрахована по товщині кристалів зміцнюючої фази, склала приблизно  $5 \cdot 10^4 \dots 10^5$  °C/c. Мікротвердість шарів варіюється у межах 6000 – 16000 МПа. Твердість зформованих шарів підвищується з зростанням ступеня дисперсності їх структурних складових, зростанням долі більш твердої евтектики і твердості матриці. Твердість плавно зменшується по глибині композиту і складає у зоні розплаву для ПС-12Н-ВК - 5000 МПа, при твердості на поверхні 11000 МПа. Вихідний сплав має неоднорідну структуру, для якої характерна ліквідація компонентів, що входять в розплав, і наявність в міждендритних областях і об'ємах самих дендритів мілких включень карбідних фаз. Міжкристалічний простір збагачений хромом і титаном. Вольфрам і кобальт у більшості концентрується в осях дендритів. Спостерігаємо в міждендритних областях виділення представляють собою карбіди типу MeC різного складу. Досить різке розходження у складі вказаних включень вказує на відсутність в даному випадку області їх взаємної розчинності. Перехідна зона має значно більш дисперсну структуру, склад якої не змінюється ні по глибині, ні по об'єму. Це свідчить про наявність металургійного зв'язку розплаву композиту з основою при спіканні першого шару.

Узагальнюючи отримані результати можна констатувати, що утворені в результаті лазерного випромінювання в поверхневих шарах дослідних зразків структури, мають підвищену твердість.

Таким чином встановлені основні закономірності фізико-хімічних процесів, які відбуваються при лазерному спіканні композитів із синтетичних алмазів і кубічного нітриду бору на основі заліза, нікелю і системи "Cu+Sn". Показано, що при лазерному спіканні енергія лазерного випромінювання добре поглинається (60 - 70 %) абразивними зернами КНБ і металевими композитами. Технологічні режими лазерного опромінювання зерен КНБ (густина потужності  $1,6-2,0 \times 10^3$  Вт/см<sup>2</sup>), які не приводять до втрати їх міцності, достатні для розплавлення металевих складових, що забезпечує утворення композитів з заданими властивостями. Для створення щільного контакту зерен КНБ зі зв'язками важливо в склад металевих композитів введення активних домішок, та домішок функціонального призначення.

С.В.СЕМІРЯГІН<sup>1</sup>, к.т.н. В.В.ТОКАРЧУК<sup>2</sup>, к.т.н., В.Ю.СОКОЛЬЦОВ<sup>2</sup>, інженер  
<sup>1</sup>Донбаський державний технічний університет, Україна, м.Алчевськ,  
<sup>2</sup>Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут», м.Київ

## ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ВУГЛЕВИДОБУВАННЯ В ЦЕМЕНТНІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ

Всі існуючі способи підземного видобування вугілля пов'язані з утворенням відвалів на поверхні землі. За різними оцінками в Україні щорічно кількість відвалів збільшується майже на 40 млн. м<sup>3</sup>. Загалом, на сьогоднішній день на території України знаходиться більше 1000 териконів, які займають понад 6000 гектарів. Все це призводить до суттєвих екологічних проблем: виведення із обороту значної кількості земель та засмічення навколишнього середовища важкими металами і солями. В той же час, переробка та використання цих матеріалів в будівельній галузі дозволяє значно покращити ситуацію, що склалася.

Породна маса, що знаходиться в териконах, містить значну кількість вугілля (до 20 мас.%), заліза (до мас.7 %) та рідкоземельних металів (до 200 г на тону). Такий склад порід робить їх достатньо цікавими для комерційної переробки, але цей процес стримується тим фактором, що після вилучення необхідних складових, залишається до 80 % породи. Утилізація відвалів дозволяє вирішити одночасно цілий ряд економічних, соціальних та екологічних проблем.

З економічної точки зору відходи відвалів дозволяють замінити частину традиційної сировини, яка постійно дорожчає. Крім того, це можлива заміна сировинним матеріалам, запаси яких поступово зменшуються. Розробка териконів дозволяє використовувати робочі ресурси, які вивільняються в зв'язку з закриттям шахт у регіоні.

Але найголовніше це можливість зниження шкідливих викидів з отвалів та териконів; запобігання зниженню якості земель за рахунок пилових заносів з відвалів; вивільнення земель, що займають терикони та ліквідація очагів забруднення навколишнього середовища.

В даний час у світі існує декілька варіантів використання відвальних порід в якості сировини та палива для різних галузей промисловості, розроблені різні програми для їх утилізації. Наприклад, в Росії відходи вуглевидобування вважаються корисними копалинами. В світовій практиці частіше за все використовують горілі породи з мінімальним вмістом вуглистих добавок та наявності глинистої частини, яка частково випалена. Такі породи містяться в старих териконах і утворюються у результаті природнього випалу.

Останнім часом постійно збільшується випуск композиційних цементів. Це призводить до дефіциту традиційних добавок, які використовуються при виробництві таких цементів. В першу чергу це відноситься до гранульованих доменних шлаків та золи-виносу.

Тому необхідність пошуку силікатовміщуючих добавок для виробництва цементів стає все актуальнішою. Однак, при великій кількості таких порід у них є суттєвий недолік: при введенні їх в композиційний цемент відбувається суттєве зниження швидкості набору міцності в ранні строки тверднення.

Однією з добавок, які дозволяють розширити сировинну базу виробництва композиційних цементів та нівелювати ефект зниження міцності цементів в ранні строки тужавлення можуть бути відходи вуглевидобування та вуглезбагачення.

Пропонується використовувати залишки породи після збагачення та переробки териконів. Хімічний склад таких відходів складається переважно з оксидів (мас.%)

кремнію (до 65), алюмінію (до 20) та заліза (до 7). Це дозволяє розглядати такі відходи як потенційну добавку для виробництва змішаних цементів. Процес переробки відвалів передбачає, в першу чергу, вилучення з них залишків вугілля. При великому вмісті заліза проводять і вилучення заліза. При цьому, проводять помірний випал породи.

Хімічний склад відходів та, для порівняння, гранульованого доменного шлаку і золи-виносу наведено в табл.1.

Таблиця 1. Хімічний склад відходів вуглевидобування та інших добавок

Добавка	Вміст оксидів, мас.%						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	Інші
Шлак	37,9	6,8	1,3	41,0	7,7	1,8	3,5
Зола	54,5	23,7	6,6	9,3	2,1	2,3	1,5
Відходи	57,3	22,7	7,4	1,3	1,8	6,4	3,1

Було вивчено вплив відходів вуглевидобування після переробки та найбільш поширених добавок, які використовуються при виробництві композиційних цементів (гранульований доменний шлак і зола-винос) на властивості змішаних цементів з 50 мас.% добавки. Результати фізико-механічних випробувань наведено в табл.2.

Таблиця 2. Фізико-механічні властивості малоклінкерних цементів

Вид добавки	НГ, %	Терміни тужавіння, г - хв		Міцність зразків при стиску, Мпа, у віці, діб.		
		початок	закінчення	1	3	28
Шлак	27,6	1 - 02	1 - 41	4,3	5,8	6,1
Зола	30,6	0 - 59	1 - 30	3,3	3,6	5,3
Відходи	32,4	0 - 20	1 - 04	4,4	4,1	5,1

Слід відзначити, що введення відходів вуглевидобування призводить до збільшення значення нормальної густини цементного тіста. Крім того, відбувається суттєве прискорення часу початку тужавлення, а також, дещо менше, строків його тужавлення. Можливо це пов'язано з тим, що при нагріванні відбувається розкладання глинистої складової відходів з утворенням активних алюмінатів та наявністю підвищеної кількості лужних оксидів в відходах. Це питання потребує додаткових досліджень.

Отримані результати свідчать, що матеріали з термоактивованими відходами вуглезбагачення у віці 1 доби мають міцність, яка співставна з міцністю зразків з гранульованим доменним шлаком, у віці 3 діб дещо відстають від міцності зразків з гранульованим доменним шлаком, але мають міцність дещо вищу, ніж у зразків з добавкою золи-виносу. У віці 28 діб міцність зразків з термоактивованою добавкою відходів вуглезбагачення близька до міцності зразків з золою, але відстає від міцності матеріалу з гранульованим доменним шлаком.

Враховуючи той факт, що відходи вуглевидобування після термоактивації суттєво прискорюють процеси тужавлення, проводилися дослідження по заміні частини гранульованого доменного шлаку цими відходами при виробництві композиційних цементів. Отримані результати свідчать, що заміна 15 % доменного шлаку відходами вуглевидобування покращує міцність цементів в ранні строки тужавіння майже на 20 %. Таким чином, відходи вуглевидобування та вуглезбагачення можна використовувати в якості добавки при виробництві композиційних цементів.

Л.Ф.ГОЛОВКО, проф., А.А.ГОНЧАРУК, асс., А.Н.ЛУТАЙ, ст. преп.,  
Ю.В.КЛЮЧНИКОВ, доц..

Национальный технический университет Украины  
“Киевский политехнический институт”, г. Киев

## ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО НАГРЕВА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

Приведены результаты рентгеноструктурного исследования порошков кубического нитрида бора после прямого лазерного воздействия излучением Nd:YAG- лазера. Показано, что фазовый состав порошков определяется плотностью мощности излучения и временем обработки.

**Введение.** Кубический нитрид бора (КНБ) имеет высокую твердость, теплостойкость, химическую стойкость и ударную вязкость, что обусловило его применение при создании абразивного инструмента. Для изготовления инструментов на основе КНБ применяют различные технологии, из которых наиболее перспективными являются методы спекания с использованием высокоскоростного нагрева. Лазерное излучение в сравнении с другими источниками высокоскоростного нагрева имеет ряд значительных преимуществ: оно позволяет за счет высокой скорости бесконтактно вводить энергию в материал и строго ее дозировать, осуществлять в широком диапазоне температур сверхскоростной нагрев локальных областей материалов и за счет этого формировать высокодисперсные структуры. Лазерное спекание композитов содержащих КНБ включает несколько физических процессов, один из которых взаимодействие лазерного излучения с зернами КНБ. Облучение может инициировать фазовые превращения КНБ (сBN) в другие фазы системы В – N, изменять субструктуру зерен, формировать окислы. В системе В – N кроме сBN известны фазы hBN, rBN, wBN, B<sub>50</sub>N<sub>2</sub>, B<sub>13</sub>N<sub>2</sub>. Структура и свойства первых двух фаз подобны графиту, твердость вюрцитного нитрида бора (wBN) ниже твердости кубической фазы, образование двух последних фаз маловероятно. Следовательно стабильность КНБ важнейшее условие реализации технологии изготовления абразивного инструмента методом лазерного спекания.

Цель работы – определить параметры лазерной обработки КНБ излучением длиной волны  $\lambda=1,06$  мкм, при которых не изменяется фазовый состав исходного порошка.

**Материалы и методика исследований.** Шлифпорошок КНБ марки KB250/200 размещался на графитовой подложке и обрабатывался путем прямого облучения (рис.1) на лазерном технологическом комплексе на базе Nd:YAG - лазера «DY044». Режимы обработки: мощность излучения  $P= 300...1000$ Вт, скорость обработки  $V= 0,1...1,0$ м/мин, диаметр облучаемой поверхности  $d_0=3$ мм, расход защитного газа аргона 7л/мин.

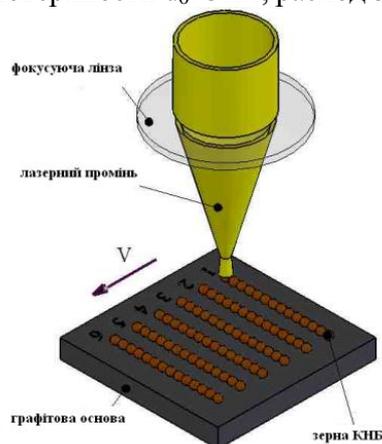


Рис.1. Схема прямого облучения зерен КНБ

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН – 4 в фильтрованном  $\text{CuK}_\alpha$  излучении. Регистрация дифрактограмм осуществлялась в режиме дискретного сканирования с шагом  $0,05^\circ$  и экспозицией в каждой точке продолжительностью 3сек.

**Результаты исследований и их обсуждение.** На рис.2 представлены дифрактограммы шлиф порошка марки KB250/200 обработанного при разных значениях технологических режимов лазерного излучения.

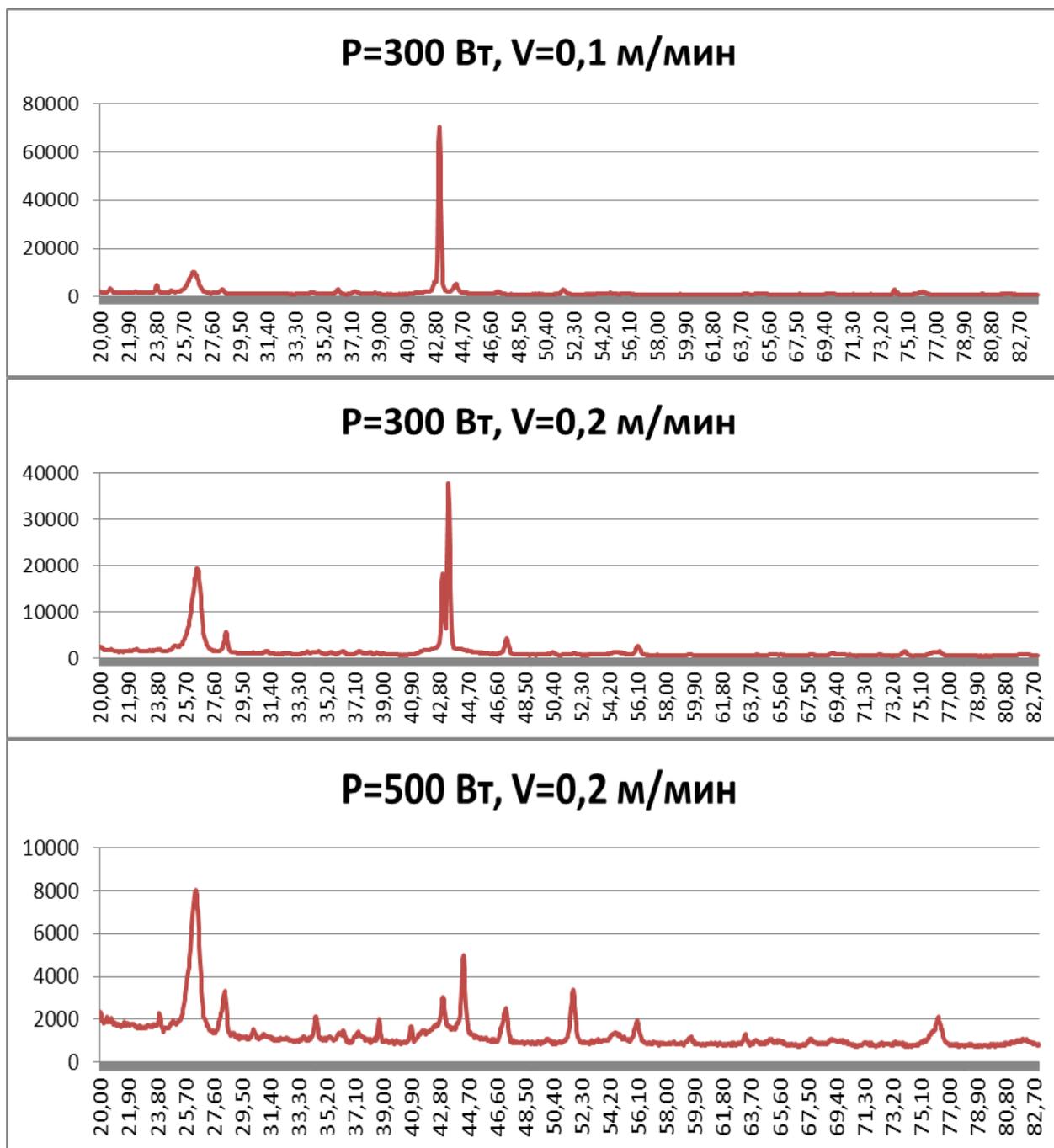
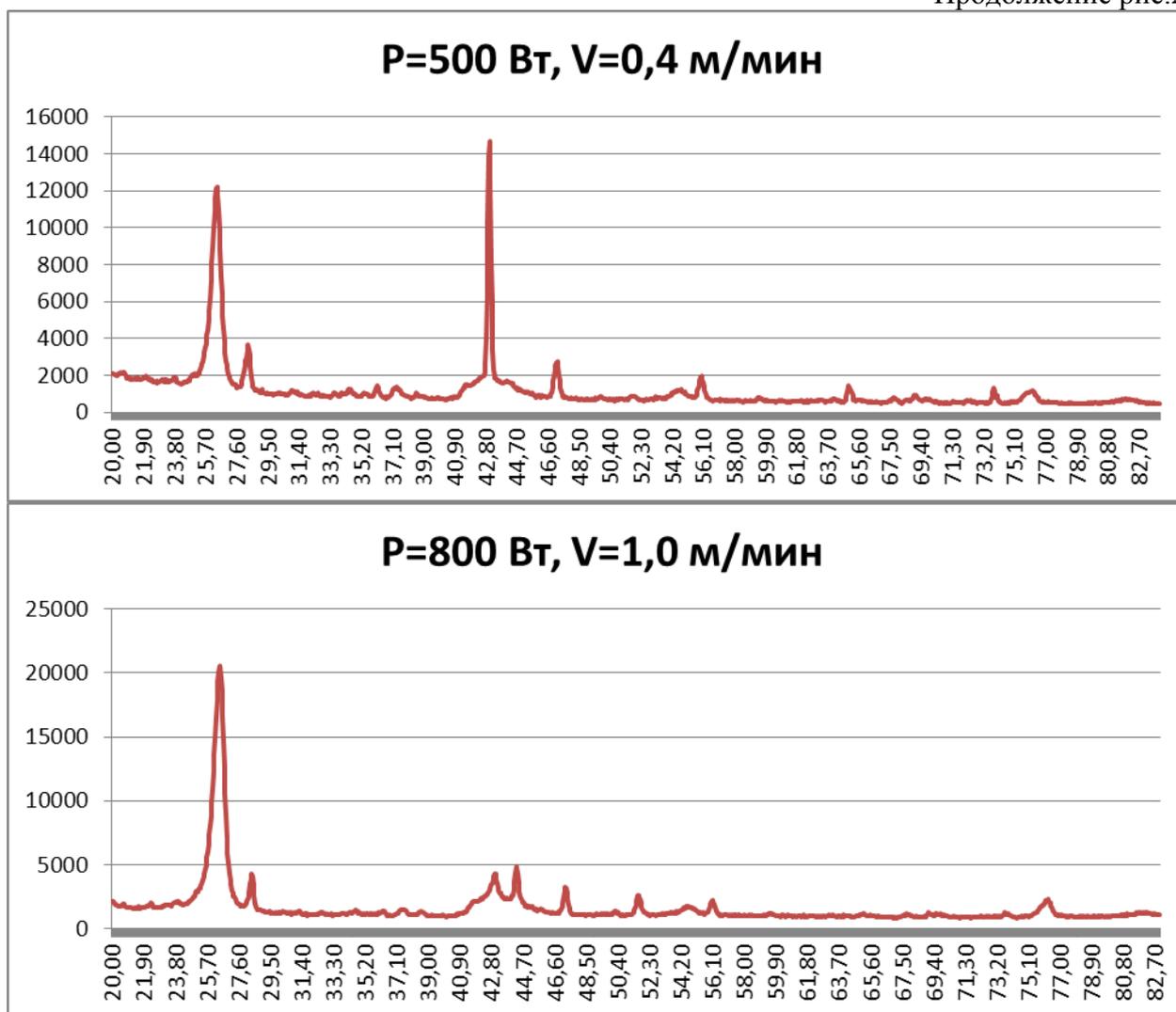


Рис.2. Дифрактограммы порошка марки KB250/200 облученного при различных мощностях лазерного излучения и скоростях обработки



Рентгеновский дифракционный спектр фазы sBN содержит 6 линий из которых на дифрактограммах, как правило, фиксируются два наиболее интенсивных отражения с интерференционными индексами 111 и 220. Первый максимум с относительной интенсивностью 100% соответствует атомным плоскостям с межплоскостным расстоянием  $d=2,087\text{Å}$  на дифрактограммах зафиксирован под углом  $2\theta=43,36^\circ$ . Его интенсивность определяется количеством кубической фазы в порошке. В состав исследуемых порошков входил графит, служивший подложкой при обработке и часть максимумов, в частности, первые два принадлежат этой фазе. Сопоставляя интенсивности указанного отражения в исходном и обработанных порошках можно сделать следующие заключения. Обработка при  $P=300\text{Вт}$  не изменяет количество sBN в порошке. Причем при  $V=0,1\text{м/мин}$  не фиксируется отражение под углом  $2\theta=42,44^\circ$  принадлежащее вюрцитной фазе BN и увеличивается интенсивность графитоподобной фазы. Следовательно облучению при указанном режиме приводит к инициированию фазового превращения  $w\text{BN}\rightarrow\text{hBN}$ . Аналогичное фазовое превращение протекает и при  $P=500\text{Вт}$ , но при высокой скорости обработки. Причина избирательности воздействия лазерного излучения на кубическую и вюрцитную фазы нитрида бора в различных коэффициентах поглощения излучения этими фазами, что косвенно подтверждается их различным цветом. Уменьшение скорости обработки (следовательно увеличение времени облучения) при  $P=500\text{Вт}$  либо увеличение мощности излучения до  $P=800\text{Вт}$  приводит к практически полному исчезновению КНБ.

Т.Ш.ТУРГУНОВ, инженер, В.В.ТОКАРЧУК, к.т.н.  
 Национальный технический университет Украины  
 «Киевский политехнический институт», г. Киев

### ВЛИЯНИЕ ВИДА АКТИВНОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБЛЕГЧЕНОГО ТАМПОНАЖНОГО ЦЕМЕНТА

Для эффективного разобщения пластов, при строительстве нефтяных и газовых скважин, необходимы качественные облегченные тампонажные цементы. Требования ДСТУ Б В.2.7-88-99 обеспечивают лишь возможность проведения технологической операции по заполнению затрубного пространства тампонажным цементом, но при этом, не гарантируя создания надежной крепи. В связи с этим существует необходимость создания новых облегченных тампонажных цементов, с улучшенными свойствами.

Согласно требованиям ДСТУ Б В.2.7-88-99 (табл.1), прочность облегченного тампонажного цемента должна быть не менее 1 МПа на изгиб, однако это значение является заниженным. Для увеличения показателя прочности необходимо применять в качестве облегчающих компонентов те добавки, которые активно участвуют в процессах гидратации клинкерных минералов цемента с образованием дополнительных количеств гидросиликатов кальция. В качестве облегчающих добавок, были использованы минеральные вещества силикатного и алюмосиликатного состава, химический состав которых представлен в табл.2.

Таблица 1. Требования ДСТУ Б В.2.7-88-99

Цемент	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	В, мл	Время загустевания			Прочность		
			Т-ра, °С	Вс	Минут	Через, час	Т-ра, °С	Изгиб, кг·с/см <sup>2</sup>
ПЦТ III-Об 5-100	1,50 ± 0,04	≥ 7,5	75	30	≥ 90	48	75	≥ 10

Таблица 2. Химический состав минеральных добавок

Добавка	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	S	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	в.п.п.
Бентонит	0.0	1.50	10.51	64.18	0.0	1.50	1.44	0.42	3.26	3.18	16.18
Кремниевая пыль	2.35	1.81	3.38	81.63	0.26	1.75	0.90	0.00	1.64	2.63	5.26
Трепел	0.43	1.40	8.04	69.07	0.0	1.02	1.49	0.28	1.79	3.53	16.47
Метакаолин	0.0	0.0	39.8	52.6	0.0	0.1	1.0	1.5	1.9	0.0	2
Таурит	1.30	1.36	16.05	62.66	0.0	3.35	0.41	0.69	4.18	1.39	9.72
Шамотная пыль	0.0	0.0	39.7	48.5	0.1	0.5	0.5	1.4	1.1	0.0	7.1

Помимо прочности важнейшим показателем для облегченных тампонажных цементов является параметр водоотделения, так как все облегченные системы, как правило, характеризуются высоким В/Т отношением. Зачастую именно параметр водоотделения и определяет необходимое количество вводимой добавки. Водоотделение

зависит от гранулометрического состава используемых материалов, их истинной плотности (табл.3), а также от особенностей структуры добавки.

Таблица 3. Истинная плотность минеральных добавок

Добавка	Бентонит	Кремниевая пыль	Трепел	Метакаолин	Шамотная пыль	Таурит
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	2,30	2,20	2,40	2,60	2,40	2,50

С указанными выше добавками были подобраны составы облегченных тампонажных цементов плотностью 1,53 г/см<sup>3</sup> для умеренных температур, на основе портландцемента тампонажного ПЦТ I-100 Здолбуновского цементного завода (таб.4).

Таблица 4. Физико-механические параметры тампонажного раствора ПЦТ III-Об 5-100

Состав	%	В/ц	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	D, см	B, мл	Время загустевания			Схватывание, час-мин		
						T-ра, °C	Вс	Минут	T-ра, °C	Начало	Окончание
ПЦТ I-100	90	0,9	1,53	25	4	75	30	130	75	2-30	2-55
Бентонит	10										
ПЦТ I-100	90	0,9	1,53	25	4	75	30	155	75	3-00	3-15
Кремниевая пыль	10										
ПЦТ I-100	80	0,9	1,52	25	5	75	30	125	75	2-30	2-50
Трепел	20										
ПЦТ I-100	70	0,9	1,53	25	6	75	30	130	75	2-30	3-00
Метакаолин	30										
ПЦТ I-100	70	0,9	1,53	25	6	75	30	255	75	5-40	6-30
Таурит	30										
ПЦТ I-100	90	0,9	1,53	25	6	75	30	180	75	3-20	3-50
Шамотная пыль	10										

Количество вводимой облегчающей добавки подбиралось по их способности к стабилизации тампонажного раствора (показатель водоотделения), также измерялись параметры растекаемости (текучесть), времени загустевания, сроки схватывания, прочность на изгиб (табл.5) и реологические параметры (табл.6).

Таблица 5. Прочность на изгиб ПЦТ III-Об 5-100 с добавками через 48 часов, кгс/см<sup>2</sup>

Добавка Т-ра, °С	Бентонит	Кремниевая пыль	Трепел	Метакаолин	Таурит	Шамотная пыль
40 °С	17	20	14	14	14	12
75 °С	20	27	25	24	20	16

Таблица 6. Реологические показатели ПЦТ III-Об 5-100 с добавками

Добавка	Бентонит		Кремниевая пыль		Трепел		Метакаолин		Таурит		Шамотная пыль	
	22	75	22	75	22	75	22	75	22	75	22	75
Т-ра, °С	22	75	22	75	22	75	22	75	22	75	22	75
$\eta \cdot 10^{-3}$ , Па*с	14,5	12	15,5	10,5	6	8,4	13,8	10,2	17,8	13,2	11	7,3
$\tau_0$ , Па	7	6,5	6	4,0	1	1,2	5,6	4,6	5,7	4,8	2,2	2,3

По параметрам водоотделения (В), которые приведены в табл.4, все добавки можно разделить на 2 группы:

- с высокой стабилизирующей способностью, куда входит бентонит и кремниевая пыль, с необходимостью добавки в количестве 10 %;
- с низкой стабилизирующей способностью, к которой можно отнести метакаолин, таурит и шамотную пыль, с необходимостью добавки в количестве 30 %.

Трепел занимает промежуточное положение (необходимое количество добавки 20 %). Все составы с исследуемыми добавками имеют параметры, которые соответствуют требованиям ДСТУ Б В.2.7-88-99. Лучшие результаты по времени загустевания показали тампонажные составы с тауритом и шамотной пылью, что может быть связано с наличием углерода (таурит) и алюминатов (шамотная пыль) в их составе. Наиболее высокие прочностные показатели у составов с добавкой кремниевой пыли, что связано, скорее всего, с низким содержанием данной добавки в смеси (выше клинкерная составляющая), а также активным взаимодействием аморфного SiO<sub>2</sub> с Ca(OH)<sub>2</sub>, выделяющимся при гидратации клинкерных минералов портландцемента.

Таким образом, кремниевая пыль является более эффективной добавкой для облегченных тампонажных растворов, чем традиционно применяемый бентонитовый порошок. Предложенная добавка обладает достаточно высокой стабилизирующей способностью, повышает прочностные показатели при изгибе образцов, увеличивает время загустевания, что позволяет обойтись без использования замедлителей схватывания, а также имеет улучшенные реологические показатели, что способствует качественному замещению бурового раствора тампонажным.

В.В.ТОКАРЧУК, к.т.н., В.Ю.СОКОЛЬЦОВ, Г.С.ШПІЛЕР, інженери  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут, м. Київ

## ВПЛИВ СТАНУ КРЕМНЕЗЕМУ НА ЙОГО РЕАКЦІЙНУ ЗДАТНІСТЬ

Силікати складають основу багатьох технологічно важливих продуктів та виробів. Ці сполуки присутні в них у кристалічному та аморфному або скловидному стані. В силікатах, які представляють собою кисневі сполуки кремнію, основу структури складають ізольовані або зв'язані між собою через загальні атоми кисню тетраедричні групи  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , особлива роль належить зв'язку Si – O та Si – O – Si. Зв'язок Si – O є ковалентно-іонним з переважаючою долею ковалентного зв'язку. При утворенні зв'язку з киснем атом кремнію використовує свої 4 гібридні  $sp^3$  – орбіталі, які у просторі знаходяться у вигляді тетраедру. При утворенні зв'язку Si – O – Si атом кисню віддає для зв'язку з другим атомом кремнію свій другий неспарений електрон на 2p-орбіталі. Оскільки різні p-орбіталі знаходяться в просторі під кутом  $90^\circ$  один до одного, кут зв'язку Si – O – Si в цьому випадку має бути прямим. Але численні досліди показують, що кут зв'язку не складає  $90^\circ$ , а змінюється у різних модифікаціях кремнезему від 120 до  $180^\circ$ . Така будова силікатів призводить до того, що при однаковому складі силікати мають різні властивості, в т.ч. і реакційну здатність.

В останні роки при виробництві композиційних цементів використовуються різні кремнеземвмісні матеріали. При цьому, не враховуються особливості структури кремнезему і, як наслідок, характер процесів, які відбуваються при гідратації подібних систем.

Реакційна здатність кремнеземвміщуючих матеріалів різного структурного складу вивчалась на прикладі кремнезему кристалічного і аморфного. Кристалічний кремнезем складався з  $\beta$ -кварцу, аморфний кремнезем – з тонкодисперсного матеріалу, який отримувався шляхом обезводнення кремнегелю.

Оцінка реакційної здатності кремнеземвміщуючих матеріалів різного стану проводилась при вивченні реакцій мінералоутворення системи кремнезем – цемент.

Для вивчення впливу добавок кристалічного та аморфного кремнезему на фізико – механічні характеристики цементів досліджувались змішані в'язучі, що містять від 10 до 90 (через кожні 10) масових % добавок. В якості контрольних використовувались зразки із бездобавочного цементу. Характеристики на міцність визначались на зразках  $20 \times 20 \times 20$  мм, що тверділи при нормальних умовах на протязі 1, 3 та 28 діб.

Встановлено, що введення добавок по різному впливає на нормальну густину та терміни тужавіння цементів. Так, зі збільшенням вмісту кристалічного кремнезему в складі в'язучого відбувається лише незначне підвищення нормальної густини від 25,0 до 26,0 %, в той час, як при введенні аморфного кремнезему спостерігається значний ріст водопотреби – при збільшенні вмісту добавки від 10 до 90 мас. % нормальна густина збільшується від 28,0 до 59,0 %. Це може бути пояснено високою поглинаючою здатністю самої добавки аморфного кремнезему, що представляє собою безводний гель кремнекислоти. Вплив добавок на терміни тужавіння не носить настільки яскраво вираженого характеру.

При введенні в склад в'язучого добавок кристалічного кремнезему відбувається монотонне подовження часу як початку, так і кінця тужавіння, що може бути пов'язано із зменшенням долі цементу в складі в'язучого.

При введенні добавок аморфного кремнезему відмічена закономірність змінюється: збільшення вмісту добавки до 70 % суттєво зменшує терміни тужавіння, що може бути пов'язано з високою поглинаючою здатністю аморфного кремнезему і формуванням при

цьому великої кількості гелю кремнекислоти, що знижує рухливість тіста; деяке уповільнення тужавіння в складах, що містять 80 і 90 % добавки скоріше за все пов'язано з низьким вмістом цементу в складі в'язучого.

Різним виявляється і вплив кристалічного та аморфного кремнезему на міцнісні характеристики цементів.

Через 1 добу нормального тверднення міцнісні властивості цементів з добавкою кристалічного кремнезему при всіх концентраціях добавки вище, ніж у цементів з добавкою аморфного кремнезему (див.рис.1), проте швидкість зниження міцності зразків при однаковому збільшенні вмісту добавки аморфного кремнезему значно вище. Більше того, введення 10 мас. % кристалічного кремнезему приводить до деякого збільшення міцнісних показників в порівнянні з бездобавочним цементом, що становить 8,2 %, в той час, як така ж кількість добавки аморфного кремнезему знижує міцність зразків на 33 %.

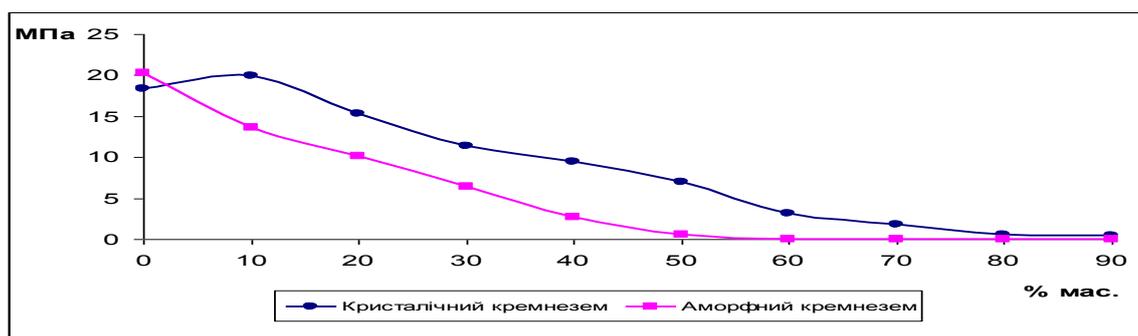


Рис.1. Вплив кристалічного (1) і аморфного (2) кремнезему на міцність при стиску гідратованих зразків у віці 1 доба

Через 3 доби тверднення картина мало змінюється: швидкість зниження міцності зразків зі збільшенням кількості добавки аморфного кремнезему в складі в'язучого значно вище, ніж у цементів з кристалічним кремнеземом (рис.2).

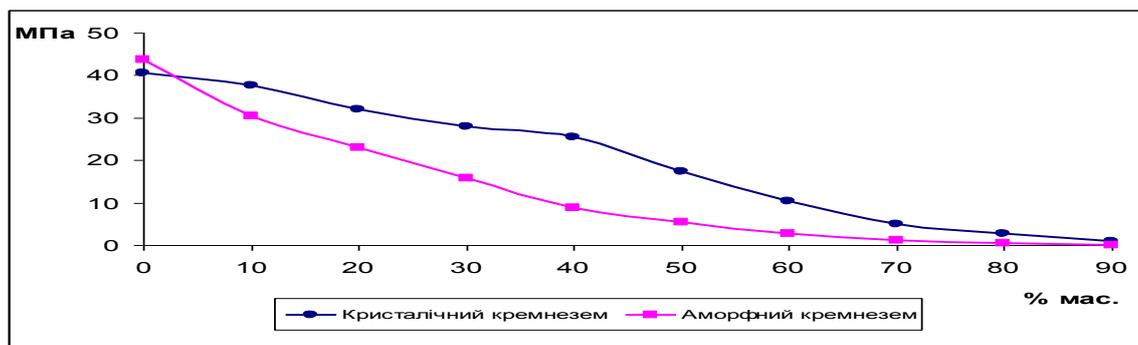


Рис. 2 Вплив кристалічного (1) і аморфного (2) кремнезему на міцність при стиску гідратованих зразків у віці 3 діб

Відмічена залежність зберігається і при більш тривалому твердненні (28 діб, рис.3), при цьому на себе звертає увагу той факт, що при вмісті добавок до 40 мас. % відставання міцнісних показників в'язучого з аморфним кремнеземом значно менше, ніж у решти складів.

Відмічена закономірність більш сильного впливу аморфного кремнезему на зниження міцності зразків, але поза сумнівом цей вид добавки має більшу хімічну активність, ніж кварцевий пісок. Це може бути пояснено наступним чином. Така поведінка змішаних в'язучих може бути визвана, по-перше, великою хімічною міцністю зерен кварцового піску в порівнянні з міцністю часточок аморфного кремнезему (чисте

механічне зміцнення системи); по-друге, з високою водопотребою аморфного кремнезему: введена в суспензію вода поглинається кремнеземистим компонентом, що викликає уповільнення гідратації клінкерних мінералів і формування кристалічного зростку (структурний фактор). Вирішення питання про вплив термінів хімічної взаємодії (швидкість формування новоутворень) в порівнювальних системах потребує проведення додаткових фізико-хімічних досліджень процесів, які проходять при гідратації в'язучих що вивчаються.

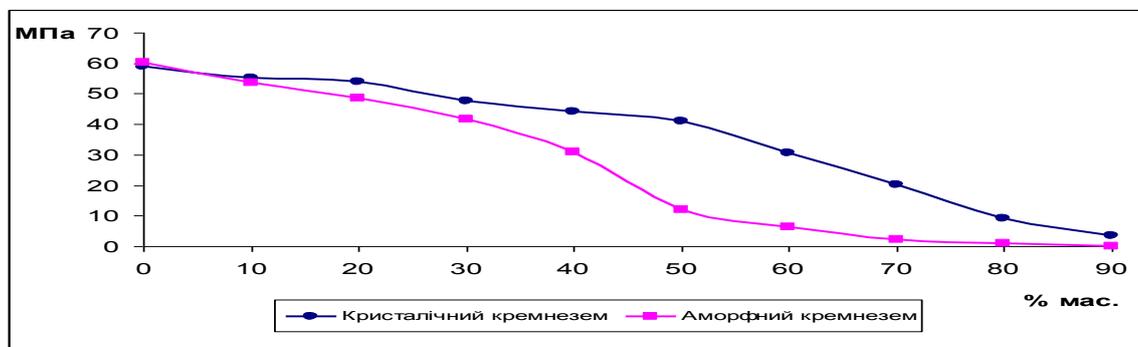


Рис. 3. Вплив кристалічного (1) і аморфного (2) кремнезему на міцність при стиску гідратованих зразків у віці 28 діб

Вивчення процесів, що відбуваються при гідратації цементів з добавками кристалічного та аморфного кремнезему, проводилися шляхом порівняльного аналізу даних, отриманих фізико – хімічними методами дослідження зразків трьох складів: контрольного (бездобавочного) цементу і змішаних в'язучих, що містять 40 % кристалічного і аморфного кремнезему.

Узагальнення отриманих даних фізико – хімічного аналізу дозволяє зробити наступні висновки.

1. При гідратації цементів, що містять добавки кристалічного та аморфного кремнезему, зберігаються основні закономірності, властиві процесам, що відбуваються при твердненні бездобавочного цементу.

2. Введення добавок кристалічного кремнезему не призводить до помітного впливу на хімізм процесу гідратації; взаємодія зерен кварцового наповнювача з продуктами гідратації цементу практично не спостерігається. Проте висока механічна міцність зерен знижує порушення міцності від дії добавки і міцність каменю в цілому залишається задовільною.

3. Аморфний кремнезем активно взаємодіє з продуктами гідратації цементного каменю, при цьому формується переважно гелевидна структура, що не надає міцності каменю в межах термінів твердіння, що вивчалися. Імовірно, синтез міцності надалі може або йти по наростаючій в результаті розвитку процесів ущільнення і кристалізації гелю (на користь цього припущення свідчить зниження темпів відставання міцнісних характеристик цього каменю через 28 діб тверднення в порівнянні з ранніми термінами гідратації), або міцний камінь не утворюється через недостатній розвиток кристалічного каркасу, тобто недосконалість формування просторової структури твердіння. Вияснення цього питання потребує проведення подальших досліджень.

4. Більш ефективною дією повинні володіти добавки, що мають достатню міцність частинок (механічне зміцнення по типу кварцового піску), і велику хімічну активність, яка не повинна бути такою високою, як у аморфного кремнезему, що перешкоджає формуванню міцного кристалічного каркасу. З цієї точки зору виникає інтерес використання різних частково закристалізованих матеріалів, що не містять значної кількості аморфізованого кремнезему.

О.О. БОНДАР, к.т.н., В.Г. ГРЕЧАНЮК, проф..  
Київський національний університет будівництва і архітектури, Україна, м.Київ

### ВПЛИВ ВІДХОДІВ ПАПЕРОВО-КАРТОННОГО ВИРОБНИЦТВА НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИРОБІВ НА ОСНОВІ ГІПСОЦЕМЕНТНОЗОЛЬНИХ В'ЯЖУЧИХ

Досліджено експлуатаційні характеристики – водопоглинання та лінійну температурну усадку гіпсоцементнозольних в'язучих з вмістом відходів паперово-картонного виробництва. Визначено, що при експлуатації виробів на основі гіпсоцементнозольних в'язучих з вмістом скопу в середовищі з підвищеною вологістю необхідно захищати їх поверхню. Також встановлено, що вироби можна використовувати при температурах до 200 °С.

За результатами попередніх досліджень матеріали з вмістом скопу до 30% включно за показниками міцності і теплопровідності відповідають вимогам стандартів та відносяться до конструкційно-теплоізоляційних матеріалів, а з підвищеним вмістом скопу (до 50%) – до теплоізоляційних матеріалів. Для застосування розроблених матеріалів в якості як конструкційно-теплоізоляційних так і теплоізоляційних матеріалів необхідне їх дослідження в різних умовах експлуатації – підвищених вологості та температури. Тому, згідно з вимогами ДСТУ БВ.2.7-42-97, визначаємо водопоглинання та лінійну температурну усадку. Водопоглинання визначали на зразках – кубах з довжиною ребра 70 мм. Виготовляли по 3 зразки з різним вмістом скопу Обухівського КПК та Жидачівського ЦПК для кожного виду матеріалу. Результати досліджень водопоглинання зразків гіпсоцементнозольного в'язучого з вмістом скопу різних заводів наведені в таб. 1 та 2.

Таблиця 1. Експлуатаційні властивості зразків з вмістом скопу Обухівського КПК

№	Назва зразків	Вміст скопу, % мас. в'яз.	Середня густина, кг/м <sup>3</sup>	Водопоглинання, %
Конструкційно-теплоізоляційні матеріали				
1	Гіпсоцементнозольні	10,0	1150	40,0
2	Гіпсоцементнозольні	20,0	1060	48,0
3	Гіпсоцементнозольні	30,0	950	55,0
Теплоізоляційні матеріали				
4	Гіпсоцементнозольні	40,0	600	73,0
5	Гіпсоцементнозольні	50,0	550	83,0
6	Гіпсоцементнозольні	60,0	480	88,0

Таблиця 2. Експлуатаційні властивості зразків з вмістом скопу Жидачівського ЦПК

№	Назва зразків	Вміст скопу, % мас. в'яз.	Середня густина, кг/м <sup>3</sup>	Водопоглинання, %
Конструкційно-теплоізоляційні матеріали				
1	Гіпсоцементнозольні	10,0	1150	35,0
2	Гіпсоцементнозольні	20,0	1060	42,0
3	Гіпсоцементнозольні	30,0	950	47,0
Теплоізоляційні матеріали				
4	Гіпсоцементнозольні	40,0	600	70,0
5	Гіпсоцементнозольні	50,0	550	75,0
6	Гіпсоцементнозольні	60,0	480	82,0

Необхідно відмітити, що у гіпсоцементнозольній в'язучій системі зі збільшенням вмісту скопу, на обох досліджених видах скопу, водопоглинання зразків має тенденцію до зростання. Очевидно, це обумовлено тим, що не всі волокнисті частинки целюлози обволікаються в'язучим і у в'язучій системі знаходяться конгломерати частинок скопу, які адсорбують на поверхні волокон целюлози значну кількість води.

Крім того, в присутності скопу сповільнюються процеси структуроутворення в'язучого. Сповільнення гідратації в'язучого приводить до зростання розмірів гідратних

новоутворень, в результаті чого зростає і пористість матеріалу. Всі вказані фактори і обумовлюють підвищене водопоглинання виробів. Таким чином, для застосування розроблених конструкційно-теплоізоляційних а, особливо, теплоізоляційних матеріалів в середовищі з підвищеною вологістю необхідно захищати поверхню матеріалу від вологи.

З метою застосування розроблених матеріалів в умовах підвищених температур визначали лінійну температурну усадку гіпсоцементнозольних зразків з різним вмістом скопу Обухівського КПК та Жидачівського ЦПК. Для визначення лінійної температурної усадки гіпсоцементнозольних зразків з вмістом скопу готували зразок квадратного перерізу з розміром сторони  $(40\pm 1)$  мм та довжиною  $(100\pm 2)$  мм. Результати дослідження гіпсоцементнозольних зразків з вмістом скопу приведені в таблицях 3 та 4.

Таблиця 3. Лінійна температурна усадка зразків з вмістом скопу Обухівського КПК

№	Назва зразків	Вміст скопу, % мас. в'яз.	Лінійна температурна усадка, % при температурах, °С:	
			200	300
Конструкційно-теплоізоляційні матеріали				
1	Гіпсоцементнозольні	10,0	0,7	0,7
2	Гіпсоцементнозольні	20,0	1,1	1,2
3	Гіпсоцементнозольні	30,0	1,3	1,3
Теплоізоляційні матеріали				
4	Гіпсоцементнозольні	40,0	1,3	1,4
5	Гіпсоцементнозольні	50,0	1,4	1,4
6	Гіпсоцементнозольні	60,0	1,7	1,7

Таблиця 4. Лінійна температурна усадка зразків з вмістом скопу Жидачівського ЦПК

№	Назва зразків	Вміст скопу, % мас. в'яз.	Лінійна температурна усадка, % при температурах, °С:	
			200	300
Конструкційно-теплоізоляційні матеріали				
1	Гіпсоцементнозольні	10,0	0,5	0,5
2	Гіпсоцементнозольні	20,0	0,8	0,8
3	Гіпсоцементнозольні	30,0	1,0	1,0
Теплоізоляційні матеріали				
4	Гіпсоцементнозольні	40,0	1,1	1,2
5	Гіпсоцементнозольні	50,0	1,3	1,4
6	Гіпсоцементнозольні	60,0	1,5	1,6

Лінійна температурна усадка гіпсоцементнозольних зразків, до 300 °С включно, змінюється в межах 0,5-1,7%, в залежності від вмісту скопу. При збільшенні кількості скопу, незалежно від його виду, в гіпсоцементнозольній в'язучій системі відмічається зростання лінійної температурної усадки при певній температурі, що зумовлено присутністю в системі конгломератів із волокон скопу, які адсорбують як на поверхні, так і всередині воду.

При нагріванні зразків протягом 8 годин при температурі 200 або 300 °С вода із поверхні скопу та внутрішньопорового простору випаровується, матеріал ущільнюється, внаслідок чого і спостерігається усадка зразка. Усадка зразків проходить, в основному, до температури 200 °С, а потім вона залишається майже незмінною до температури 300 °С, тобто зразок стабілізується по розмірах та в об'ємі. Але при витримуванні зразків гіпсоцементнозольного в'язучого з вмістом скопу при температурі 300 °С на протязі 8 годин, міцність зразків зменшується.

Виходячи із результатів досліджень можна зробити висновок, що конструкційно-теплоізоляційні та теплоізоляційні матеріали, з вмістом скопу обох заводів, можна використовувати при температурах до 200 °С.

Е.С. ШИНКЕВИЧ, Е.С. ЛУЦКИН, А.А. КОЙЧЕВ, Ю.В. ДОЦЕНКО, А.Б. ТЫМНЯК  
Одесская государственная академия строительства и архитектуры, Украина, г. Одесса

## ОЦЕНКА АКТИВНОСТИ ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-СТАТИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

С использованием экспериментально-статистического моделирования проведена количественная оценка вкладов в комплексную активацию различных её видов и способов.

*Ключевые слова:* экспериментально-статистическое моделирование, комплексная активация, дисперсные известково-кремнеземистые системы, известково-кремнеземистые композиты неавтоклавного твердения.

Одной из актуальных задач материаловедения является описание механизмов известных процессов гидратации различных видов вяжущих и их кинетики под влиянием активации дисперсных систем.

В исследованиях по автоклавным силикатным материалам значительное внимание было уделено созданию желаемого фазового состава гидросиликатов кальция. Условие минимизации извести в составах основано на предположениях о преобладающем влиянии на свойства силикатных материалов минерального состава и механических свойств индивидуальных гидросиликатов. Раньше исследования были направлены на создание рецептурно-технологических условий для направленного синтеза преимущественно тоберморита, который образуется при минимизации содержания извести, вплоть до полного ее связывания при  $C/S \leq 1$ . В тоже время известно, что наличие в составе материала некоторых видов гидросиликатов кальция, в частности, гиллебрандитов определяет их высокую морозо-, воздухо- и карбонизационную стойкость в условиях эксплуатации.

Экспериментально-теоретические результаты исследований активированных дисперсных систем и известково-кремнеземистых композитов неавтоклавного твердения на их основе показали, что наличие либо отсутствие того или иного минерала не является исключительной предпосылкой для получения конкретных требуемых физико-механических свойств [1-3]. Можно предположить, что более значимым фактором являются размеры новообразований и характер связи между ними. Чрезвычайно важно не только то, какими новообразованиями представлен кристаллический сросток, но размер этих новообразований, а также вид контактов между ними.

Комплексная активация включает в себя последовательный цикл различных видов и способов активации: *механохимическая активация* кристаллического кварца в водной среде смесителя-активатора, *химическая* – за счет введения аморфного кремнезема, *хемоактивация* – за счет повышенных значений pH среды  $C/S > 1$ , *термоактивация* – за счет экзотермии негашеной молотой извести и ТВО [1-3].

С использованием экспериментально-статистического моделирования и методов компьютерного материаловедения проведен анализ значимости эффектов различных видов активации и оценен их количественный вклад в структуру комплексной активации. Использование вычислительных экспериментов позволило сравнивать результаты различных экспериментов и провести технологическую интерпретацию решаемых задач [4, 5]. Для количественной оценки влияния различных видов активации проведена серия из шести натуральных экспериментов. Проведение четырех экспериментов по одному и тому же 24-точечному плану вида "треугольники на кубе" типа MTQ. В экспериментах варьировались удельная поверхность минеральной добавки и содержание компонентов в известково-кремнеземистом вяжущем: извести –  $(25 \pm 5)\%$ , активной минеральной добавки

– (25±5)%, а также содержание мелкозернистого заполнителя – (50±10)% от массы сухих компонентов (рис. 1).

В результате реализации эксперимента получены четыре экспериментально-статистические модели, которые описывают влияние исследуемых факторов на активность дисперсных систем [6]. Активность дисперсных систем характеризовалась количеством химически связанного из раствора гидроксида кальция мг/г (табл. 1.).

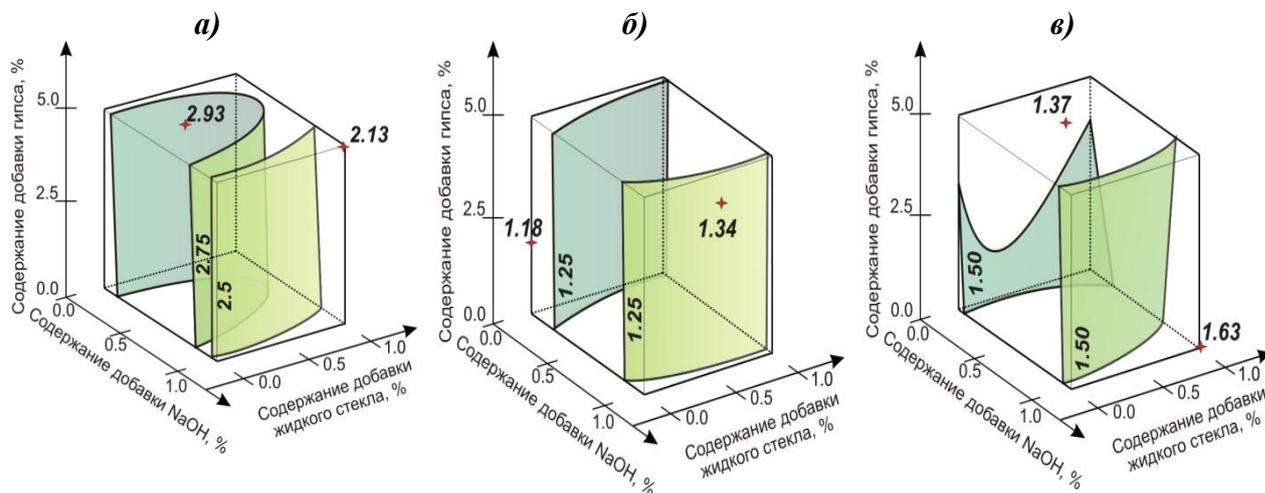


Рис. 1. Относительные изменения активности известково-кремнеземистых дисперсных систем за счет :

- а** – замены кристаллического кварца на трепел аморфно-кристаллической структуры;
- б** – активации трепела;
- в** - активации кварцевого песка

Таблица 1. Относительные изменения активности известково-кремнеземистых дисперсных систем за счет применения комплексной активации

Вид активации с учетом природы воздействия	Факторы регулирования активностью дисперсных систем	Относительная количественная оценка возможностей повышения активности дисперсных систем за счет различных факторов	
		min	max
Химическая активация	замена кристаллического кварца на трепел аморфно-кристаллической структуры	2.13	2.93
Механохимическая активация	активация кварцевого песка	1.37	1.63
Механохимическая активация	активация трепела	1.18	1.34
Хемоактивация	замена гашеной извести на негашеную и повышение C/S дисперсных систем	1.1	1.2
Термоактивация	экзотермия негашеной извести	2.2	14.4

Для оценки эффекта термоактивации за счет применения негашеной извести взамен гашеной реализовано два шестифакторных натуральных эксперимента, которые поставлены по одному и тому же плану типа "треугольники на кубе" – МТQ [4]. В экспериментах

варьировались удельная поверхность минеральной добавки и содержание компонентов в известково-кремнеземистом вяжущем: извести –  $(25 \pm 5)\%$ , активной минеральной добавки –  $(25 \pm 5)\%$ , а также содержание мелкозернистого заполнителя –  $(50 \pm 10)\%$  от массы сухих компонентов (рис. 2).

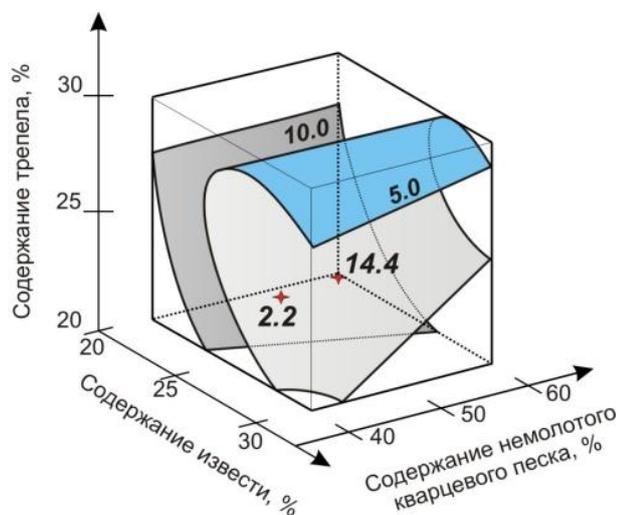


Рис. 2. Относительное повышение прочности при сжатии силикатных бетонов в результате замены гашеной извести негашеную

Полученные зависимости и оценка вкладов в комплексную активацию количественных эффектов отдельных ее видов и способов активации могут быть использованы для регулирования кинетики процессов структурообразования и свойств активированных силикатных композитов неавтоклавного твердения.

#### Литература:

1. Шинкевич Е.С. Развитие научных основ получения известково-кремнеземистых композитов неавтоклавного твердения // Автореферат дис... д.т.н. /05.23.05 – строительные материалы и изделия. – Одесса, 2008. – 32с.
2. Шинкевич Е.С., Сидорова Н.В., Луцкин Е.С. и др. Сырьевая смесь для получения модифицированных силикатных материалов и способ ее приготовления. Декларационный патент № 64603 А 7 С04В28/20 Украина // опубл. 16.02.04г.
3. Шинкевич Е.С. Комплексная активация известково-кремнеземистых дисперсных систем как основа получения силикатных композитов неавтоклавного твердения/ Е.С. Шинкевич / Будівельні конструкції / Міжвідомчий науково-технічний збірник: Сучасні технології бетону. – Київ: НДІБК, 2009. – С. 244-250.
4. Вознесенский В.А. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Я.П. Иванов, И.И. Николов. К.: Будивэльник, 1989. – 240 с.
5. Ляшенко Т.В. Обобщающие показатели полей свойств для разработки эффективных композитов // Строительные материалы, конструкции и инженерные системы: Сб. тр. ОГАСА. – Одесса, 1996. – С. 172-186.
6. Шинкевич Е.С. Оценка эффектов влияния комплексной активации на свойства известково-кремнеземистых дисперсных систем и силикатных композитов/ Е.С. Шинкевич, Е.С. Луцкин, Г.Г. Бондаренко, А.А. Койчев и др./ Вісник ОДАБА. – Одеса, 2009. – №34.– С.215-219.

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

### ВПЛИВ АЛЮМОСИЛІКАТНОГО НАПОВНЮВАЧА НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ

Визначено дію клиноптилоліту на зміну фізико-механічних характеристик захисних покриттів. Наведені результати аналізу впливу ступеню наповнення цеоліту на міцнісні показники.

Використання високодисперсних водних алюмосилікатів алюмінію (монтморилоніт, каолініт, палигорськіт) як наповнювачів сіліцієорганічних лаків дозволило одержати захисні покриття з підвищеними експлуатаційними властивостями [1].

Подальші дослідження підтвердили висновки, зроблені щодо підсилюючого впливу наповнювачів, введених в полімери, таких як поліметил-, поліфеніл-, поліметилфенілсилоксанові лаки. В подальшому значний інтерес викликає вивчення систем клиноптилоліти - сіліцієорганічні лаки з метою одержання захисних покриттів поліфункціонального призначення. Нами опубліковані деякі структурно-механічні та реологічні показники систем, наповнених клиноптилолітами, показано зміну властивостей дисперсних систем у бік їх покращення [2]. На такі системи впливає кількість наповнювача, його природа, параметри поверхні та ін. Характер вихідної дисперсної системи буде визначати експлуатаційні показники готової продукції.

Залежно від характеру поверхні наповнювачів можна в широких межах регулювати їх підсилювальну дію. Частинки наповнювача, що являються ніби вузлами структурної сітки (що виникає в результаті взаємодії з макромолекулами полімеру), визначають зміну часу релаксації. Вони зменшують загальну деформованість і змінюють умови розвитку як еластичних, так і пластичної деформацій. При порівняно невеликих об'ємних наповненнях поліорганосилоксанів забезпечується підвищення високої еластичності захисної плівки з одночасним покращенням їх фізико-механічних показників. Підсилювальна дія клиноптилоліту, поряд з іншими алюмосилікатними матеріалами, що використовуються для наповнення сіліцієорганічних полімерів, залежить як від характеру поверхні частинок, що контактують з поліорганосилоксанами, так і від кількісного вмісту в полімерному середовищі [3].

Наявність в композиційних покриттях високодисперсного клиноптилоліту забезпечує зміни фізико-механічних властивостей (табл. 1).

Таблиця 1. Залежність фізико-механічних показників композиційних покриттів від вмісту високодисперсного клиноптилоліту

Вміст клиноптилоліту, %	Внутрішні напруги, Па	Міцність на удар, Н·м	Твердість,, умовних одиниць
0	0,11	1,9	0,50
10	0,14	1,8	0,52
20	0,12	1,8	0,55
40	0,06	2,9	0,58
50	0,05	2,9	0,58
60	0,07	2,5	0,55
80	0,15	1,0	0,50
100	0,23	0,1	0,45

При дослідженні покриттів на ударну міцність в першу чергу руйнуються захисні плівки з мікротріщинами і перенапруженими ділянками.

Підвищення міцності на удар композиційного покриття зі збільшенням ступеня наповнення і досягнення максимальних значень міцності при 40-50%-му вмісті в покритті

клинотилоліту з одного боку, є наслідком формування неперервного армованого каркасу із частинок наповнювача, на якому, як на матриці, орієнтується та структурується полімер; з іншого боку, зі збільшенням ступеня наповнення відбувається поступовий перехід в однорідний стан поліорганосилоксану через адсорбцію низькомолекулярних фрагментів полімеру на поверхні наповнювача.

Наявність в присутніх зразках двох видів поверхонь (металевої підкладки та алюмосилікатного наповнювача) з різними поверхневими енергіями визначає перерозподіл компонентів полімерного середовища між ними. Міграція низькомолекулярної складової до частинок наповнювача підтверджує стабілізацію останніх в полімерному середовищі і характеризує зменшення міжфазного натягу на межі розділення в процесі формування композиції. Зменшення внутрішніх напруг спостерігається з підвищенням вмісту наповнювача в лаковому покритті до критичної концентрації, що і визначає максимальне значення ударної міцності захисних плівок при таких концентраціях наповнювача.

Ступінь наповнення кремнійорганічних лаків високодисперсним клинотилолітом позначається на твердості отриманих композиційних покриттів. Оскільки твердість захисних плівок визначається як їх здатність виявляти опір проникненню в них твердого тіла, збільшення твердості з підвищенням вмісту в покритті клинотилоліту викликано зміною щільності упаковки дисперсних частинок та насиченням досліджуваної поверхні включеннями з більш високим модулем пружності, ніж оскляніла полімерна матриця. Підвищення твердості відбувається через зміцнювання полімеру в прошарках за рахунок утворення орієнтованої структури макромолекул, що сформована із гомогенного поліорганосилоксанового середовища.

Максимальне значення твердості досягається при 50%-му вмісті високодисперсного клинотилоліту в композиційному покритті, оскільки в цьому випадку реалізуються всі наведені вище умови, що визначають підвищення міцності полімерних плівок при наповненні. Подальше збільшення вмісту клинотилоліту в композиційному покритті викликає зменшення його твердості. Оскільки в твердості композиційного матеріалу знаходиться відображення його здатність виявляти опір пластичній деформації зсуву, а значення твердості залежить від енергії зв'язку між вихідними компонентами, зниження твердості покриття повинно бути обумовлено послабленням адгезійного зв'язку поліорганосилоксану з частинками клинотилоліту при пониженні об'ємної частки полімеру в композиції [1].

Аналіз результатів дослідження фізико-механічних властивостей сіліцієорганічних лаків, наповнених високодисперсним клинотилолітом, свідчить про те, що на значення твердості, міцності на удар, внутрішніх напруг композиційних покриттів значно впливає характер взаємодії поліорганосилоксан – мінерал. Зі зміною поверхні та розмірів частинок клинотилоліту, що контактують з поліорганосилоксаном, будуть змінюватись і результуючі наслідки таких взаємодій. Вивчення фізико-механічних властивостей сіліцієорганічних лакових покриттів, що вміщують клинотилоліт з модифікованою поверхнею частинок, дає можливість отримати наповнювач поліорганосилоксанів посилюючої дії шляхом направленої зміни поверхні частинок мінералу.

#### Література:

1. Круглицкий Н.Н., Круглицкая В.Я. Дисперсные структуры в органических и кремнийорганических средах. – Киев: Наук. думка, 1981. – 316 с.
2. Круглицька В.Я., Пахомова В.М., Осьмаков О.Г. Дослідження впливу дисперсних силікатів на реологічні характеристики кремнійорганічного лаку // Матеріали V Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали» - Київ, 2010. – С.57-58.
3. Ломтадзе О.Г. Активные наполнители полиорганосилоксанов на основе цеолитсодержащих туфов. - Автореф. дис. ...канд. техн. наук, Киев, 1990. – 17 с.

О.В.БУЛАНА, асп., Л.І. КУЩ, к.т.н.  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут», м. Київ

## РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ЦЕМЕНТНИХ СИРОВИННИХ СУМІШЕЙ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ПРИРОДИ КАРБОНАТНОГО КОМПОНЕНТУ

Розглянуто та проаналізовано вплив на реакційну здатність цементних сировинних сумішей природи карбонатного компоненту, його складу та структури.

*Ключові слова:* реакційна здатність, структура, хімічний склад.

Швидкість перебігу реакцій клінкероутворення зумовлена хімічною активністю і випалюваністю сировинної суміші, що в свою чергу залежить від хімічного та мінералогічного складу, структури матеріалу, його дисперсності, однорідності та інших факторів.

Для отримання портландцементного клінкеру необхідного складу сировинну суміш складають з декількох компонентів: карбонатного, алюмосилікатного (умовно глинистого) та коригуючих добавок. Використання такого виду сировини повинно забезпечити, після випалу до спікання сировинної суміші певного складу, отримання портландцементного клінкеру, що вміщує переважну більшість високоосновних силікатів кальцію. Саме наявність високоосновних силікатів кальцію забезпечує гідравлічні властивості випаленого продукту – портландцементного клінкеру. Під певним складом сировинної суміші розуміється наявність у складових матеріалах розрахованої кількості основних оксидів ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) при мінімальній кількості шкідливих домішок. Проте розширення сировинної бази цементного виробництва призводить до необхідності використання сировинних матеріалів з деяким вмістом домішок. І хоча відомо про переважний вплив, при інших рівних умовах, алюмосилікатної складової сировинної суміші, карбонатний компонент може також значно впливати на початкову температуру мінералоутворення.

На якість карбонатних порід впливають структура, кількість домішок, рівномірність розподілу їх у масі сировини. Придатність карбонатного і глинистого компонентів сировинної суміші визначається їх хімічним складом і фізичними властивостями і може бути виявлена лише в їх взаємозв'язку. Тому при аналізі придатності сировинних матеріалів необхідно мати конкретну характеристику всіх компонентів сировинної суміші. Можливий вміст  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  і  $\text{P}_2\text{O}_5$  у карбонатних породах, які представлені гіпсом та іншими сульфатами, сполуками магнію (магнезитом, доломітом), луговмісними сполуками (польовими шпатами та ін.) обмежується. Для виробництва портландцементу придатні карбонатні породи при вмісті  $\text{CaO}$  — 40-56 %. Бажано, щоб сума  $\text{Na}_2\text{O}$  і  $\text{K}_2\text{O}$  не перевищувала 1,0 %, а вміст  $\text{SO}_3$ ,  $\text{MgO}$  був не вищий 1,0 % і 5,0 % відповідно [1].

Загальною вимогою до всіх компонентів цементної сировинної суміші є сталий склад і вміст мінімальної кількості небажаних домішок.

Карбонатні породи, тобто утворення, складені головним чином карбонатами кальцію, магнію і у меншій мірі заліза, широко поширені в земній корі, складаючи більше 15 % її маси. Це у першу чергу різні вапняки, мергелі і мармури, а також травертини, вапняна гажа, жильні карбонатні породи, карбонатити, карбонатні піски та інші утворення.

Для внесення у цементну сировинну суміш  $\text{CaO}$  можуть використовуватися практично усі види карбонатних порід: вапняки, крейда, черепашники, вапнякові туфи та мергелі (природні суміші вапняків і глини) у вигляді мінералів кальциту, арагоніту і доломіту. Хоча усі ці різновиди природних карбонатних порід можуть використовуватися

у виробництві портландцементного клінкеру, але в залежності від умов формування, складу та структури реакційна здатність їх різна. Найбільш реакційноздатні однорідні аморфні (приховано кристалічні) породи – крейда, черепашник і дрібнокристалічні вапняки, і звичайно мергелі, в яких тісний контакт між частинками глини і вапняку зумовлює високу реакційну здатність сумішей [1,2].

Карбонатні породи в основному осадового генезису. Проте можуть бути метаморфізовані породи, сформовані в результаті перекристалізації, які характеризуються крупнозернистою структурою, що пояснюється наявністю супутніх домішок кварцу, польових шпатів, мусковіту, флогопіту, діопсиду, доломіту і т. п. Такі грубодисперсні сировинні суміші зазвичай є менш реакційноздатними у порівнянні з тонкодисперсними. Подібні структурні зміни в карбонатах призводять до підвищення термічної стійкості кристалічної решітки та пиловиносу.

Гранулометричний склад і ступінь закристалізованості карбонатних порід є одним із важливих властивостей, що регулюють термічні характеристики, наприклад, дуже грубодисперсні породи мають температуру дисоціації 900 °С, тоді як дрібнокристалічні або аморфні – 700 °С [2]. Їх кристалічність і грубозернистість вимагають значних затрат на помел, до них складніше підібрати відповідний алюмосилікатний компонент, так як вони уже збагачені кременистою речовиною.

Найменш бажані для цементної промисловості вапняки з чітко вираженою кристалічною структурою, наприклад, мармури, а також окремі вапняки. При подрібненні таких порід різко збільшується витрата електроенергії, окрім того, погіршується спікання клінкеру. Окремі вапняки, в яких карбонатні породи просочені водним кремнеземом, мають підвищену міцність і важко піддаються подрібненню через окремі включення і прошарки, в яких SiO<sub>2</sub> представлений майже повністю халцедоном. Відомо, що кварц є найменш реакційноздатним, дещо більшу активність мають халцедон та опал.

Високотемпературні модифікації SiO<sub>2</sub> - тридиміт і кристобаліт – ще більш активні. Це пояснюється значним зниженням щільності при поліморфних перетвореннях, що призводить до розпушування кристалічної решітки матеріалу. Польові шпати також мають низьку активність [1].

Аналіз хімічного складу сировинних матеріалів за останні десятиліття показав, що при виробництві цементу більше половини сировини представлено доломітованими вапняками. Такі вапняки мають низьку температуру декарбонізації (магнезит – 500 - 700 °С, доломіт – 600 - 900 °С, тоді як кальцит 900 - 1100 °С), що може призводити до рекристалізації MgO, CaO і зниження реакційної здатності сировинної суміші. При цьому процеси спікання і рекристалізації MgO відбуваються значно інтенсивніше, ніж CaO [2]. Вже при температурі 1200 - 1300 °С утворюється намертво випалений MgO, що реагує з водою лише при дуже тонкому помелі, і процес його гасіння може розпочатися в уже затверділому виробі, викликаючи небезпечні деформації.

Загіпсовані вапняки із-за високої температури розкладу гіпсу (повний розклад при 1495 °С) знижують активність сумішей, так як вільний CaO запізно з'являється в системі, що призводить до відтермінування початку процесу мінералоутворення.

Отже, придатність сировинних матеріалів для виробництва портландцементного клінкеру встановлюють на підставі їх технологічного вивчення і техніко-економічного аналізу питань, що витікають з організації цементного виробництва в даному районі.

#### Література:

1. Пащенко О.О., Сербін В.П., Старчевська О.О. В'яжучі матеріали. – К.: Вища школа, 1995. – 439 с.
2. Теория цемента / Под ред. А.А.Пащенко. - К.: Будівельник, 1991. -168 с.

О.В.БУЛАНА, асп., Л.І. КУЩ, к.т.н.  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут», м. Київ

## МОДИФІКОВАНИЙ ГПС – ЕКОЛОГІЧНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ БУДІВНИЦТВА

Людьми накопичений величезний досвід у сфері виробництва і застосування будівельних матеріалів. Проте відповідно до тенденцій розвитку світової економіки та екологічної ситуації, що склалася на сьогодні перспективними можуть бути тільки ті підприємства, основним з принципів розвитку яких є принцип вирішення природоохоронних завдань.

Обмежені запаси природної сировини та енергоресурсів змушують задуматись про розвиток «зелених» технологій, які в кінцевому підсумку спрямовані на поліпшення екологічної якості життя людини.

Серед відомих будівельних матеріалів одним з найбільш екологічних є гіпс. Застосування гіпсових в'язучих у будівництві має тисячолітню історію, що почалася ще до нашої ери. Цей будівельний матеріал традиційно використовувався в Стародавньому Єгипті, Персії, Римі, Греції при зведенні будівель і споруд, багато з яких збереглося до наших днів.

Використання будівельних сумішей на основі гіпсу зумовлено сукупністю позитивних властивостей притаманних лише цій групі в'язучих. Зокрема це відсутність деформації зсідання, швидкий набір міцності, хороші тепло- і звукоізоляційні властивості, вогнестійкість, біостійкість. Оскільки застосування сумішей орієнтоване в основному на виконання внутрішніх робіт, важливими характеристиками є екологічність та паропроникність. Крім того вартість виробництва гіпсового в'язучого більш ніж у п'ять разів нижче вартості цементного виробництва, на тонну продукції при виробництві гіпсу витрата енергії в 6 разів менше ніж при виробництві цементу.

Сучасна технологія виробництва гіпсових в'язучих і виробів з них - одна з найбільш високопродуктивних в будівельній індустрії. Вироби з гіпсу в будівельних конструкціях використовуються як полегшений варіант облицювальних і перегородочних елементів, у технічному аспекті - як тепло та звукоізоляційні матеріали. Досить широко гіпс використовується як оздоблювальний матеріал: штукатурки, шпаклівки, ґрунтовки, клеї, самовирівнюючі швидкозатвердуючі суміші покриттів для підлог та ін.

Проте, наряду з позитивними властивостями і технічними характеристиками, виробам з гіпсу властива низька міцність. Оскільки цей фактор негативно впливає на експлуатаційні характеристики гіпсових матеріалів і виробів, сфера застосування останніх різко звужується.

Підвищити міцність кінцевого продукту можна шляхом введення у в'язуче модифікаторів, які впливають на структуру каркасу, що утворюється в процесі тверднення.

Гідратація гіпсового в'язучого - це безперервний процес розчинення напівгідрату і викристалізації з розчину дігідрату. Із збільшенням розмірів кристалів та їх зростанням в єдиний каркас, формується відносно однорідна полікристалічна структура гіпсового каменю. Кристали двуводного гіпсу мають випадкову орієнтацію і утворюють тривимірну решітку. У процесі зрощення і переплетіння кристалів дігідрату, гіпсова суміш поступово перетворюється у каменеподібне тіло. У затверділому, але ще вологому гіпсі, продовжують протікати процеси перекристалізації - розчинення частини речовини в міжкристалічних контактах і укрупнення кристалів, що призводить до розпушення структури.

На механічні властивості впливає порова структура затверділих зразків. Зменшення розміру кристалів, збільшення їх кількості в одиниці об'єму, а також підвищення ступеня зрощення дозволяє значно збільшити структурну міцність.

Коригувати формуючу структуру твердої чого каркасу можливо шляхом введення різних модифікаторів. Такі речовини активно впливають на процес гідратації та формування структури гіпсового каменю. При цьому відбуваються фізико-хімічні процеси, які змінюють технологічні властивості як вихідних сумішей так і готових матеріалів і виробів.

Широкі можливості модифікування гіпсових в'язучих відкриває використання природних цеолітів. Цеоліти є алюмосилкатами з тетраедричним структурним каркасом, що включає порожнини, зайняті великими катіонами і молекулами води, які характеризуються достатньо великою свободою руху. Цей фактор обумовлює катіонний обмін і у багатьох випадках оборотну дегідратацію [1].

В промислових масштабах використання цеолітів зумовлюється природними запасами сировини та її якістю. З безлічі відомих цеолітів тільки шість мінералів вирізняються великими запасами і необхідними для практичного використання властивостями. Це кліноптілоліт, морденіт, еріоніт, шабазит, ферр'єрит, філліпсит [2].

Як наповнювачі цеоліти використовують у паперовій і гумовій галузях промисловості, при виробництві спеціальних бетонів, як сировина для синтезу алюмосилкатних матеріалів. Відоме широке застосування цих мінералів при виробництві змішаних цементів, шлаколуужних в'язучих, як добавки, що впливають на такі властивості, як міцність, кислотостійкість, термостійкість та ін. Проведені дослідження з вивчення можливості застосування цеолітових туфів як активної мінеральної добавки у складі ГЦПВ [3].

У даному проєкті як модифікатори використовувалися цеоліти українських родовищ: морденіт Липчанського родовища, анальцим Дуловського родовища та кліноптілоліт Сокирницького родовища.

Морденіт є одним з найбільш розповсюджених у природі висококремнеземистих природних цеолітових мінералів.

Структура морденіту складається з ланцюгів, сполучених між собою атомами кисню. Кожний тетраедр входить принаймні в одне з п'ятичленних кілець каркаса. Висока термостабільність пов'язана з великим числом енергетично стабільних п'ятичленних кілець в каркасі. Для дифузії маленьких молекул у цеоліті є двовимірна система каналів, проте дифузія більших молекул може відбуватися тільки за системою паралельних одновимірних каналів.

Анальцим зустрічається в природі дуже часто і у великих кількостях. Цей цеоліт - один з найбільш вузькопористих молекулярних сит з системою одновимірних непересічних каналів.

Мінерали кліноптілолітового ряду є найпоширенішими в природі цеолітами. Згідно структурної схеми в кліноптілоліті кремнієвий і алюмінієвий тетраедри зв'язані в шари завтовшки 0,9 нм. Ці шари з'єднані між собою атомами кисню в площині симетрії і утворюють тривимірний каркас [4].

Хімічний склад порід, що містять цеоліти представлений в таблиці 1.

Таблиця 1. Хімічний склад цеолітових мінералів

Мінерал	Si/Al	В.п.в	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Σ
Са-кліноптілоліт	5,4	7,46	70,97	0,68	0,15	13,10	3,44	0,68	2,64	0,39	99,5
На-кліноптілоліт	5,9	8,64	69,26	1,97	0,11	11,72	1,52	0,64	1,51	4,13	99,5
Анальцим	5,9	4,40	73,94	1,87	0,09	12,49	0,60	0,59	1,80	3,62	99,5
Морденіт	5,5	8,51	69,66	1,31	0,09	12,50	3,82	0,43	1,43	1,76	99,5

Аналіз, проведений за допомогою растрового скануючого електронного мікроскопа ТЕСЛА з роздільною здатністю 2-3 нм (x 100), показав, що введення як природних, так і дегідратованих алюмосилікатів позитивно впливає на формування структури гіпсового каменю. Добавка цеолітів призводить до утворення більш щільних дрібних кристалів, в результаті чого зростає сумарна питома поверхня частинок. Збільшення точок дотику між кристалами сприяє утворенню більш міцного каркаса й знижує пористість матеріалу. Слід так само відзначити, що використовувані добавки призводять до утворення кристалів оптимальних розмірів і форми.

Результати досліджень міцнісних властивостей зразків з добавкою запропонованих алюмосилікатів підтвердили їх позитивний вплив. Межа міцності при стисненні збільшується при введенні будь-якого досліджуваного цеоліту, особливо у більш пізні терміни тверднення, хоча відомо, що гідратація гіпсу відбувається в основному протягом 2-х годин. Подальше зростання міцності і зміни у кристалічній структурі пов'язані з висушуванням матеріалів, яке відбувається при повітряному зберіганні.

Найбільш значно впливає морденіт, кількість якого змінюється від 3% при введенні його в природному стані до 1,5% - в дегідратованому вигляді. Якщо в 2-х годинному віці міцність досліджуваних зразків 3,5 МПа, що трохи вище гіпсових (3МПа), то при подальшому твердненні за кімнатної температури межа міцності при стисненні збільшується до 18 МПа проти 7,5 МПа у контрольних зразків

При твердненні у воді міцність зразків з добавкою цеолітів значно вище у всі терміни тверднення. Проте якщо у 1-добовому віці показники підвищуються в 3 – 4 рази то в 28-ми добовому – лише в 1,5 – 2 рази.

При висушуванні модифікованих зразків (60°C) міцність значно підвищується і досягає 32 МПа (гіпсові зразки – 19 МПа).

Отже, проведені дослідження підтвердили позитивний вплив природних і дегідратованих цеолітів на фізико-механічні властивості будівельного гіпсу, що дає можливість розширити сферу застосування гіпсових в'язучих та виробів з них.

Окрім поліпшення експлуатаційних характеристик додавання алюмосилікатів цеолітового ряду в сировину призводить до економії використання природного гіпсу.

Крім цього, цеоліт - це чудовий природний іонообмінник. Він дозволяє поєднати процеси сорбції та фільтрації. Завдяки високій іонообмінній ємності цеолітів навіть їх невелика добавка у вироби з гіпсу або сухі суміші дає можливість досягти ефекту очищення повітря в приміщенні, де використовуються такі матеріали.

Таким чином, використання цеолітів українських родовищ в якості модифікаторів будівельного гіпсу розширює сфери використання цього екологічного будівельного матеріалу та дає можливість економити природні ресурси та енергоносії.

Впровадження запропонованої технології модифікації гіпсу не є енерго- та ресурсоемким, оскільки це можливо на базі уже існуючих підприємств по виробництву гіпсових в'язучих та виробів шляхом незначної реконструкції технологічних ліній.

#### Література:

1. Цицишвили, Г.В. Адсорбционные, хроматографические и спектральные свойства высококремнистых молекулярных сит [Текст]. / Г.В. Цицишвили; ин-т. физ. и орг. Химии. – Тбилиси: Мецниереба, 1979. – 45с.
2. Якобс, П. Карбонийонная яктивность цеолитов [Текст]. / П. Якобс; Пер. с англ М.: Химия, 1983. – 144 с.
3. Овчаренко, Г.И. Цеолитсодержащие ГЦПВ вещества [Текст]. / Г.И Овчаренко, А.Н Свиридов, А.В Гребенкин.// Природные цеолиты в народном хозяйстве – Новосибирск: 1990. – С. 65-66.
4. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита [Текст]. /Д. Брек; Пер. с англ. М.: Мир, 1976. – 785 с.

Л.А.НУДЧЕНКО, В.А. СВИДЕРСКИЙ  
Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт», г. Киев

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЫЛИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПЫЛЕПОДАВЛЕНИЯ

Проведен анализ физико-химических свойств пыли, оценены преимущества смачивателя ДБ (полиэтиленгликолевый эфир дитретбутилфенола) по сравнению с другими ПАВ.

Пыль – это дисперсная система, состоящая из частиц твердых веществ разнообразной формы, размера и обладающая различными физико-химическими свойствами. Размер частиц пыли изменяется от долей мкм до 100 мкм. По размерам частицы подразделяются на грубые (от 10 до 100 мкм), заметные невооруженным глазом и оседающие достаточно быстро; микроскопические (от 0,25 до 10 мкм), видимые в обычных оптических микроскопы и оседающие в неподвижном воздухе с постоянной скоростью; субмикроскопические (менее 0,25 мкм), обнаруживаемые только при помощи электронных микроскопов, постоянно находящиеся в состоянии хаотического движения и практически не оседающие в неподвижном воздухе. Дисперсные системы с частицами твердых веществ размером менее 0,1 мкм называются дымами [1].

На эффективность пылеподавления в значительной степени влияют физико-химические свойства улавливаемой пыли такие как: дисперсность – одно из важнейших свойств, характеризующих пылевидные материалы; плотность – важный физический параметр частиц пыли, от которого зависит эффективность работы пылеуловителей; адгезионные свойства пылей и их абразивность – учитывают соответственно склонность к слипаемости и износу; влажность – влияние на адгезионные свойства пыли. Повышение влажности пыли часто объясняется ее гигроскопичностью, т. е. способностью поглощать влагу из воздуха. Это является положительным фактором при мокром способе очистки но, в этом случае, необходимо учитывать свойства смачиваемости частиц. По характеру смачиваемости водой выделяют три группы пылей:

- гидрофильные – хорошо смачиваемые (кварцевый песок, силикаты, минералы);
- гидрофобные – плохо смачиваемые (графит, уголь, сера и др.)
- абсолютно гидрофобные – несмачиваемые (парафин, тефлон, жиры).

Если говорить о мокром способе очистки – гидрообезпыливание (пылеподавлении) то сущность этого метода заключается в смачивании пылевых частиц диспергированной водой, т. е. в орошении пылящего материала или пылевого аэрозоля. Это обуславливает выпадение пылевых частиц из аэрозоля (при орошении витающей пыли) и предупреждает поступление в воздух ранее образованных и осевших пылевых частиц.

Вода, применяемая для орошения, не должна содержать взвешенных твердых или илестых частиц, не должна быть кислотной и загрязненной в бактериологическом отношении [2]. Содержание минеральной взвеси в воде не должно превышать 50 мг/л. Применение зашламованной воды может не только не снизить, но, наоборот заметно повысить степень запыленности воздуха.

При улавливании пыли при помощи водяного тумана большое значение имеет размер капель, из которых он состоит. Наибольший пылеулавливающий эффект получен при следующем среднем дисперсном составе тумана (табл.).

При очень тонком диспергировании воды (диаметр частиц меньше 10-15 мк) эффективность пылеулавливания резко снижается, т.к. весьма мелкие капельки не обеспечивают быстрого осаждения пылевых частиц и легко испаряются [3].

Таблица. Средний дисперсный состав тумана

Размер частиц тумана, мк	<10	10-20	20-40	40-50	50-60
Содержание частиц, %	6,3	22,8	51,2	17,3	2,4

При прочих равных условиях, чем выше запыленность, тем выше относительная эффективность орошения, поскольку встречи пылинок с капельками воды происходят в этом случае более часто.

В процессе очистки воздуха от взвешенных частиц путем орошения жидкостью (пылеподавление) можно зафиксировать следующие стадии:

- 1- сближение капли с частицей;
- 2- адгезия частицы к капле и образование краевого угла;
- 3- растекание жидкости по поверхности;
- 4- вытягивание частицы и проникновение ее вглубь капли.

Из перечисленных четырех стадий процесса 2-я, 3-я и 4-я стадии зависят от способности взвешенных частиц смачиваться различными жидкостями.

Влияние смачивания на отдельные стадии процесса пылеулавливания систематически не изучалось. При выполнении работ фиксировался суммарный эффект пылеподавления. Зачастую вторую, третью и четвертую стадии объединяют в единую стадию, рассматривая ее как проникновение частиц вглубь капли.

Для проникновения частиц вглубь капли необходимо преодолеть поверхностное натяжение жидкости. Кроме того, поверхностное натяжение жидкости определяет смачивание и растекание жидкости по поверхности частицы.

Чем меньше поверхностное натяжение частицы, тем интенсивнее идут 2, 3 и 4 стадии процесса пылеподавления. Снижения поверхностного натяжения в водных растворах можно достичь введением в воду ПАВ. Снижение поверхностного натяжения в водных растворах ПАВ происходит в результате адсорбции молекул ПАВ на границе раздела жидкость-газ.

Поэтому можно сформулировать следующие требования к ПАВ, вводимым в воду: ПАВ не только должны снижать поверхностное натяжение для осуществления 3-й стадии процесса, но и за короткое время адсорбироваться на поверхности раздела жидкость – твердое тело, чтобы не менее успешно реализовать 4-ю стадию процесса.

Таким образом, решающее значение имеет кинетика смачивания и подбор ПАВ в концентрации, соответствующей оптимальной пылеулавливающей способности.

Лучшим среди ПАВ, используемых для пылеподавления, оказался смачиватель ДБ – полиэтиленгликолевый эфир дитретбутилфенола.

Водные растворы, приготовленные на основе ДБ, снижают поверхностное натяжение за сотые доли секунды с момента образования граничной фазы. Это означает, что в процессе соприкосновения частиц с каплей водного раствора ДБ время достижения равновесного значения поверхностного натяжения меньше, чем время необходимое для проникновения твердых частиц вглубь капли.

#### Литература:

1. Справочник по борьбе с пылью в горнодобывающей промышленности. - М.: 1982. – 250 с.
2. Сачков А.Ф. Борьба с пылью при взрывных и погрузочных работах в подземных выработках. Сб. трудов к 25 – летию НИИОП ЗОЛОТО. Изд. ОБТИ, вып. 17, М., 1957. – 74 с.
3. Торский П.Н. Борьба с рудничной пылью. М.: Metallurgizdat, 1951. – 86 с.

Л.Ф.ГОЛОВКО<sup>1</sup>, д. т. н., проф., В.Г.СОРОЧЕНКО<sup>2</sup>, к.т.н., А.М.ЛУТАЙ<sup>1</sup>,  
О.О. ГОНЧАРУК<sup>1</sup>, ас., О.Д. КАГЛЯК<sup>1</sup>, ас.

<sup>1</sup>Національний технічний університет України

"Київський політехнічний інститут", м. Київ

<sup>2</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

## ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ ЛАЗЕРНОМУ СПІКАННІ КОМПОЗИТІВ ІЗ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ІНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Повідомляються результати досліджень фізико-хімічних процесів, які відбуваються при лазерному спіканні композитів на основі кубічного нітриду бора (КНБ), визначено вплив його основних технологічних параметрів на властивості абразивних композитів, оптимальні їх значення та умови спікання.

*Ключові слова:* спікання, інструмент, лазерне випромінювання, кубічний нітрид бору.

Основними параметрами, які визначають фізико - хімічні процеси, що протікають у поверхневому шарі при лазерному спіканні композитів із НТМ є температура і час нагрівання, швидкість охолодження. Ці параметри знаходяться в прямій залежності від ряду факторів, пов'язаних з лазерним променем, складовими порошкової суміші та умовами реалізації технологічного процесу спікання. Кінцевою метою лазерного спікання є забезпечення поверхневому шару композита заданих фізико-механічних і експлуатаційних властивостей. Між останніми існує опорядкований зв'язок. Встановлення цих взаємозв'язків дозволяє проектувати технологічні процеси, що забезпечують отримання гарантованого результату, створювати проектно-виробничі системи, які реалізують лазерне спікання композитів.

Дослідження фізико-хімічних процесів, які відбуваються при лазерному спіканні композитів, а також вивчення впливу лазерного опромінювання на структуру, розподіл легуючих елементів, дисперсність і її гомогенність проводили при спіканні композитів різних систем, які відрізняються фізико-механічними та теплофізичними властивостями.

Вивчався вплив лазерного опромінювання на порошкові суміші, які мали різну температуру плавлення: ПГ-12Н-01 (Fe – 2,0÷5,0; Ni– 74,4÷86,6; С – 0,3÷0,6; Cr – 8,0÷14,0; В – 1,7÷2,8; Si – 1,2÷3,2), ХТН – 23 (Fe – основа; Ni– 6,0÷8,0; Cr – 20,0÷20,5; Ti – 2,4÷2,5; В – 2,5÷2,6), ПС-12Н-ВК (65 % ПГ-10Н-01, 35 % WC), Бр010 (Sn – 10 %, решта Cu).

Для кожної суміші було підготовлено дві партії зразків, на одній з яких порошкові суміші наносились на поверхню у вигляді паралельно, з відстанню 5 мм, розташованих доріжок, ширина яких була співрозмірною з зоною фокусування променя, на іншій – на всій поверхні зразків утворювався суцільний шар покриття.

Поверхні дослідних зразків розмірами 80x50x6 мм, виготовлених зі сталі 30 зі зволженими спеціальним лаком порошковими сумішами піддавались лазерному опромінюванню.

Визначались особливості поглинання лазерного випромінювання досліджуваними сумішами при різних умовах обробки та її вплив на властивості складових композиту. Обробка проводилась випромінюванням YAG:Nd - лазера «DY044», виробництва фірми «ROFIN-SINAR» з довжиною хвилі 1,06 мкм, та випромінюванням CO<sub>2</sub> лазера Латус 31 з довжиною хвилі 10,6 мкм, на повітрі та в середовищі захисного газу, аргону (витрата останнього змінювалась в межах 2 – 20 л/хв.).

Обробка випромінюванням ближнього інфрачервоного діапазону проводилась при варіюванні потужності лазерного випромінювання у межах P = 0,3...3 кВт, швидкості відносного переміщення лазерного променя і дослідних зразків - V = 0,04...3 м/хв, величині розфокусування випромінювання ΔF = +30...+45 мм, при фокусній відстані лінзи 300 мм.

При опроміненні густина потужності становила  $W_p = (0,4 - 4,2) * 10^4 \text{ Вт/см}^2$ , час обробки – (0,06 – 4,5) с.

При використанні випромінювання з довжиною хвилі 10,6 мкм його потужність підтримувалась на рівні 800 Вт, густина потужності змінювалась в межах  $W_p = (0,2 - 2,5) * 10^4 \text{ Вт/см}^2$ , час обробки – (0,15 – 0,45) с.

Для запобігання процесу перегрівання дослідних зразків і забезпечення рівномірної швидкості лазерне опромінювання дослідних зразків проводилося при розташуванні точки старту і зупинки дії лазерного променя за межами дослідного зразку на відстані 40 мм.

Після проведення експериментів із отриманих дослідних зразків виготовляли шліфи, піддавали їх травленню в трипроцентному розчині  $\text{HNO}_3$  і вивчали з застосуванням методів растрової електронної мікроскопії, локального і інтегрального рентгеноспектрального елементного аналізу, а також виконували вимірювання мікротвердості отриманих композитів, проводили макро – і мікроструктурний аналіз.

Для визначення ефективного використання енергії лазерного випромінювання та оптимальних технологічних параметрів та умов лазерного спікання функціональних композитів із НТМ інструментального призначення з заданими властивостями необхідно встановити закономірності поглинальної здатності матеріалу композитів.

При попаданні лазерного променя на поверхню матеріалу ефективність корисного використання його енергії залежить від співвідношення відбитого і поглиненого випромінювання. Відбита частина, як правило, безповоротно втрачається, друга – проникає на невелику глибину матеріалу і при поглинанні переходить у тепло. Взаємозв'язок цих часток визначається співвідношенням  $R = I - A$ , де  $R$  і  $A$  - відповідно коефіцієнт відбиття і поглинальна здатність матеріалу.

Для виміру енергії лазерного випромінювання, поглинутої матеріалом розроблено експериментальний пристрій, що включає в себе столик 4, конструкція якого забезпечує можливість повороту досліджуваного зразка 5 у межах від 0 до 15°, і приймач відбитого променя 1. Останній за допомогою схеми комутації 2 з'єднаний із приладом, що аналізує, 3. Як приймач відбитого сигналу використовується фотодіод, сигнал з якого через ланцюжок порівняння надходить на вхід осцилографа. Розгортка осцилографа засинхронізована із системою управління модулятором 6 лазерної установки. Для одержання прямого відбитого сигналу від поверхні опроміненого матеріалу, столик фіксується в положенні "0". При цьому вертикальна розгортка осцилографа настроєне так, що у випадку опромінення дзеркала з 100%-й відбивною здатністю при енергії лазерного випромінювання  $E_n = 10 \text{ Дж}$  на екрані осцилографа одержуємо сигнал з амплітудою 10 В.

При цьому поглинальна здатність поверхні матеріалу оцінюється як,

$$A = \left( \frac{1 - E_{\text{відб}}}{E_n} \right) \cdot 100\%$$

де  $E_{\text{відб}}$  - енергія відбитого випромінювання на екрані осцилографа, Дж;  $E_n$  - енергія лазерного випромінювання, яке спрямовується на поверхню зразка, Дж.

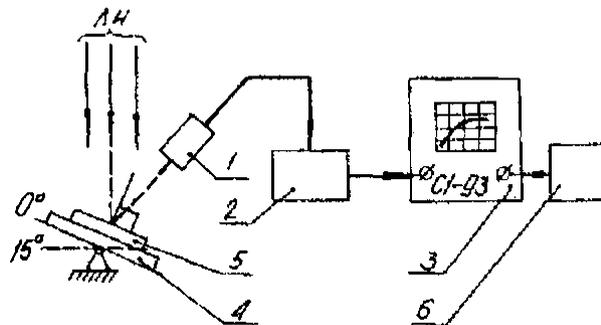


Рис. 1. Експериментальний пристрій для вимірювання енергії лазерного випромінювання поглинутої матеріалом

На рис. 2 наведені залежності поглинальної здатності суцільних, а на рис.3 - порошкових матеріалів при дії лазерного випромінювання з довжиною хвилі 1,06 мкм в залежності від їх температури.

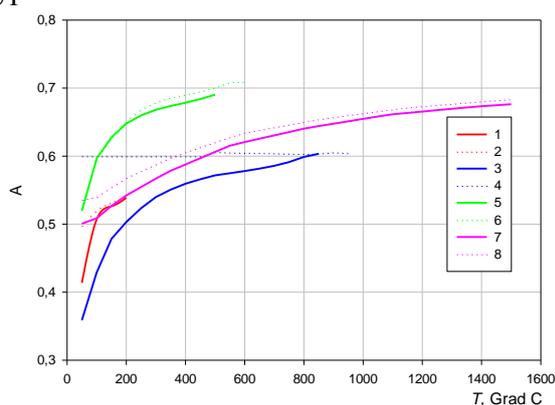


Рис. 2. Залежність поглинальної здатності (A) різних суцільних матеріалів при дії лазерного випромінювання з довжиною хвилі 1,06 мкм в залежності від їх температури : 1 – мідь, перший імпульс; 2 – мідь, другий імпульс; 3 – цирконій, перший імпульс; 4 – цирконій, другий імпульс; 5 – сталь 65 Г, перший імпульс; 6 – сталь 65 Г, другий імпульс; 7 – КНБ марки КВ 250/200, перший імпульс; 8 – КНБ марки КВ 250/200, другий імпульс.

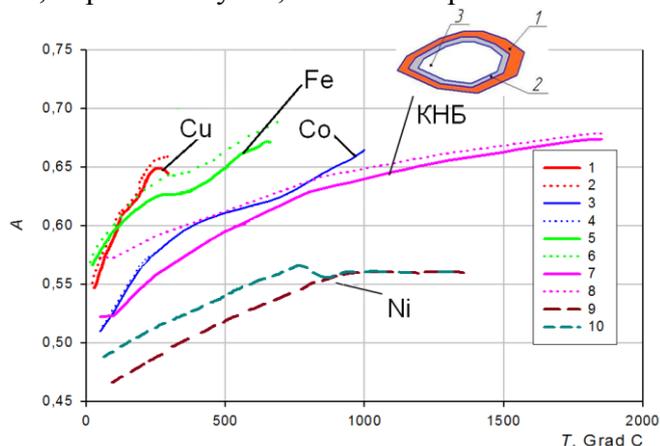


Рис. 3. Залежність поглинальної здатності (A) різних порошкових матеріалів від їх температури: 1 – мідь, перший імпульс; 2 – мідь, другий імпульс; 3 – цирконій, перший імпульс; 4 – цирконій, другий імпульс; 5 – залізо, перший імпульс; 6 – залізо, другий імпульс; 7- КНБ марки КВ 250/200, перший імпульс; 8 – КНБ, другий імпульс; 9 – нікель, другий імпульс; 10 – кобальт, другий імпульс

Проведений енергетичний аналіз процесу лазерного спікання показав, що певна частка енергії лазерного випромінювання (14%, при товщині спеченого шару  $>0,4$  мм і 60 % при малій товщині  $< 0,3$  мм) витрачається на процес нагрівання і оплавлення матеріалу основи, (60 – 70%) енергії витрачається на нагрівання і оплавлення порошкового матеріалу (в залежності від його витрати), 15 – 20 % енергії витрачається непродуктивно в результаті відбивання і незрівнянно мало на процеси структурно-фазових перетворень (6 – 10 %), радіаційне випромінювання (1 – 2%) і конвективну взаємодію з навколишнім середовищем (3 – 5%). Зі збільшенням продуктивності спікання головним чином зростають витрати енергії на нагрівання порошку.

Для підвищення ефективності використання кубічного нітриду бору при лазерному формуванні абразивних інструментів запропоновано спосіб захисту монокристалів від прямого термічного впливу лазерного випромінювання шляхом попереднього нанесення на їх поверхні спеціального металевого покриття, яке має підвищений коефіцієнт його відбиття.

Металографічні дослідження показали, що після лазерного спікання зв'язка композиту зі сплавів, що досліджувалися, має високодисперсну структуру. Відмічається значне подрібнення надлишкових кристалів (наприклад ХТН) зміцнюючих фаз ( $TiB_2$ ,  $CrB_2$ ) і евтектики. В оплавлених шарах спостерігаються ділянки підвищеного травлення, подібні мартенситним голкам. Вони являють собою евтектичні локальні ділянки. Мікротвердість структури по глибині наплавленого шару змінюється плавно, залежить від режимів обробки й становить 4500 – 7500 МПа. Твердість зв'язок спечених шарів підвищується зі збільшенням ступеня дисперсності їх структурних складових, ростом частки більше твердої евтектики й твердості матриці.

Для зв'язок з ПС12НВКС1 характерне також різноманіття структур, які відрізняються ступенем дисперсності і твердістю в залежності від режимів опромінення, яка змінюється в межах 6000 – 10000 МПа.

Триботехнічні характеристики зв'язок композитів, отриманих лазерним спіканням вивчались в умовах сухого тертя. Найбільшу зносостійкість виявило покриття ХТН, що має меншу твердість із порівнюваних зв'язок. Воно краще працює як при малих, так і великих питомих навантаженнях.

УДК 666.762.852.11.94

В.В. ПРИМАЧЕНКО, д.т.н., В.В. МАРТЫНЕНКО, к.т.н., Л.А. БАБКИНА,  
к.т.н., Л.К. САВИНА, к.т.н.

ПАО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ  
ИМЕНИ А.С. БЕРЕЖНОГО», Украина, г. Харьков

#### ОПЫТ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ОГНЕУПОРОВ, РАЗРАБОТАННЫХ В ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А.С. БЕРЕЖНОГО» ДЛЯ ПРЕДПРИЯТИЙ УКРАИНЫ

В ПАО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А.С. БЕРЕЖНОГО» разработаны технологии и освоено производство композиционных реакционноспеченных в среде газообразного азота огнеупоров на основе карбида кремния и корунда на связках из нитрида кремния, оксинитрида кремния и сиалона, а также карбидкремниевых изделий на глиноземсодержащей связке и муллитокорундовых изделий с добавкой карбида кремния, получаемых спеканием в воздушной среде. Изготавливаемые институтом изделия различной конфигурации по показателям свойств находятся на уровне лучших мировых аналогов. Разработанные композиционные огнеупорные изделия применяются в машиностроении, металлургии, химической, стекольной и других отраслях промышленности.

*Ключевые слова:* композиционные огнеупоры, карбид кремния, корунд, муллит, связка, нитрид кремния, оксинитрид кремния, сиалон, реакционное спекание

При комплексном воздействии высоких температур, химически агрессивных сред, эрозии твердыми частицами т.е. в особосложных условиях, известные оксидные огнеупорные материалы (шамотные, муллитокорундовые и др.) во многих случаях не могут обеспечить высокую стойкость футеровок тепловых агрегатов, поэтому разработка и внедрение новых высокоэффективных материалов, надежно работающих в экстремальных условиях, являются актуальными.

ПАО «УКРАИНСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ОГНЕУПОРОВ ИМЕНИ А.С. БЕРЕЖНОГО» является разработчиком технологий и изготовителем композиционных реакционноспеченных обожженных в среде газообразного азота огнеупоров на основе карбида кремния и корунда на связках из нитрида кремния, оксинитрида кремния и сиалона, а также карбидкремниевых изделий на

глиноземсодержащей связке и муллитокорундовых изделий с добавкой карбида кремния, получаемых спеканием в воздушной среде. В институте разработаны технологии и освоено производство композиционных огнеупоров различной конфигурации следующих составов:

- карбидкремниевые изделия на нитридкремниевой связке;
- карбидкремниевые изделия на оксинитридкремниевой связке;
- карбидкремниевые изделия на сиалонсодержащей связке;
- карбидкремниевые изделия на глиноземсодержащей связке;
- корундокарбидкремниевые изделия на сиалонсодержащей связке;
- корундовые изделия на сиалонсодержащей связке;
- муллитокорундовые изделия с добавкой карбида кремния.

Карбидкремниевые изделия на нитридкремниевой, оксинитридкремниевой и сиалонсодержащей связках, благодаря их повышенной устойчивости к воздействию щелочей, расплава шлака, абразивному износу, высокой теплопроводности и термостойкости используются в черной металлургии для футеровки фурменной зоны, заплечиков, распары, нижней и средней частей шахты доменной печи, в термических и нагревательных печах на предприятиях машиностроительной отрасли промышленности, для футеровки электролизеров по выплавке алюминия и для работы на контакте с расплавами других цветных металлов [1]. Разработанные и изготавливаемые институтом изделия характеризуются массовой долей SiC- более 70,0 %, азота — более 6 %, открытой пористостью — до 18,0%, кажущейся плотностью — более 2,56 г/см<sup>3</sup>, пределом прочности при сжатии — более 120 МПа, температурой начала размягчения под нагрузкой 0,2 МПа - более 1700 °С [2].

Широкое применение за рубежом и на предприятиях Украины нашли карбидкремниевые огнеупоры на глиноземсодержащей связке, которые характеризуются высокой теплопроводностью, термостойкостью и абразивоустойчивостью [1-4]. Карбидкремниевые изделия на глиноземсодержащей связке используются в качестве стационарного огнеприпаса в различных тепловых агрегатах металлургии (визирные стаканы, чехлы и т. д.), для футеровки купола шахты и колошника, системы отвода колошникового газа и пылеуловителей, в машиностроительной промышленности в печах для термической обработки металлоизделий в качестве футеровки боковых и сводовых элементов печей, так и в качестве направляющих блоков, плит подвижного состава, балок перекрытия. Эта продукция характеризуется массовой долей SiC — более 82,0%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 2,0-2,6 %, открытой пористостью — до 18,0%, кажущейся плотностью — 2,50-2,54 г/см<sup>3</sup>, пределом прочности при сжатии — более 70 МПа, температурой начала размягчения под нагрузкой 0,2 МПа - 1550 °С [5-6].

Корундовые композиции на сиалоновой связке имеют высокие механические показатели, высокую термостойкость, стойкость к окислению, расплаву металла, коррозии щелочами [7-8]. Корундовые и корундокарбидкремниевые огнеупоры на сиалонсодержащей связке, разработанные институтом, предназначены для футеровки элементов тепловых агрегатов в зоне контакта с расплавами металла, шлака и окислительной газовой среды в черной металлургии, например, в защитных внутренних стаканах горна, шлаковых поясах чугуновозных ковшей, в т.ч. миксерного типа, бойные плиты в днище сталеразливочных ковшей, перегородки в промковшах, вкладыши плит для бесстопорной разливки стали и др. Эти огнеупоры предназначены для применения при температурах до 1600°С на контакте с расплавами шлака и чугуна. Огнеупоры характеризуются массовой долей Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 60-80 %, азота — более 5,0 %, открытой пористостью ~ 16,0-18 %, пределом прочности при сжатии ~ 120-175 МПа, температурой начала размягчения под нагрузкой 0,2 МПа — 1700 °С, высокой стойкостью к расплавам чугуна и шлака [9-10].

Для футеровки передвижных чугуновозных миксерных ковшей (для шлакового пояса, стен и зоны падения струи металла, рабочего слоя сферического днища, цилиндра)

применяются муллитокорундовые изделия с добавкой карбида кремния. Разработанные институтом огнеупоры характеризуются массовой долей SiC- не менее 7,0%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — не менее 80 %, открытой пористостью — до 18,0%, пределом прочности при сжатии — более 80 МПа, температурой начала размягчения под нагрузкой 0,2 МПа — 1700 °С [11-13].

Изготавливаемая институтом продукция по показателям свойств соответствует уровню мировых аналогов.

#### Литература:

1. Гнесин Г.Г. Карбидкремниевые материалы / Г.Г. Гнесин. - М.: Металлургия, 1977. - 216 с.
2. Карбидкремниевые огнеупоры для футеровки доменных печей / Р.М. Федорук, Н.В. Питак, Л.М. Дегтярева, Л.К. Савина // Научные исследования по технологии и службе огнеупоров: сб. науч. тр. - Х.: Каравелла, 1997. - С. 37-42.
3. Кайнарский И.С. Карборундовые огнеупоры / И.С. Кайнарский, Э.В. Дегтярева. - М.: Metallurgizdat, 1963. - 252 с.
4. Карбидкремниевые изделия для обжига фарфора / Е.А. Герасимова, И.Я. Гузман, Г.Е. Карась, В.П. Крючкова // Огнеупоры. - 1988. - № 12. - С. 33-34.
5. Вибролитые карбидкремниевые огнеупоры на алюмосиликатной связке / Р.М. Федорук, В.В. Примаченко, Л.К. Савина [и др.] // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного». - Х.: Каравела, 2005. - № 105. - С. 52-58.
6. Федорук Р.М. Влияние глиноземистого компонента на свойства вибролитых карбидкремниевых огнеупоров на алюмосиликатной связке / Р.М. Федорук, В.В. Примаченко, Л.К. Савина [и др.] // Зб. Наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного». - Х.: Каравела, 2006. - № 106. - С. 23-29.
7. Разработка конструкции огнеупоров для горна и зоны заплечиков / Wiederg K., Bohm S., Redl R., Lucke D., Volmer R. / Тр. 45<sup>го</sup> Междунар. коллоквиума по огнеупорам. Ахен, 16-17 сентября 2002 г. // Stahl and Eisen - 2002. – Special. – P. 60-65.
8. Некоторые аспекты развития высокостойких огнеупоров для черной металлургии Китая. Some Aspects in the Development of High Performance Refractories for Iron and Steel Making in Cina / Z. Xiangchong, Ye. Fangbao // Shinagawa Tech. Report. – 2005. – Vol. 48. – P. 1-10. Англ. // Новые огнеупоры. – 2006. – №3. – С. 58-62.
9. Реакционноспеченый корундовый огнеупор с сиалонсодержащей связкой / Р.М. Федорук, Л.К. Савина, В.В. Примаченко [и др.] // Сб. науч. тр. ОАО «УкрНИИО имени А.С.Бережного». - Х.: Каравелла. – 2007. – № 107. – С. 27-33.
10. Влияние добавки карбида кремния на свойства и стойкость к расплаву чугуна и шлака корундовых огнеупоров на сиалонсодержащей связке / Р.М. Федорук, В.В. Примаченко, Л.К. Савина [и др.] // Сб. науч. тр. ОАО «УкрНИИО имени А.С. Бережного». - 2008. – № 108. – С. 42-48.
11. Стойкие огнеупоры для футеровок тепловых агрегатов производства чугуна / В.В. Примаченко, В.В. Мартыненко, Р.М. Федорук [и др.] // Сучасні проблеми металургії. Проблеми і перспективи одержання конкурентноздатної продукції в гірничо-металургійному комплексі України: матеріали науково-практичної конференції. – Том 3. – Дніпропетровськ: Системні технології. – 2001. – С. 463-470.
12. Новые огнеупоры для чугуновозных ковшей миксерного типа, разработанные в ОАО «УкрНИИО имени А.С. Бережного» / Р.М. Федорук, А.Г. Хоружий, Л.К. Савина [и др.] // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., Харьков, 23-24 апреля 2008 г. – Х.: Каравелла, 2008. – С. 23-25.
13. Влияние количества добавки регенерированного карбида кремния на свойства муллитокорундовых карбидкремнийсодержащих огнеупоров / В.В. Примаченко, Л.А. Бабкина, Л.К. Савина [и др.] // Зб. наук. праць ВАТ „УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного». – Х.: Каравела. - 2010. – № 110. – С. 137-142.

І. А. ІВАЩЕНКО, доц., І. В. ДАНИЛЮК, аспірант, І. Д. ОЛЕКСЕЮК, проф.  
Кафедра неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету  
ім. Лесі Українки, Україна, м. Луцьк

### ПРОЕКЦІЯ ПОВЕРХНІ ЛІКВІДУСУ КВАЗІПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$

Вперше побудована проекція поверхні ліквідусу системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  у повному концентраційному інтервалі. Встановлені області первинної кристалізації бінарних, тернарних напівпровідникових фаз, які існують в системах, що обмежують досліджувану. Визначені області твердих розчинів на основі цих сполук. Встановлений характер протікання неваріантних процесів у квазіпотрійній системі  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$ , координати неваріантних точок, зокрема потрійних евтектик.

*Ключові слова:* фазові рівноваги, неваріантні процеси, евтектичні точки, напівпровідникові халькогеніди

Одним з напрямків розвитку сучасного матеріалознавства є пошук матеріалів з новим комплексом властивостей. Серед різноманіття таких матеріалів є композиційні, які широко використовуються в багатьох галузях промисловості. Серед різних способів отримання композиційних матеріалів, синтез сплавів складу евтектичних точок є технологічно досить простим, забезпечує особливо високу адгезію між матрицею та наповнювачами, запобігає утворенню оксидних плівок на поверхнях та високий ступінь орієнтації кристалітів. З метою знаходження складів евтектичних точок нами досліджувалася система  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  методами рентгенофазового аналізу (РФА), мікроструктурного аналізу (МСА), вимірювання мікротвердості та диференційно-термічного аналізу (ДТА). За отриманими експериментальними та літературними даними [1-4] була побудована проекція поверхні ліквідусу досліджуваної системи (рис. 1). Встановлено, що квазібінарними є системи:  $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6 - \text{AgInSe}_2$ ,  $\text{AgGaSe}_2 - \text{AgInSe}_2$ ,  $\text{AgGaSe}_2 - \text{AgIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{AgIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8 - \gamma_1$ , де  $\gamma_1$  – окремий склад, фази змінного складу  $(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$ ,  $0.57 \leq x \leq 0.97$ , що утворюється в системі  $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$ . При даному складі фаза плавиться конгруентно, тому переріз  $\text{AgIn}_5\text{Se}_8 - \gamma_1$  є квазібінарною системою. У системі  $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$  крім того, утворюється ще одна фаза  $\gamma_2$  змінного складу  $(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$ ,  $0.32 \leq x \leq 0.42$ , що утворюється за перитектоїдною реакцією  $\gamma_1 + \delta \leftrightarrow \gamma_2$  при 1120К, де  $\delta$ -тверді розчини на основі кубічної модифікації  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . Квазібінарні системи (суцільні лінії на рис. 1) розбивають досліджувану квазіпотрійну систему на такі підсистеми:  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ag}_9\text{GaSe}_6 - \text{AgInSe}_2$ ,  $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6 - \text{AgGaSe}_2 - \text{AgInSe}_2$ ,  $\text{AgGaSe}_2 - \text{AgIn}_5\text{Se}_8 - \text{AgInSe}_2$ ,  $\text{AgGaSe}_2 - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{AgIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{AgIn}_5\text{Se}_8 - \gamma_1$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{AgIn}_5\text{Se}_8 - \gamma_1$ . Пунктирними лініями (рис. 1) показані політермічні перерізи, що досліджувалися для встановлення характеру протікання моноваріантних процесів та координат неваріантних точок.

Проекція поверхні ліквідусу складається з полів первинної кристалізації  $\alpha$ -твердих розчинів на основі  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\beta$ -твердих розчинів на основі  $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6$ ,  $\varepsilon$ -твердих розчинів на основі  $\text{AgGaSe}_2$ ,  $\varepsilon'$ -твердих розчинів на основі ВТМ- $\text{AgInSe}_2$ ,  $\delta$ -твердих розчинів на основі  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ,  $\xi$ -твердих розчинів на основі ВТМ- $\text{AgIn}_5\text{Se}_8$ ,  $\eta$ -твердих розчинів на основі ВТМ- $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\chi$ -твердих розчинів на основі  $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$  та  $\gamma_1$ -фази.

Ці області первинної кристалізації розділені моноваріантними кривими та неваріантними точками подвійних та потрійних неваріантних процесів, які наведені в табл. 1.

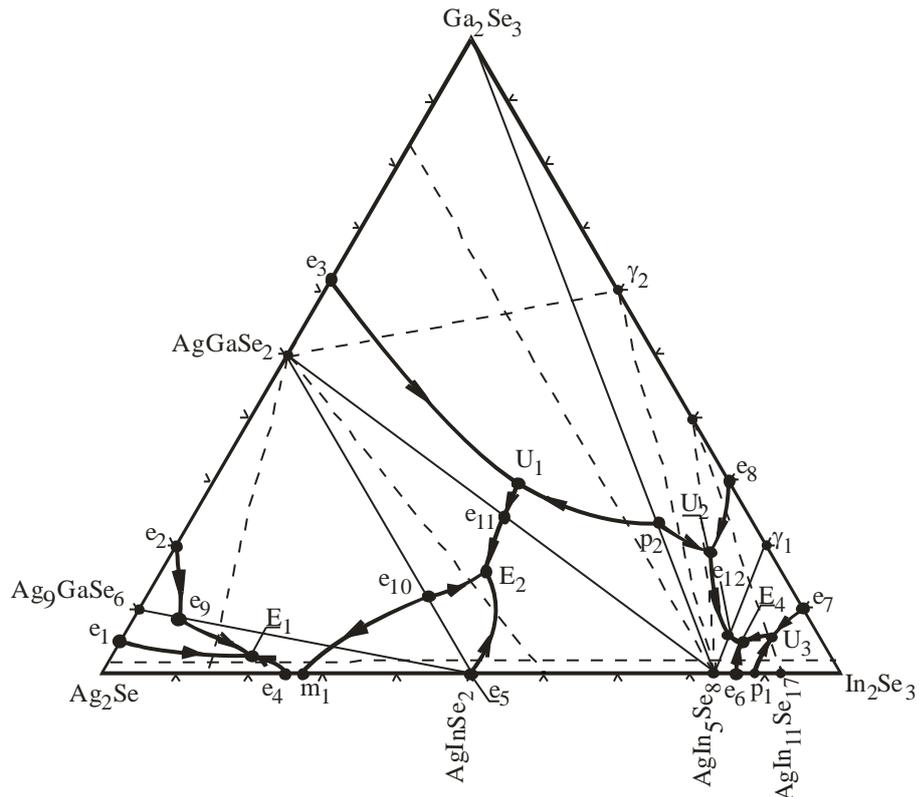


Рис. 1 Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$

Таблиця 1. Характер, температури протікання нонваріантних процесів та координати нонваріантних точок квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$

Нонваріантна точка	Реакція	Т, К	Склад, мол. %		
			$\text{Ag}_2\text{Se}$	$\text{Ga}_2\text{Se}_3$	$\text{In}_2\text{Se}_3$
e <sub>1</sub>	$L \leftrightarrow \alpha + \beta$	1024	95	5	---
e <sub>2</sub>	$L \leftrightarrow \beta + \varepsilon$	1001	80	20	---
e <sub>3</sub>	$L \leftrightarrow \varepsilon + \delta$	1105	38	62	---
e <sub>4</sub>	$L \leftrightarrow \alpha + \varepsilon$	930	75	---	25
e <sub>5</sub>	$L \leftrightarrow \varepsilon' + \xi$	1060	50	---	50
e <sub>6</sub>	$L \leftrightarrow \xi + \chi$	1063	14	---	86
e <sub>7</sub>	$L \leftrightarrow \eta + \gamma_1$	1133	---	10	90
e <sub>8</sub>	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \delta$	1150	---	70	30
e <sub>9</sub>	$L \leftrightarrow \beta + \varepsilon$	960	85	9	6
e <sub>10</sub>	$L \leftrightarrow \varepsilon + \varepsilon'$	1030	50	11	39
e <sub>11</sub>	$L \leftrightarrow \varepsilon + \xi$	998	33	24	43
e <sub>12</sub>	$L \leftrightarrow \xi + \gamma_1$	1053	12	6	82

Нонваріантна точка	Реакція	Т, К	Склад, мол. %		
			Ag <sub>2</sub> Se	Ca <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
m <sub>1</sub>	$\varepsilon' \leftrightarrow L + \varepsilon$	945	73	---	27
p <sub>1</sub>	$L + \eta \leftrightarrow \chi$	1077	12	---	88
p <sub>2</sub>	$L + \delta \leftrightarrow \xi$	1115	11	36	53
E <sub>1</sub>	$L \leftrightarrow \alpha + \beta + \varepsilon$	913	79	2	19
E <sub>2</sub>	$L \leftrightarrow \xi + \varepsilon + \varepsilon'$	983	40	15	45
U <sub>1</sub>	$L + \delta \leftrightarrow \varepsilon + \xi$	1018	29	30	41
U <sub>2</sub>	$L + \delta \leftrightarrow \xi + \gamma_1$	1058	8	19	73
U <sub>3</sub>	$L + \eta \leftrightarrow \chi + \gamma_1$	1060	8	6	86

## Література:

1. Криховець О.В. Фазові рівноваги і кристалохімічні характеристики твердих розчинів та проміжних фаз у системах Ag<sub>2</sub>Se–B<sup>III</sup><sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–C<sup>IV</sup>Se<sub>2</sub> (B<sup>III</sup> – Ga, In; C<sup>IV</sup> – Ge, Sn) : Дис. канд. хім. наук: 02.00.01 / О. В. Криховець – Луцьк: Вежа, 2000. – С. 52-54.
2. Палатник Л. С. Исследование сплавов (AgInSe<sub>2</sub>)<sub>3(1-x)</sub>–(In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>2x</sub> / Л. С. Палатник, Е. И. Рогачева // Кристаллография, 1966. – Т. 11, № 2. – С. 191-195.
3. Получения, область гомогенности и некоторые свойства AgInSe<sub>2</sub> / М. Ю. Риган, В. И.Ткаченко, Н. П. Стасюк, Л. Т. Новикова // Высокочистые вещества, 1991. – № 4. – С.172-176.
4. Уточнення взаємодії компонентів в системі Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> – In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> / І. Д. Олексеюк, І. А. Іващенко, Л. Д. Гулай, І. В. Данилюк // Науковий вісник ВНУ, хімічні науки, 2010. – № 16. – С.42-50.

УДК 666.973.6

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

## НЕОРГАНІЧНІ В'ЯЖУЧІ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ ТЕПЛОВИХ ЕЛЕКТРОСТАНЦІЙ

Представлені результати досліджень з розробки неорганічних в'язучих на основі багатотоннажних відходів – золошлаків ТЕС та представлені результати їх основних фізико-механічних характеристик.

Зниження енергоємності та матеріалоємності національного продукту є першочерговою задачею розвитку промислового комплексу України. У галузі будівельного виробництва ця задача може бути вирішена шляхом зменшення витрат основного мінерального в'язучого – портландцементу, загальна енергоємність якого дорівнює 7500 МДж на тонну, та за рахунок залучення у промисловість будівельних матеріалів багатотоннажних промислових відходів. Одним з основних напрямів скорочення енергоємності будівельного виробництва, який відповідає існуючим світовим тенденціям, є зменшення кількості клінкерної складової у складі будівельних виробів,

шляхом введення до складу цементів загальнобудівельного призначення активних мінеральних компонентів, які у більшості випадків представлені багатотоннажними відходами інших виробництв, що знайшло відображення у діючих в Україні нормативних документах.

В той же час, існує група промислових відходів, застосування яких до цього часу не передбачено до використання в будівельній галузі. Зумовлено це тим, що до тепер не відпрацьовані можливі технічні рішення, які дозволили б їх ефективно використання у якості неорганічних в'язучих для виробництва будівельних виробів та конструкцій. До цієї групи, в першу чергу, необхідно віднести золошлакові відходи теплових електростанцій, які представляють собою тверді продукти згоряння твердого палива та термічної обробки його мінеральної складової. Фазовий склад більшості золошлаків представлений великою кількістю скла (60–90 мас. %), що є наслідком високотемпературної обробки цього продукту.

Питома вага теплових електростанцій у загальній структурі виробництва електричної енергії України складає більше 40%. Відсутність технологій переробки вказаного промислового відходу обумовлює значні розміри золошлакових відвалів, площа яких постійно збільшується. Так, за даними Міністерства екології та природних ресурсів України, об'єми утворення золошлакових відходів ТЕС щорічно складають понад 8,8 млн. тонн, а загальна кількість таких відходів, що зберігається у золошлакових відвалах ТЕС складає понад 390 млн. тонн. Рівень утилізації цих відходів в Україні не перевищує 16%. Для порівняння, цей показник у таких країнах як Франція та Німеччина складає – 70%, а у Фінляндії – біля 90%. Використання відходів, що утворюються при спалюванні твердого палива стає питанням не тільки економії матеріальних ресурсів, а і проблемою охорони навколишнього природного середовища від забруднення. Тому розробка технології використання золошлакових відходів ТЕС в якості неорганічного в'язучого, дозволить значно скоротити енергоємність будівельного виробництва та буде сприяти зменшенню забруднення навколишнього середовища.

За своїм хімічним, гранулометричним та мінералогічним складом золошлакові відходи ТЕС ідентичні природним мінеральним сировинним продуктам і, при наявності відповідних технологій, можуть бути ефективно використані у виробництві широкої номенклатури будівельних виробів.

Продукти, що утворюються при термічній обробці мінеральної складової твердого палива представлені кристалічними та аморфними новоутвореннями. Останні, є найбільш активною, з хімічної точки зору, складовою золошлаків, і які за певних умов здатні до участі в процесі структуроутворення в в'язучих системах.

Аморфні новоутворення, що входять до складу золошлаків, можуть бути поєднані у наступні групи:

- не повністю дегідратовані та частково аморфізовані глинисті сполуки з залишками окремих елементів кристалічних ґраток, що здатні до регідратації;
- аморфізована та слабо спечена речовина, яка характеризується розвиненою поверхнею і складається з суміші аморфного кремнезему та глинозему;
- спечена та частково осклована речовина алюмосилікатного складу.

Процеси структуроутворення вказаних груп речовин при синтезі в'язучих властивостей обумовлюється їх здатністю взаємодії з гідроксидом кальцію з утворенням відповідних гідросилікатів та гідроалюмосилікатів, що в першу чергу визначатимуться їх розчинністю. Дослідженнями встановлено, що розчинність продуктів термічної обробки глинистих мінералів підвищується із збільшенням температури, зростанням значення рН та видом активних добавок, які можуть виконувати роль каталізатора деструкції вихідних структур золошлаків. Дія добавок активаторів призводить до руйнування ковалентних зв'язків Si–O–Si, Al–O–Al, Si–O–Al аморфізованих компонентів золошлаків та переходу продуктів цієї деструкції у колоїдну фазу, з послідуною їх участю в синтезі відповідних гідросилікатів та гідроалюмінатів.

Визначення оптимальних значень вказаних технологічних параметрів, які визначають процес твердіння розроблених в'язучих, в залежності від хімічного та мінералогічного складу золошлаків, дозволяють отримати в'язучі системи та вироби на їх основі із відповідними фізико-механічними характеристиками.

В таблиці наведені результати випробування неорганічного в'язучого, яке було отримано на основі золошлакових відходів Трипільської ТЕС.

Таблиця. Результати випробування неорганічного в'язучого на основі золошлакових відходів Трипільської ТЕС

Характеристика	Од. виміру	Значення
Міцність при стиску у віці 28 діб	МПа	22,4
Міцність при стиску у віці 90 діб	МПа	25,6
Середня густина у сухому стані	кг/м <sup>3</sup>	1450
Коефіцієнт водостійкості	%	98

Наведені результати досліджень вказують на те, що на основі золошлакових відходів ТЕС можливо отримувати гідравлічні неорганічні в'язучі, які характеризуються відносно високим показником міцності при стиску та мають високі показники по водостійкості.

УДК 666.714

П.Г. ВАРШАВЕЦ<sup>1</sup>, генеральный директор, Н.Ф. ЛЕВАНДОВСКАЯ<sup>1</sup>, к.т.н.,  
И.В. ОГОРОДНИК<sup>2</sup>, к.т.н., генеральный директор

<sup>1</sup> ТОВ «Фасад», г. Киев

<sup>2</sup> ТОВ «Порцекс», г. Киев

## ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КИРПИЧА

Показана возможность повышения эксплуатационных свойств керамического кирпича – предотвращения высолов на поверхности и «дутика» путем пропитки разработанными гидрофобизирующими растворами.

Развитие рыночной экономики в Украине поставило перед национальными производителями задачи повышения конкурентоспособности выпускаемой продукции на внутреннем и мировом рынках. В значительной степени это относится к промышленности строительных материалов, в том числе производства керамического кирпича различных типов [1-3].

### **Особенности состава сырья и эксплуатационные свойства изделий**

Сырьевая база производства керамических стеновых материалов, в основном, связана с использованием местного низкосортного глинистого сырья. Такие полиминеральные глины характеризуются наличием минералов группы монтмориллонита, свободного кварца, карбонатов кальция и магния. Вредной примесью в глинах являются также растворимые соли – сульфаты и хлориды щелочных и щелочноземельных металлов.

Содержание CaCO<sub>3</sub> в кирпичной глине может достигать 25 мас.%, при этом для использования глины в производстве требуется равномерность распределения карбоната в тонкодисперсном состоянии. В случае крупных включений, после обжига глины и разложения карбонатов оставшиеся оксиды кальция и магния поглощают влагу из

воздуха, образуя гидроксиды, увеличиваются в объеме и таким образом становятся фактором разрушения изделия, что характеризуется термином «дутик».

Для ослабления негативного действия карбонатных включений глину измельчают до крупности зерен не более 0,5 мм - известь в дисперсном состоянии при обжиге образует соединения с продуктами разрушения глинистых минералов, после чего теряет способность гидратироваться.

Образованию высолов на поверхности изделий способствуют:

- высокое содержание растворимых веществ в кладочных материалах (цементе, заполнителе, воде затворения, добавках-ускорителях твердения и противоморозных добавках, кирпиче);
- повышенная влажность материала, в том числе вследствие атмосферных осадков;
- испарение влаги из материала на поверхности конструкций вследствие температурно-влажностных факторов;
- пониженная температура воздуха.

Для нейтрализации высолов при производстве лицевого керамического кирпича наиболее эффективным является введение в керамическую массу соединений бария. Суть этого метода заключается в связывании растворимых сернокислых солей щелочных и щелочноземельных металлов, содержащихся в глине, в нерастворимую соль сернокислого бария, что устраняет диффузию водного раствора солей к поверхности сырца в процессе сушки и, как следствие, предотвращает появление высолов и пятен на лицевой поверхности обожженного кирпича.

Одним из способов борьбы с высолом на керамических стеновых изделиях является нанесение на лицевую поверхность свежесформованного сырца, различных пленок – гидрофобизаторов и других защитных покрытий. Однако он может быть применен для малозасоленных глин, содержащих не более 0,1 %  $SO_3$ , поскольку в противном случае соли, остающиеся во внутренних слоях изделий после сушки и обжига, при эксплуатации кладки будут мигрировать на поверхность изделий и портить внешний вид стены.

Высолы на кирпичной кладке могут образовываться как за счет щелочей цемента, добавок, так и солей, имеющих в кирпиче.

#### **Способы повышения эксплуатационной надежности кирпича**

ТОВ «Фасад» разработана технология нейтрализации водорастворимых солей и карбонатов лицевого кирпича в стене и отдельных изделиях путем использования гидрофобизирующих растворов [4]. Гидрофобизирующие жидкости: «Фасад-1», «Фасад-2», «Фасад-3», «Фасад-4» не имеют аналогов в Украине и могут быть использованы как эффективное средство борьбы с высолом и дутиком на различных технологических переделах.

Так состав «Фасад-2» является высококонцентрированным жидким очистителем фасадов на основе органических кислот. Данный очиститель применяется для растворения высолов на керамических и других строительных материалах.

В зависимости от степени загрязнения очиститель «Фасад-2» можно использовать, как в концентрированном виде, так и в виде водного раствора с концентрацией 25-50%. В конце процесса очистки остатки растворенных веществ необходимо смыть водой с поверхности обрабатываемого материала.

После очистки поверхности от солей производится гидрофобизацию пропиткой составом «Фасад-1».

Пропитки «Фасад-1» и «Фасад-3» изготовлены на основе ультратонких водных акриловых дисперсии, бактерицида и других добавок, применяются для наружных и внутренних работ, ограничивают капиллярную диффузию соли. На поверхности и внутри строительного материала создается паропроницаемая пленка, препятствующая выходу солей на поверхность и проникновению влаги во внутрь изделия.

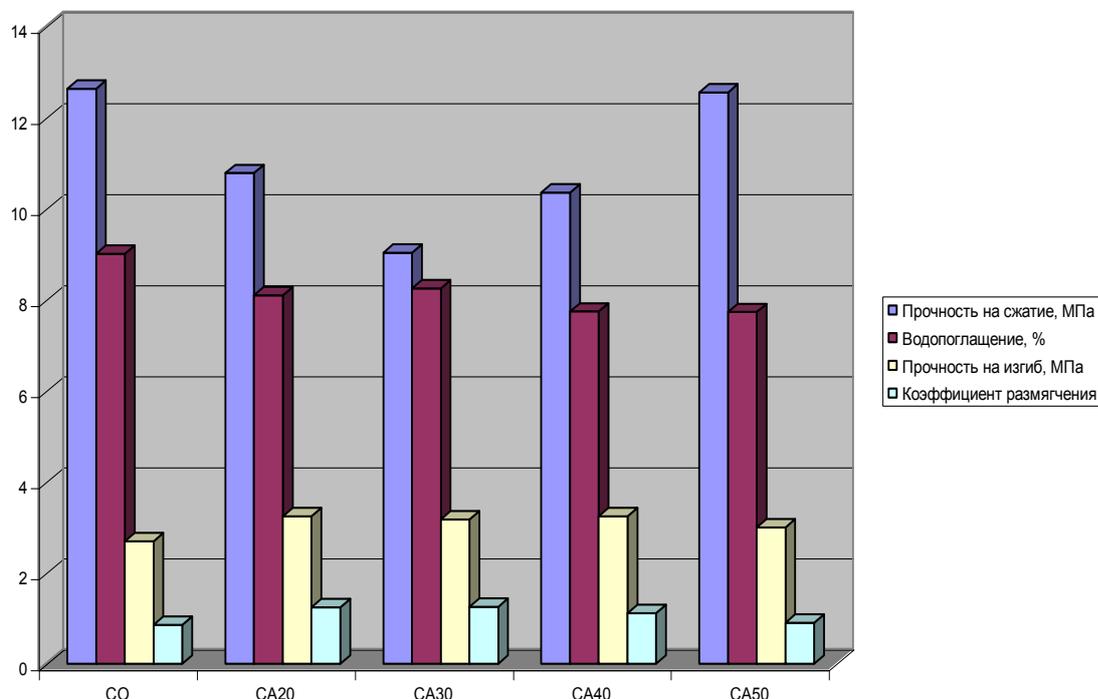
Значительный интерес представляет гидрофобизирующая пропитка «Фасад-4», изготовленная на основе метилсиликоната калия и других спецдобавок с водным растворением. Препарат рекомендуется использовать в производственных условиях путем погружения теплого кирпича (палета) в ванну, заполненную раствором.

При использовании пропитки «Фасад-4» достигается комплексный эффект нейтрализации действия карбонатных включений, уменьшения высолообразования, остановки капиллярной диффузии. Кроме того, наблюдается повышение эксплуатационных свойств керамических изделий: снижение водопоглощения, рост прочности и морозостойкости.

Для определения оптимальных параметров и оптимизации влияния пропиток «Фасад-1» и «Фасад-4» на физико-технические свойства изучаемого керамического кирпича использовали метод математического моделирования.

Установлено, что оптимальное количество фактора «Фасад-1» соответствует 50% (рис. 1).

Рис.1 Зависимость физико-технических свойств керамического кирпича ЗАО"СБК" от концентрации акриловой дисперсии.



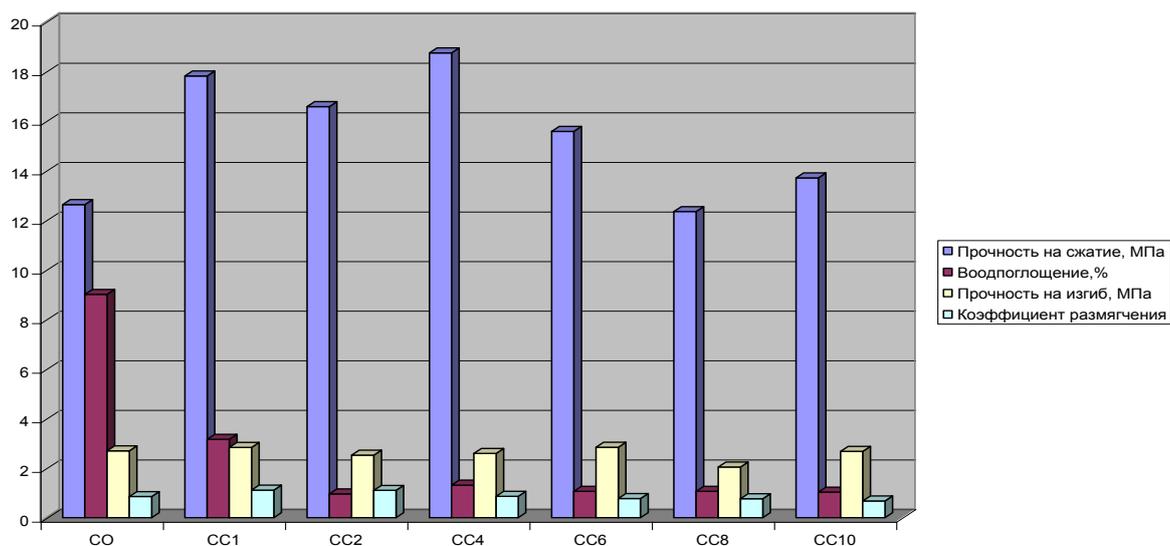
При этом образцы кирпича характеризуются показателями:

- водопоглощение - 7,7 мас.%;
- прочность на сжатие - 12,6 МПа;
- прочность на изгиб - 3,0 МПа
- коэффициент размягчения - 0,9.

Оптимальное количество фактора «Фасад-4» соответствует 2,9% (рис. 2). При этом образцы кирпича характеризуются показателями:

- водопоглощение - 10 мас.%
- прочность на сжатие - 10,0 МПа
- коэффициент размягчения – 1,02.

Рис.2 Зависимость физико-технических свойств керамического кирпича ЗАО "СБК" от концентрации метилсиликоната калия



Одним из основных эксплуатационных свойств керамического кирпича является морозостойкость. Рост морозостойкости при использовании гидрофобизатора «Фасад -4» связан с уменьшением пористости и водопоглощения кирпича.

Между физико-механическими свойствами керамических материалов и их структурно-фазовыми характеристиками существует определенная взаимосвязь и взаимозависимость. Так, на основании проведенного изучения микроструктуры и минералогического состава образцов "СБК" можно сделать вывод, что пропитка кирпичей метилсиликонатом калия (Фасад-4) приводит к некоторому уплотнению их структуры, уменьшению пористости и адгезионному упрочнению.

### Выводы

Комплексное использование разработанных гидрофобизирующих составов позволяет нейтрализовать негативное действие водорастворимых солей и «дутика» на различных технологических переделах.

При повышенном содержании водорастворимых солей в сырье и появлении на кирпиче значительного количества высолов эффективным средством очистки фасадов является состав «Фасад-2».

Гидрофобизация стены составами Фасад-1, Фасад-3 или Фасад-4 позволяет блокировать выход солей на кирпичную кладку из цементного раствора.

### Литература:

1. Кобяко І.П., Черняк Л.П., Сай В.І., Свідерський В.А. Розвиток виробництва будівельної кераміки в Україні. // Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка. - К.: Знання. – 2006. - вип. 22. - С. 35 – 39.
2. Огородник І.В. Тенденції розвитку виробництва керамічної цегли на Україні // Строительные материалы и изделия – 2001. – № 1. – с. 2 – 3.
3. Черняк Л.П., Черняк В.Л. Розвиток виробництва та ринку будівельної кераміки в Україні. // Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка. -К.: Знання. – 2008. - вип. 3 (30). - С. 85 – 89.
4. Гидрофобизация / Пашенко А.А., Воронков М.Г, Михайленко Л.А., Круглицкая В.Я., Лаская Е.А. – К.: Наукова думка, 1973. – 239 с.

Н.О. ТКАЧ, О.В. СОЛОДКА  
Національний технічний університет України «КПІ», м. Київ

### ДОСЛІДЖЕННЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧНОГО СКЛАДУ ВІТЧИЗНЯНИХ КАРБОНАТНИХ НАПОВНЮВАЧІВ

Обов'язковою умовою для отримання якісних пігментованих лакофарбових матеріалів є рівномірний розподіл часток твердої фази у дисперсійному середовищі. Необхідні експлуатаційні якості покриттів, що сформовані з пігментованих лакофарбових матеріалів, досягаються за умови певного ступеню дисперсності часток пігменту та наповнювача. Метою даної роботи є дослідження гранулометричного складу вітчизняних карбонатних наповнювачів.

В якості об'єктів дослідження використовувалися карбонатні наповнювачі вітчизняних родовищ позначені як ХО (зразок хімічно осадженої крейди), ММС-2 В, ММС-2 С та ММС-2 НС, де ММС-2 – марка крейди, а літери В, С та НС вказують на родовище крейди.

У якості методу дослідження використовувався седиментаційний аналіз. Розподілення часток за розмірами графічно зображують у вигляді інтегральних та диференціальних кривих розподілення. [1]

Диференційні криві розподілу частинок досліджуваних наповнювачів за фракціями зображено на рис. 1.  $S$  означає розмір частинок в мкм,  $W$  – вміст фракції в масових %.

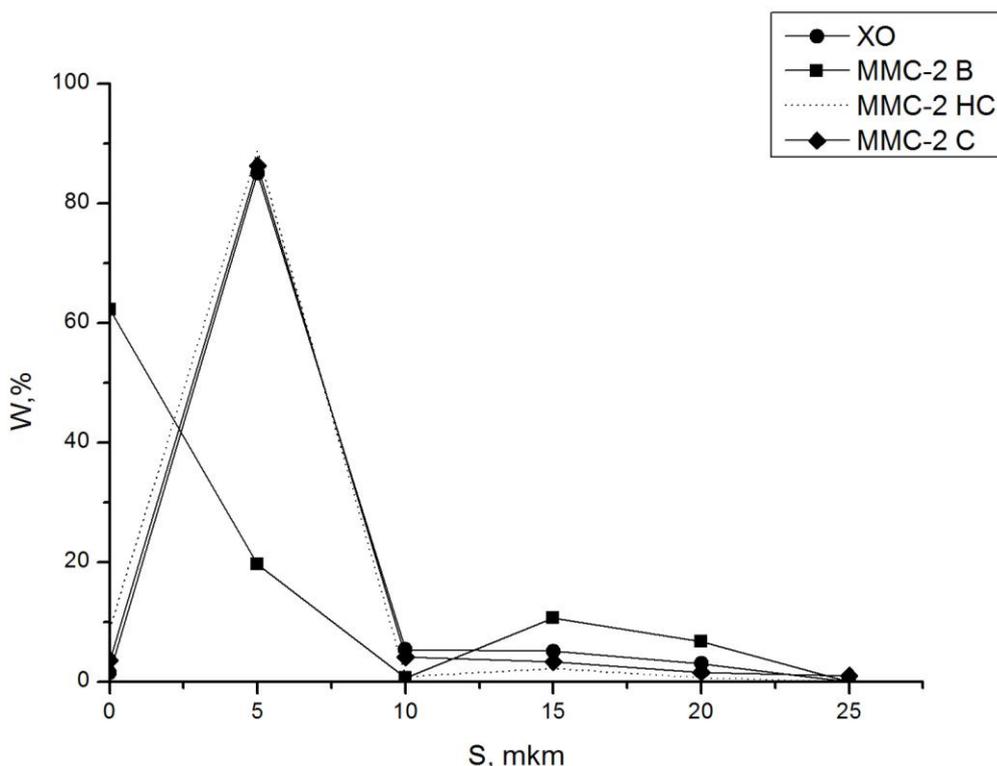


Рис. 1. Диференційні криві гранулометричного розподілу частинок карбонатних наповнювачів

Інтегральна крива показує сумарний ваговий вміст часток різного розміру в дисперсії. Інтегральні криві гранулометричного розподілу частинок зображено на рис. 2.

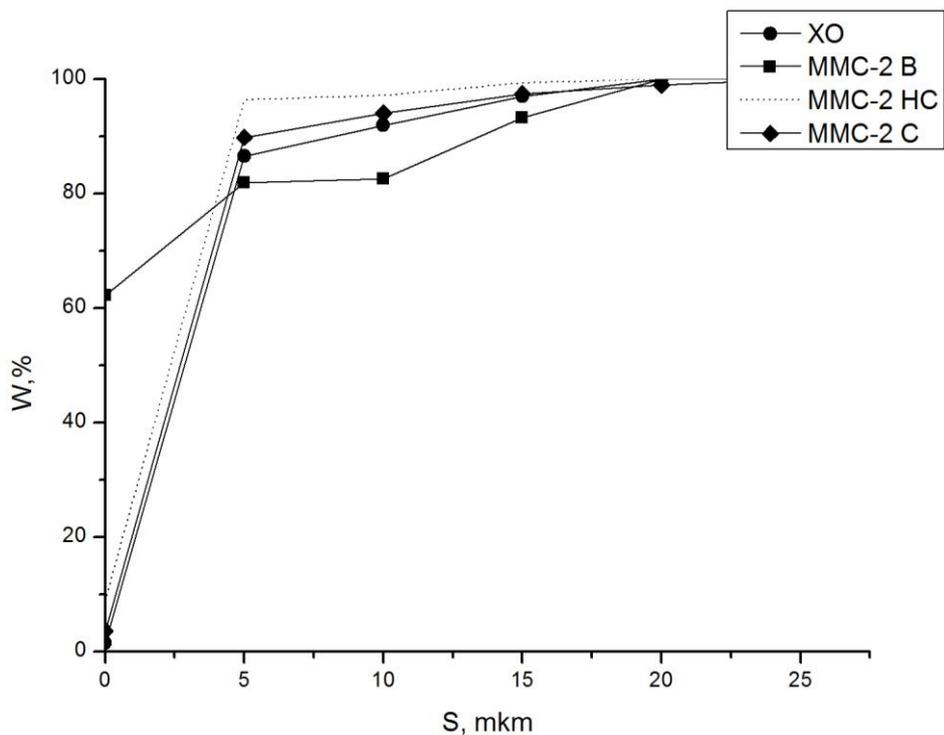


Рис. 2. Інтегральні криві гранулометричного розподілу частинок карбонатних наповнювачів

Із наведених на рис.1 диференційних кривих видно, що наповнювачі MMC-2 С, MMC-2 HC та осаджена крейда мають дуже схожий розподіл частинок, із максимальним вмістом фракції 5 мкм. Наведені на рис. 2 криві дозволяють оцінити полідисперсність наповнювачів. Найбільш полідисперсним серед досліджених зразків є MMC-2 В, що має вміст основної фракції до 60%. Зразки MMC-2 С, MMC-2 HC та XO мають дуже низький ступінь полідисперсності, із вмістом основної фракції, що перевищує 80%. Низька ступінь полідисперсності даних наповнювачів дозволяє використовувати їх у композиціях, що потребують тонкого регулювання гранулометричного складу, та робить властивості покриттів, виготовлених на основі цих наповнювачів більш прогнозованими. Зразок MMC-2 В є найбільш полідисперсним серед наведених наповнювачів, а разом із тим і найбільш дрібнодисперсним. Розмір частинок основної фракції даного наповнювача є меншим за 5 мкм. Відомо, що із зростанням дисперсності пігментів зростають їх експлуатаційні якості, такі як покривна здатність, інтенсивність та чистота кольору, підвищуються блиск, захисні властивості та довговічність покриттів.[2]

Із наведених даних можна зробити висновок, що серед наведених зразків наповнювачів, гранулометричний розподіл частинок є досить прогнозованим, що створює передумови для використання наведених наповнювачів в системах, що вимагають регулювання гранулометричних властивостей наповнювачів. Зразок MMC-2 В має більшу полідисперсність, однак менший розмір частинок цього наповнювача дозволяє зробити припущення про більшу адсорбційну активність даного матеріалу, та більш щільну упаковку частинок цього наповнювача в покритті.

#### Література:

1. Наумов В. Н., Королев Д. В. Седиментационный анализ суспензий: Методические указания к лабораторной работе. - СПб.: ГОУ ВПО СПбГТИ(ТУ), 2005. - 30 с.
2. Ермилов П.И. Диспергирование пигментов – М.: Химия, 1971. – 300 с.

А. ЙЕКАНІ, О.О. СІКОРСЬКИЙ, І.В. ЗЕМЛЯНОЙ, О.В. МИРОНЮК,  
В.А. СВІДЕРСЬКИЙ

Національний технічний університет України «КПІ», м. Київ

### РЕОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КАОЛІНІВ

Дана робота присвячена оцінці впливу фізико-хімічних властивостей каолінів на реологічні характеристики їх водних дисперсій в присутності плівкоутворюючих латексів.

Реологічні характеристики лакофарбових матеріалів визначають такі їх технологічні характеристики як рівномірне розтікання на підкладці та в'язкість під час нанесення різними способами. В свою чергу, на реологічні характеристики впливають природа та співвідношення компонентів в рецептурі фарби. В даній роботі в якості наповнювачів використовуються каоліни, які відомі своєю здатністю утворювати у водних дисперсіях міцні коагуляційні структури [1] просянівського КС-1 та П-2, глуховецького КС-1 та білобалківського КНВ-1.

Властивості поверхні досліджуваних каолінів мають суттєві відмінності (табл. 1). Просянівський каолін марки КС-1 в даному ряді являється найбільш активним по відношенню до води та володіє найбільш розвиненою питомою поверхнею і, після глуховецького КС-1, найменшим розміром часток. Білобалківський КНВ-1 та просянівський П-2 каоліни в свою чергу мають найменші значення питомої поверхні та найбільший розмір часток. Найбільш спорідненим до рідкої води виявляється просянівський каолін, а найменш спорідненим – білобалківський.

Таблиця 1 Властивості каолінів

Каолін	Питома поверхня м <sup>2</sup> /г	Середній розмір часток, мкм	Кут змочування водою, град.	Маслоємність г/100г
Просянівський КС-1	1,60	1,6	43	44
Просянівський П-2	1,32	1,9	49	41
Білобалківський КНВ-1	1,33	1,8	59	39
Глуховецький КС-1	1,59	1,6	47	41

Повні реологічні криві (рис.) було побудовано як для лакофарбових композицій так і для дисперсії полімеру Usar 450. Співвідношення полімеру до мінеральних наповнювачів у досліджуваних рецептурах складає 70:30. Також у якості розчинника в рецептуру додавалася вода у кількості 50% від дисперсії полімеру.

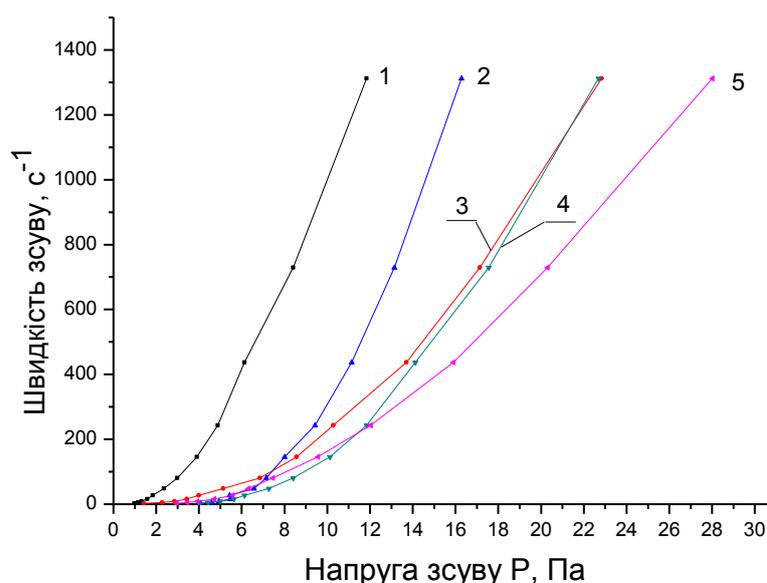
Реологічні характеристики досліджуваних систем (табл. 2) підтверджують властивості каолінів утворювати коагуляційні структури різної міцності. Порівнюючи статичні межі текучості можна стверджувати, що додавання каолінів підвищує стійкість коагуляційної структури до руйнування у просянівських каолінів марок КС-1 та П-2 більше ніж у випадку глуховецького КС-1 та білобалківського КНВ-1 через більш розвинену поверхню та кращу спорідненість до води. В той же час на великих швидкостях зсуву композиції стають більш рухомими, динамічна межа текучості знаходиться приблизно на одному рівні з латексом.

В даних рецептурах в'язкість латексу значно вище від в'язкості лакофарбових композицій (табл. 2).

Таблиця 2 Реологічні характеристики лакофарбових матеріалів

Ступінь наповнення композицій	Статична межа текучості $R_{k1}$ , Па	Динамічна межа текучості $R_{k2}$ , Па	Статична в'язкість $\eta_0$ , Па*с	Динамічна в'язкість $\eta^x$ , $\cdot 10^3$ Па*с
Латекс Usar 450				
50% дисперсія	2,3	10,8	20,6	13,15
Каолін просянівський КС-1				
30%	3,6	11,05	0,18	8,8
Каолін просянівський П-2				
30%	3,45	9,26	0,13	5,4
Каолін білобалківський КНВ-1				
30%	0,64	9,9	0,26	9,6
Каолін глуховецький КС-1				
30%	0,81	4,12	0,07	5,8

Досягти збільшення показників статичної та динамічної в'язкості можна зменшуючи кількість розчинника (води) в рецептурі фарби. Цей параметр регулюється в залежності від функціонального призначення фарби.



- 1 – глуховецький каолін КС-1; 2 – просянівський каолін П-2;  
 3 – білобалківський каолін КНВ-1; 4 – просянівський каолін КС-1;  
 5 – дисперсія латексу Usar 450

Рис. Реологічні криві досліджуваних композицій

Отже можна заключити, що фарби з каоліновими наповнювачами мають здатність утворювати міцні коагуляційні структури у присутності плівкоутворюючого латексу та води, які мають властивість відновлювати структуру після механічного руйнування. Гарні тиксотропні властивості фарбового матеріалу полегшують процес нанесення на поверхню та запобігають стіканню фарби з вертикальних та нахилених поверхонь.

Література:

1. Круглицкий Н.Н. // Основы физико-химической механики Ч. 1 – К. : Вища шк., 1975. - 267с.

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

## ПРОБЛЕМИ, ЩО ВИНИКАЮТЬ ПРИ СТВОРЕННІ НІЗДРЮВАТИХ БЕТОНІВ ПОНИЖЕНОЇ СЕРЕДНЬОЇ ГУСТИНИ

Представлена теорія додаткового використання води затворення для вирівнювання парціального тиску водяної пари в середині пор. Проводиться оптимізація методики отримання ніздрюватих бетонів пониженої середньої густини.

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 країнах східної і центральної Європи (в т.ч. в Україні) у 1,7 раз перевищують аналогічний показник для західноєвропейських країн.

Враховуючи низький рівень теплоізоляційних властивостей традиційних огорожуваних 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 (м<sup>2</sup>К)/Вт.

Такий рівень теплозахисту не можуть забезпечити традиційні одношарові стіни з легкого бетону або цегли. Тому останніми роками в будівництві спостерігається масовий перехід на застосування в якості основних матеріалів зовнішніх стінових покриттів ніздрюватих бетонів або двошарових стінових конструкцій.

З точки зору енерго- та ресурсозбереження найбільш перспективним в ситуації, що склалася на даний момент, є газобетон неавтоклавного твердіння з мінімальною маркою за середньою густиною. Проте, якщо при отриманні ніздрюватих газобетонів з марками Д600 – Д700 суттєвих технологічних труднощів не виникає, то в разі отримання бетонів Д500 і нижче, виникає ряд проблем, що пов'язані з обмеженням процесу спучування суміші при малих значеннях водотвердого відношення.

Також зі зменшенням середньої густини знижується марочна міцність на стиск, що в свою чергу обмежує сферу використання такого продукту і переводить його в клас теплоізоляційних матеріалів, на відміну від більш широко використовуваних конструкційно-теплоізоляційних ніздрюватих бетонів з в відповідною маркою за середньою густиною.

Технологія виробництва неавтоклавного ніздрюватого бетону передбачає використання робочих сумішей при мінімальному водотвердому відношенні, що, в свою чергу, обумовлює високу швидкість набору міцності і понижено рухливість готової суміші.

Необхідність виконання цієї вимоги обумовлюється відсутністю тепловологої обробки спученого масиву та необхідністю скорочення терміну твердіння.

Метою дослідної роботи є визначення причин обмеження процесу спучування суміші при низьких водотвердих відношеннях та розробка способу отримання ніздрюватих бетонів маркою Д500 та нижче.

В ході дослідної роботи була висунута теорія, згідно якої, під час процесу спучування відбувається водовідділення в внутрішні пори рідини затворення у вигляді пари. Теорія полягає в тому, що в газовому середовищі новоутворених пор міститься недостатня кількість вологи для встановлення рівноваги парціального тиску водяної пари всередині системи пор, і нестача води компенсується за рахунок внутрішньої вологи системи.

Особливість технології виробництва неавтоклавної ніздрюватого бетону полягає у використанні робочих сумішей при мінімальному водотвердому відношенні, а це в свою чергу, обумовлює високу швидкість набору міцності.

Виконання цієї вимоги обумовлюється відсутністю тепловологої обробки спученого масиву та необхідністю скорочення терміну твердіння

При недостатці в системі вологи вона втрачає свою пластичність, а це в свою чергу погіршує і сповільнює процес спучування робочої суміші. Проте, зі збільшенням пористості структури, збільшується процент водовідділення пари у внутрішній об'єм пор, що в свою чергу призводить до поступового зменшення водотвердого відношення суміші.

Максимального значення водовідділення набуває на останніх стадіях спучування. Завдяки цьому збільшується кількість дефектів структури і зменшується кількість газу, що приймає участь у створенні пор. Проте навіть поступове зменшення водотвердого відношення запобігає досягненню теоретично розрахованого значення густоти для експериментальної системи.

Лабораторні дослідження показали, що існує певна залежність процентної кількості відділеної в пори вологи від температури реакції. Так для температури 25°C і загального водовмісту 34,67 г на 100 г сухої суміші, при густоті зразка 467 г/см<sup>3</sup> водовідділення складає 20,7%. При рівних умовах, але за температури 29°C – 17,53%.

Згідно представленим даним, водовідділення помітно впливає на процес спучування, тому дане явище слід враховувати і компенсувати при створенні сировинної суміші.

УДК 666.549

М.Г. ПОНА, доц., З.І. БОРОВЕЦЬ, доц., О.В. КОБРИН  
Національний університет «Львівська політехніка», Україна, м. Львів

### СИНТЕЗ ШТУЧНОГО ВОЛАСТОНІТУ ЧЕРЕЗ СТАДІЮ ГІДРОТЕРМАЛЬНОЇ ОБРОБКИ

Проведено дослідження з синтезу волластоніту через стадію утворення проміжного продукту у формі гідросилікатів кальцію.

*Ключові слова:* гідросилікати кальцію, волластоніт.

Традиційно для синтезу волластоніту використовують технологію твердофазового спікання суміші кварцового піску та карбонату кальцію, найчастіше у формі крейди. Недоліком використання таких мас є висока температура синтезу волластоніту, значні затрати на розмелювання компонентів та недостатньо високий вихід синтезованого продукту. Нами запропоновано принципово новий метод синтезу штучного волластоніту на основі кремнезему та гашеного вапна через стадію утворення при автоклавуванні проміжного продукту у формі гідросилікату кальцію волластонітового складу (CSH) з подальшим його випалом. Під впливом тиску і температури значно збільшується розчинність SiO<sub>2</sub>, що створює сприятливі умови для взаємодії між SiO<sub>2</sub> та Ca(OH)<sub>2</sub> з утворенням тобермориту 11,3 Å.

Досліджено вплив ступеня кристалічності SiO<sub>2</sub> на прикладі кварцового піску та відходів механічної обробки кременю на процеси фазоутворення в процесі автоклавування та випалу проміжного продукту. Інтенсивність взаємодії між різними формами SiO<sub>2</sub> та гідроксиду кальцію оцінювали за методикою встановлення кількості непрореагованого Ca(OH)<sub>2</sub> в автоклавованій пробі за трилонометричним титруванням.

Встановлено, що використання більш розпорядкованої форми  $\text{SiO}_2$  сприяє більш повному утворенню гідросилікатів кальцію, що підтверджено рентгенографічно та характером кривих термогравіметричних досліджень. При автоклавуванні мас на основі кристалічного  $\text{SiO}_2$  взаємодія між кварцом і гашеним вапном проходить лише частково, що підтверджується достатньо високим вмістом вільного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в автоклавованих пробах за наявності на кривій ДТА ендотермічного ефекту з максимумом при  $550\text{ }^\circ\text{C}$  та відповідною втратою маси на кривій TG і характерними для  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  дифракційними максимумами з  $d/n = 0.492, 0.310, 0.263$  нм, а також за результатами трилонометричного титрування.

Крім цього, було досліджено вплив консистенції реагуючої суміші на інтенсивність утворення гідросилікатів при гідротермальній обробці. Показано, що при автоклавуванні мас процеси утворення гідросилікатів проходить більш інтенсивно для зразків у в'язкотекучому стані у порівнянні з відпресованими пробами з вологістю 6 – 8 %. При цьому для досягнення приблизно однакового виходу гідросилікатів кальцію для розпушеної структури потрібно на половину менше часу, ніж для щільної.

При випалі автоклавованих зразків проходить послідовна дегідратація гідросилікату в широкому температурному інтервалі з подальшою перекристалізацією у формі  $\beta$ -воластоніту. Умовою отримання воластоніту є випал маси після завершення автоклавування при температурах вище  $840\text{ }^\circ\text{C}$ , що відповідає максимуму проявлення екзотермічного ефекту на кривій ДТА при  $820 - 880\text{ }^\circ\text{C}$ , який за даними РФА пов'язаний з утворенням  $\beta$ -CS.

На інтенсивність кристалізації воластоніту впливає ступінь кристалічності  $\text{SiO}_2$ . Більш інтенсивне утворення воластоніту має місце при використанні в якості кремнеземистого компонента аморфного  $\text{SiO}_2$ , а також проведення автоклавування суміші в стані в'язкотекучої консистенції.

УДК 666.946:666.972

Ph.D. LUONG DUC LONG<sup>1</sup>, Ph.D. TOKARCHUK V.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of science and technology of building materials, Republic of Vietnam, Hanoi

<sup>2</sup>National Technical University of Ukraine "Kiev Polytechnic Institute", Ukraine, Kiev

#### CEMENTS WITH NON-TRADITIONAL MINERALOGICAL COMPOSITION

Due to the usual rising of energy cost, it gets greater importance to find ways of obtaining binding with high performance as well as minimal material and energy costs. The problem of expanding the base of cement's industry raw material may be partly solved by using non-traditional natural materials and industrial wastes. One of the ways used to get binders at temperatures of  $100-150\text{ }^\circ\text{C}$  which is lower than when burning conventional Portland cement clinker is to obtain sulfated binders. The structure of sulfated clinkers, depending on the composition of raw mixtures, may include calcium sulfo-silicates, calcium sulfo-aluminates and calcium sulfo-ferrites. The mixtures' compositions of raw materials that are used for the acquirement of such binders shifts to non-traditional domain of cements' existence. The compositions with a high content of aluminates and ferrites were examined.

The use of raw materials rich in aluminates gives the possibility to obtain binders that are located in the region between Portland and aluminous cements. The introduction of calcium sulfate in such compositions with high content of aluminate leads to the formation of large amounts of calcium sulfo-aluminate. With a further shift in the composition of aluminous cement's clinker the mono-calcium aluminate is also formed. In general, cements

with such compositions have strength from 30 to 50 MPa, depending on the composition of the raw mix. In this case, an increase in strength properties is noticed when the content of calcium sulfate in the raw mixtures is increased. The optimal value, in the study of composition, can be considered the introduction of up to 5 wt. % of calcium sulfate.

However, the situation changes a little bit while burning the compositions with low content of aluminates and high content of iron. The study of the clinker phase composition allowed us to establish the presence of Alite, Belite, tetra-calcium aluminoferrite (perhaps depending on the composition and the presence of dicalcium ferrite) and calcium sulfo-silicate.

In the produced clinker there is large number of intermediate phases, which forms a film on the surface of the crystals. Alite crystals are located between sulfo-silicate crystals and an intermediate substance and they are characterized by fine-grained and streak structure.

It should be noted that the sulfated clinker with a high iron content are characterized by more slow setting of strength in the early stages of hardening in comparison with the kinetics of sulfated clinker hardening that has high aluminum content. However, by 28 days of solidification, the strength of cement, depending on the composition of the raw mixture reaches 35-45 MPa.

It should also be noted that sulfated cements with high iron content tend to more quick strength gaining while steaming; in this case, the strength of the samples is even higher than samples that were stored for 28 days in water.

Thus it is possible to obtain sulfated cements with non-traditional mineralogical composition either with high aluminum content or with high iron content in the raw mixtures. In this case, the temperature of burning of these compounds is 1250 - 1300 °C. And the resulting clinker has strength up to 30-50 MPa. Therefore they may easily replace ordinary Portland cement in building.

УДК 667.62

О.О. ХАРЧЕНКО

Національний технічний університет України «КПІ», м. Київ

### ГІДРОСИЛІКАТИ КАЛЬЦІЮ ЯК НАПОВНЮВАЧІ СИЛІКАТНОЇ ФАРБИ

Представлена можливість використання штучно синтезованих гідросилікатів кальцію у якості наповнювача силікатної фарби. Проводиться розробка складів та технології отримання силікатної фарби у вигляді готової до використання однокомпонентної системи з необхідними фізико-хімічними властивостями та зовнішнім виглядом покриття.

*Ключові слова:* силікатна фарба, силікат натрію, гідросилікати кальцію

На даний час більшість лакофарбових матеріалів на ринку України представлені композиціями на основі органічних полімерів, які містять у своєму складі речовини (органічні розчинники та ін.), які можуть негативно впливати на здоров'я людини.

Перспективним напрямком, з позиції забезпечення екологічних та санітарних вимог безпеки, є використання лакофарбових матеріалів на основі неорганічних полімерів, отриманих з водорозчинних силікатів лужних металів – силікатні фарби [1]. Такі фарби є екологічно безпечними, не містять небезпечних компонентів, при нанесенні на мінеральну поверхню утворюють паропроникні та пожегобезпечні покриття.

До невирішених проблем, пов'язаних з широким використанням силікатних фарб, відносяться короткий термін зберігання готової фарби, що обумовлює їх випуск у вигляді

окремих компонентів, та значну вартість білого пігменту, в першу чергу це стосується діоксиду титану та цинкових білил.

Метою даної роботи є розробка складів та технології отримання силікатної фарби у вигляді готової до використання однокомпонентної системи, та заміну традиційних білих пігментів на менш дорогі матеріали, які дозволять отримувати фарби білого кольору, забезпечивши при цьому необхідні фізико-хімічні властивості та зовнішній вигляд покриття.

Здатність рідкого скла до плівкоутворення зумовлена поліконденсаційними процесами, що протікають в ньому в присутності  $\text{CO}_2$ , та призводять до утворення тривимірних полімерів з силосановими ланками. Утворення водневих зв'язків в системі лімітується лужним характером середовища, в якій протікає реакція.

В роботі проведені дослідження впливу різних речовин, як модифікаторів розчину силікату натрію для отримання однорідної дрібнодисперсної суспензії, які забезпечили життєздатність виготовленої фарби більше 3 місяців. В якості модифікаторів використовуються речовини з полярними групами, які в ході реакції виступають в ролі мостика, що з'єднує молекули.

В якості наповнювача та білого пігменту в дослідних системах запропоновано використовувати синтезовані водні дисперсії гідросилікатів кальцію типу CSH (B).

Одним із способів отримання гідросилікатів кальцію є введення розчину  $\text{CaCl}_2$  безпосередньо в розчин силікатів натрію (рідкого скла) з отриманням гідросилікатів у вигляді білого осаду. При цьому способі отримання порошку гідросилікату необхідно передбачити додаткові технологічні операції – промивку від лугів, сушку, що призводить до збільшення кінцевої вартості отриманого гідросилікату кальцію.

З іншого боку, гідросилікати кальцію можна отримати гідротермальною обробкою суміші таких доступних сировинних матеріалів як вапно та пісок. Як відомо [2], при довготривалій автоклавній обробці піщано-вапняної суміші утворюються гідросилікати кальцію які мають білий колір. При використанні в якості кремнеземного компоненту аморфних різновидів кремнезему, таких як опока або трепел, процес синтезу гідросилікатів може проходити при значно меншій температурі  $90 \pm 5$  °C та атмосферному тиску. Структура отриманих при цьому гідросилікатів кальцію представляє собою шарувату форму, що сприяє поліпшенню механічних властивостей та підвищує атмосферостійкість отриманих на їх основі покриттів.

Після введення наповнювача в попередньо модифікований розчин силікату натрію суміш необхідно диспергувати для отримання однорідної дрібнодисперсної суспензії. Відоме використання [3] в якості наповнювачів сполук заліза, роль яких зводиться до утворення водонерозчинних силікатів, які, в свою чергу, утворюють на підкладці тверді та міцні плівки; оксиди та гідроксиди міді покращують декоративні характеристики композицій, підвищують їх бактерицидні властивості. Сполуки кальцію відносяться до добавок осаджуючого типу.

Таким чином в роботі показана можливість отримання силікатних лакофарбових матеріалів білого кольору на основі таких наповнювачів, як гідросилікати кальцію, синтезованих з доступної сировини, за енергозберігаючою технологією.

#### Література:

1. ГОСТ 18958-73 Краска силикатная.
2. Бутт Ю.М., Рашкович Л.Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. – М.: Стройиздат. 1965. – 223 с.
3. Пасечников Ю.В. Синтез окрашенных гидросиликатных наполнителей из жидкого стекла, полученного прямым растворением кремнезема: автореф. дис. на соискание наук, степени кандидата технических наук: спец. 05.17.11 «Технология керамических, силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»/ Ю.В. Пасечников. – Томск, 1998. – 21 с.

О. Ю. ЛОБАНОВ, аспірант., В. А. СВИДЕРСЬКИЙ, д.т.н., проф.  
Національний технічний університет  
„Київський політехнічний інститут”, м. Київ

## ВПЛИВ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ НІЗДРЮВАТИХ БЕТОНІВ НА ЇХ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

В роботі розглянуто вплив просочення ніздрюватих бетонів композиціями на основі кремнійорганічних сполук на експлуатаційні властивості ніздрюватих бетонів.

*Ключові слова:* газобетон, гідрофобізація, кремнійорганічні сполуки, міцність на згин, просочувач.

На сьогоднішній день існує велика кількість будівельних композиційних матеріалів на основі неорганічних в'язучих речовин. Їх всіх об'єднує один недолік – різного ступеня пористість (від найменш пористого до найбільш пористих ніздрюватих бетонів) [1].

Для захисту будівельних матеріалів від дії зовнішніх факторів, як то кліматичні фактори, агресивні середовища, різного роду виникаючі напруги тощо, використовуються плівкоутворюючі та просочуючі композиції. Зокрема просочувачі не лише перешкоджають дії вище названих факторів, а здатні змінювати (покрещувати) експлуатаційні властивості об'єктів просочення.

Зважаючи на постійне збільшення обсягів будівельних робіт, виробництво і застосування просочуючих композицій у світі та в Україні зокрема, буде невпинно зростати.

Значними перевагами просочувачів на основі кремнійорганічних сполук є велика різноманітність способів їх нанесення на поверхню об'єкту: пензлем, пульверизатором, занурення у ємність з просочувачем на деякий час, просочення в автоклавах, просочення вакуумованого виробу. Значну кількість методів можна здійснити за нормальних умов, не потребуючи при цьому спеціального обладнання.

На величину зміни експлуатаційних властивостей у значній мірі впливає склад просочувача та його концентрація, яка визначається масовою часткою кремнійорганічних сполук в розчиннику. Таким чином суттєвий вплив на експлуатаційні властивості здійснюють саме кремнійорганічні речовини) [2].

Найчастіше у складі просочувачів застосовують алкілсиліконати, алкілсилоксани, силани з різними замісниками, їх комбінації, а також силікон.

Як плівкоутворюючі компоненти в таких просочувачах застосовують кремнійорганічні сполуки, зокрема поліорганосилоксани розгалуженої або циклолінійної структури: поліметилфенілсилоксани, поліметилсилоксани, поліфенілсилоксани, поліетилфенілсилоксани. Дуже часто для покращення адгезії та інших механічних властивостей композицій, збільшення їх масло- та бензостійкості, а також для зниження температури висихання кремнійорганічні компоненти модифікують органічними полімерами. З цією метою застосовують алкідні та епоксидні смоли, поліефіри з насичених та ненасичених дикарбонових кислот, поліакрилати, етилцелюлозу. Кількість модифікуючих добавок може коливатися від 10 до 50 % по масі.

Мета роботи полягає у дослідженні експлуатаційних властивостей газобетону після його просочення двокомпонентними та трьохкомпонентними системами на основі кремнійорганічних сполук для виявлення найбільш ефективної просочуючої композиції.

### Література:

1. Кривицкий М. Я., Левин Н. И., Макарычев В. В. Ячеистые бетоны (технология, свойства и конструкции). - М.: Изд-во литературы по строительству, 1972. – 136 с.
2. Кудряшев И. Т., Куприянов В. П. Ячеистые бетоны. – М.: Госстройиздат, 1959. – 181 с.

СЕКЦІЯ №2

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

Д.Е. СІДОРОВ, к.т.н., доц., В.І.СІВЕЦЬКИЙ, к.т.н., проф., О.Є.КОЛОСОВ, д.т.н., Ж.О. ДУДАР  
Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”, м. Київ

## ЗМІНА КОЕФІЦІЄНТУ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ ПОЛІЕТИЛЕН-ПОЛІПРОПИЛЕНОВОЇ КОМПОЗИЦІЇ ПРИ ЗВАРЮВАННІ

Визначено коефіцієнт теплопровідності плівки з поліетилен-поліпропиленової композиції у процесі термічного двостороннього зварювання деталей.

Определен коэффициент теплопроводности пленки из полиэтилен-полипропиленовой композиции в процессе термической двухсторонней сварки деталей.

The factor of heat conductivity for polyethylene-polipropilen composition is defined applied to the welding process.

*Ключові слова:* зварювання, полімер, плівка, композиція, теплопровідність

*Ключевые слова:* сварка, полимер, пленка, композиция, теплопроводность

*Keywords:* welding, polymer, composition, heat conductivity

Зварювання полімерних виробів – несталий тепловий процес, ускладнений наявністю фізичних переходів від твердого кристалічного до в’язко-текучого і знову до твердого кристалічного стану [1].

Коефіцієнти теплопровідності при фізичному переході термопластів суттєво змінюються в залежності від температури [2, 3]. У стані твердого тіла (293 К), коефіцієнт теплопровідності поліетилену низької густини дорівнює  $0,34 \pm 0,02$  Вт/(м·К), поліетилену високої густини –  $0,43 \pm 0,01$  Вт/(м·К), поліпропилену –  $0,19 \pm 0,03$  Вт/(м·К).

Під час переходу до стану розплаву значення коефіцієнтів теплопровідності цих термопластів може зменшуватися більше, ніж у три рази. Такі суттєві зміни теплофізичних властивостей полімерів при фізичних переходах впливають на швидкість теплових процесів, які відбуваються під час зварювання полімерних виробів і пакувань.

Розроблені методи розрахунку процесу екструзійного зварювання [4] можуть бути модифіковані для дослідження процесів термічного зварювання полімерних виробів, зокрема, пліткових пакувань. Вони дозволяють провести розрахунки як для етапу прогрівання зони зварювання, так і для етапу її охолодження.

В результаті розрахунків процесу двостороннього термічного зварювання двох поліетилен-поліпропиленових плівок з масовим співвідношенням вказаних полімерів 9:1 товщиною по 0,6 мм кожна встановлено залежність коефіцієнту теплопровідності полімерної композиції від часу охолодження зварюваного виробу після виконання зварювання шарів, рис. 1.

За час спостереження відбувалась зміна температури вільної поверхні зварюваних плівок з 456 К до 335 К.

Отримані графічні залежності (рис. 1) показують, що коефіцієнт теплопровідності має характерний мінімум в момент переходу зі стану розплаву до стану твердого тіла. Як і очікувалося, значення коефіцієнту теплопровідності змінюється в 3,46 разів (від мінімального значення  $0,0879$  Вт/(м·К) до максимального  $3,043$  Вт/(м·К)).

У початковий момент часу охолодження зони зварювання (після відведення контактної зварювальної пристрою) значення коефіцієнту теплопровідності на поверхні зони зварювання виробу складало  $0,1465$  Вт/(м·К), а безпосередньо в площині зварювання -  $0,155$  Вт/(м·К). В момент часу, коли вільна поверхня мала температуру, близьку до 350 К, значення коефіцієнта теплопровідності на поверхні складало  $0,3$  Вт/(м·К), тоді як у зоні зварювання воно було меншим на 24% і складало  $0,22$  Вт/(м·К). Така розбіжність розрахункових значень коефіцієнту теплопровідності полімерної композиції, не дивлячись на невелику товщину зварюваних деталей, зумовлена зміною фізичного стану розглянутого полімерного матеріалу.

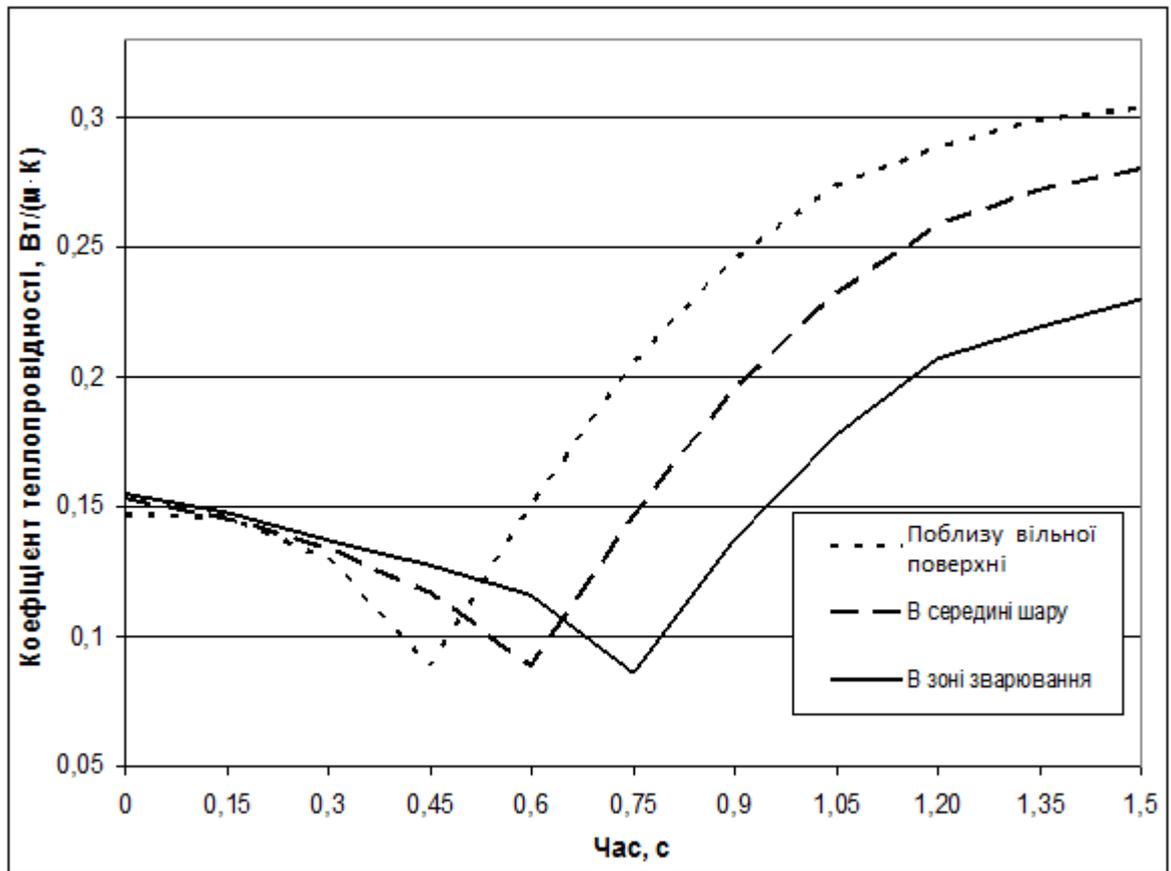


Рис. 1. Зміна коефіцієнту теплопровідності від часу охолодження двошарового зварюваного виробу при коефіцієнті тепловіддачі  $50 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$

Отримані графічні залежності ілюструють, як відбувається охолодження виробу у зоні зварювання плівок, а також і в середніх шарах по товщині плівок та поблизу вільній поверхні виробу. Зміна коефіцієнту теплопровідності приповерхневих зон матеріалу практично не відбувається вже після 1,5 с, тоді як в зоні зварювання в цей час він складає біля 70% від сталого значення.

Пік фізичного переходу від в'язко-текучого і знову до твердого кристалічного стану при зварюванні плівкових матеріалів відбувається в межах 0,45 – 0,75 с з моменту початку охолодження.

#### Література:

1. Сварка полимерных материалов: Справочник / К.И. Зайцев, Л.Н. Мацюк, А.В. Богдасhevский и др.; под. общ. ред. К.И. Зайцева, Л.Н. Мацюк. – М.: Машиностроение, 1988. – 312 с.
2. Бартепьев Г.М. Физика и механика полимеров / Г.М. Бартепьев, Ю.В. Зеленов. – М.: Высш. шк., 1983. – 391 с.
3. Технические свойства полимерных материалов: учеб.-справ. пособ. / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Панيماتченко, Ю.В. Крыжановская / 2-е изд., испр. и доп. – СПб.: Профессия, 2005. – 248с.
4. Сідоров Д.Е. Виробництво гофрованих полімерних труб / Сідоров Д.Е., Сівецький В.І., Колосов О.Є., Мікульонок І.О. – Київ: ВП «Едельвейс», 2012. – 158 с.

Д.Е. СІДОРОВ, к.т.н., доц., О.Є.КОЛОСОВ, д.т.н., пров.наук. співр., В.П.СЕРБІН, д.т.н., проф., В.С.КРИВОШЕЄВ, к.т.н., доц., О.Л.СОКОЛЬСЬКИЙ, к.т.н., доц., Ж.О. ДУДАР  
Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”, м. Київ

## ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ, ЩО ЗАСТОСОВУЮТЬСЯ У ПАКУВАННІ, ТА ЇХ ЗДАТНІСТЬ ДО ЗВАРЮВАНОСТІ

Проаналізовано сучасні ефективні полімерні матеріали, що використовуються для зварювання полімерних пакувальних плівок і стрічок при виготовленні упакувань.

*Ключові слова:* зварювання, плівка, упакування, полімер

Для виготовлення плівкової полімерної упаковки застосовуються з поліетилену, поліпропілену, полістиролу, полівінілхлориду та інші плівки.

За здатністю до зварювання всі відомі полімери можливо розділити на 4 групи.

**Перша група** – неорієнтовані термопласти з енергією активації в'язкої течії значно меншою, ніж енергія руйнування хімічного зв'язку, з широким температурним інтервалом в'язкотекучого стану, в'язкістю розплаву ( $10^2 - 10^5$ ) Па·с в інтервалі температур зварювання. Ці термопласти добре зварюються. Реалізація процесу їх зварювання можлива за допомогою різних методів в інтервалі температур, що лежить в широких межах: від температури текучості до температури деструкції.

До полімерів, що найкраще зварюються, в першу чергу відносяться поліолефіни – поліетилен високого і низького тиску, поліпропілен. Ці полімери характеризуються низькою енергією активації в'язкої течії (46 – 53) кДж/моль, мають досить низьку температуру текучості (120 – 160) °С, широкий інтервал температур в'язкотекучого стану (більший за 50 °С) порівняно низьку в'язкість розплаву.

**Друга група** – термопласти з енергією активації в'язкої течії, яка близька до енергії руйнування хімічного зв'язку макромолекули, з вузьким температурним інтервалом в'язкотекучого стану (меншим за 50°С) або порівняно високою в'язкістю розплаву ( $10^7-10^8$ ) Па·с. До цієї групи належать і орієнтовані напівфабрикати з усіх відомих термопластичних матеріалів. Всі ці матеріали погано зварюються.

Для забезпечення можливості їх зварювання плавленням потрібно в кожному окремому випадку вишукувати оптимальні технологічні режими та способи. Ця група термопластів найбільш поширена. До неї відносяться полівінілхлорид, полівініліденхлорид, пентапласт, поліетилентерефталат, деякі фторопласти і ін.

**Третя група** – це термопласти, енергія активації в'язкої течії яких перевищує енергію хімічного зв'язку, а також термопласти, в'язкість розплаву яких складає ( $10^{11}-10^{12}$ ) Па·с. Ці термопласти не можуть бути переведені у в'язкотекучий стан, тому можливість зварювання їх плавленням практично виключена. Утворення зварних з'єднань таких термопластів можливе лише за рахунок дифузійних процесів на межі розділу поверхонь при умові, що необхідний для цього контакт здійснюється високоеластичною деформацією матеріалу. Дифузійне зварювання здійснюється шляхом тривалого контакту поверхонь, які з'єднуються.

**Четверта група** – реактопласти і вулканізати. Це полімери, які неможливо з'єднати за допомогою дифузійного зварювання. Вони зварюються внаслідок хімічної взаємодії молекул полімерів, яка спровокована нагріванням, тиском чи введенням у зону зварювання зшиваючого агента. Приклади застосування найпоширеніших пакувальних полімерних плівок та методи їх зварювання наведено далі.

Поліпропіленова пакувальна плівка (ПП) – це полімерна обмотувальна плівка, яку використовують для упаковки и транспортування вантажу. Одним з найефективніших методів з'єднання ПП плівки є зварювання. На сьогодні існує 3 способи зварювання ПП.

У табл. 1 наведені дані щодо здатності полімерних плівок до зварювання різними методами.

Таблиця 1. Здатність полімерних пакувальних плівок до зварювання\*

Полімерна плівка	Методи зварювання			
	Термоконтактний	Ультразвуковий	Термо-імпульсний	Струмами високої частоти
ПЕВТ, ПЕНТ	З	О	З	Н
ПП	З	З	З	Н
ПЕТФ	Н	О	О	Н
ПВХ	З	О	О	З

Примітка\*: З – здатна до зварювання, Н – не здатна до зварювання, О – здатність до зварювання обмежена.

Найякіснішим для ПП є метод поліфузійного зварювання. Кінці деталей, що з'єднуються за допомогою спеціального приладу (автоматичного або напівавтоматичного управління), нагріваються протягом певного періоду часу до досягнення потрібної температури, далі вони притискаються один до одного з необхідним зусиллям. Виконаний в такий спосіб шов достатньо міцний і досягає приблизно (80–90) % міцності базового матеріалу. Таким способом можна зварювати плівку будь-якої товщини.

Другий спосіб – застосування ручного екструдера. Зварювання термопластів здійснюється за допомогою нанесенням додаткового матеріалу (присадковий поліпропіленовий дріт), попередньо розплавленого в гвинтовому каналі екструдера. Ручний екструдер – апарат, в якому неможливо забезпечити постійну продуктивність та рівномірний тиск, що позначається на якості шва. Шов, виконаний за допомогою ручного екструдера, має гіршу якість.

Третій спосіб – зварювання пістолетом з гарячим повітрям (феном). Конструкція такого пристрою дає можливість підтримувати постійну температуру повітря, що нагрівається, але ручне керування операціями призводить до нестабільності якості зварного шва. Поліестерова пакувальна плівка (ПЕТ) використовується для обв'язки вантажів середньої ваги та важких вантажів при їхньому складуванні та транспортуванні. З'єднання ПЕТ стрічки за допомогою зварювання повинно забезпечувати необхідну міцність шва (зусилля на розрив складає 80 – 85 % міцності матеріалу). Зварювання здійснюється ручним інструментом і відбувається за рахунок взаємного тертя різних шарів стрічки (віброзварювання).

Віброзварювання пакувальної стрічки не застосовується при низьких температурах через невисоку міцність одержуваного при цьому шва, і рекомендується тільки при температурах вище за +5 °С.

У автоматичних машинах для пакування в поліестерову стрічку може використовуватись термозварювання, що виключає обмеження, які виникають із-за низької температури середовища, і дає можливість упаковувати продукцію в неопалюваних цехах. Плівки з поліетилену високого та низького тиску (ПЕВТ, ПЕНТ) – це поширена різновидність пакувальної плівки. Вони пластичні, злегка матові та мають високу стійкістю до дії хімічних чинників, а також водо- і газонепроникні. Густина ПЕВТ може змінюватися в межах (0,916 – 0,935) г/см<sup>3</sup>. ПЕНТ-плівки легко зварюються тепловою зваркою і утворюють міцні шви.

Поліетилентерефталат (ПЕТФ). Полієфірні плівки жорсткі та досить міцні, тому для покращення зварного шва ПЕТФ-плівка використовується у поєднанні з нанесеним на неї ПЕВТ. Крім зварювання, комбінація з ПЕВТ забезпечує матеріалу більш високі бар'єрні властивості щодо дії води та її парів. ПЕТФ-плівки значно більш стійкі до розриву та зношування, ніж плівки з поліолефінів.

О.С.КОЛОСОВ, д.т.н., пров.наук. співр., В.І.СІВЕЦЬКИЙ, к.т.н., проф.,  
В.П.СЕРБІН, д.т.н., проф., Л.А.КРИЧКОВСЬКА  
Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”, м. Київ

## ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ПРОЦЕСІВ ВИГОТОВЛЕННЯ РЕАКТОПЛАСТИЧНИХ КОНСТРУКЦІЙНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Розглядаються аспекти розроблення технологічних засад та обладнання для одержання армованих епоксиполімерів із застосуванням УЗ-кавітаційної модифікації

*Ключові слова:* процес, просочення, епоксидна композиція, наповнювач, ультразвук

Процес просочення є базовим процесом одержання реактопластичних полімерних виробів на базі армованих волокнистих наповнювачів (ВН). При цьому рушійними силами процесу просочування є капілярне всмоктування, а також сили, що впливають на просочувальний розчин і прискорюючий його рух всередину ВН. Цим силам перешкоджають опір течії просочувального розчину в порах ВН і поверхневе натягнення просочувального розчину. Окрім цього, необхідно відмітити ще одну особливість властивостей просочувальних композицій на базі епоксидних олігомерів, які є в'язкотекучими, так званими неньютонівськими (а саме псевдопластичними) рідинами.

Проведення досліджень процесів одержання реактопластичних полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) базується на експериментально установленій можливості направленої зміни властивостей полімеру і кінцевого ПКМ за рахунок ультразвукової (УЗ) модифікації. Попередньо було встановлено можливість зміни фізичної (надмолекулярної) структури олігомеру і полімерного зв'язуючого на його основі. При здійсненні УЗ-обробки полімерних рідинних середовищ ефективним за рахунок використання надлишкового тиску скорочується час УЗ-обробки. Тому з цієї точки зору доцільним є визначення ефективних параметрів УЗ-обробки.

Оскільки просочування наповнювача розчином зв'язуючого можна розглядати як витіснення повітря з пор і капілярів ВН і заміну його зв'язуючим, цей процес можна класифікувати як один з прикладів капілярних явищ. При цьому УЗ є рушійною силою інтенсифікації витіснення повітря з пор ВН і проникнення туди полімерного (епоксидного) зв'язуючого (ЕЗ) за режимів кавітації.

Тому розроблення технологічних засад та обладнання для одержання епоксиполімерів (ЕП) на основі епоксидних композицій (ЕК) із застосуванням УЗ-кавітаційної модифікації дозволить суттєво підвищувати технологічні характеристики ЕЗ та експлуатаційні властивості затверділих виробів ЕП на їх основі при одночасному забезпеченні енергоощадності. Це сприятиме заощадженню матеріальних та енергетичних ресурсів як під час виробництва зазначених матеріалів, так і під час їх використання в якості конструкційних матеріалів у найрізноманітніших галузях промисловості.

Мета даних досліджень полягала у вирішенні слідуєчого комплексу задач:

- експериментальній перевірці ефективності комплексного застосування УЗ-модифікації в базових процесах одержання реактопластичних композицій епоксиполімерів (ЕП) та виробів на їх основі;
- фізичному моделюванню структури армуючих волокнистих наповнювачів (ВН) як капілярно-пористих тіл, що просочуються ЕЗ;
- дослідженні кінетики процесу просочування армуючих ВН неньютонівськими рідинами за умов «вільного» просочування і УЗ-просочування;
- дослідженні експлуатаційних параметрів затверділих ЕК, одержуваних УЗ-модифікацією за кавітаційних режимів;

• підготовці до подальшого впровадження виконаних розробок у хімічній промисловості і промисловості будівельних матеріалів, а також хімічному і спеціальному машинобудуванні, будівництві і паливно-енергетичному комплексі України, включаючи розроблення на базі проведених досліджень технологічних засад та реалізуючого устаткування для виробництва конструкційних виробів спеціального призначення.

В результаті виконання вищезазначених досліджень будуть удосконалені базові процеси одержання висококоміцних реактопластичних (ПКМ) за рахунок направленої комплексної дії фізичної модифікації ПКМ у вигляді УЗ як на полімерну матрицю, так і на ВН. Розроблені технічні засади та обладнання для одержання реактопластичних композицій на основі ЕП з застосуванням кавітаційною модифікацією дозволять суттєво підвищувати технологічні характеристики ЕЗ та експлуатаційні властивості затверділих виробів ЕП на їх основі при одночасному забезпеченні енергоощадності. Це зумовлено підвищенням внаслідок УЗ-модифікації на (30 – 50)% змочувальної спроможності епоксидної матриці і покращення її гомогенізації, що буде сприяти більш швидкому і якісному просочуванню, а також збільшенням адгезії затверділих ЕП до поверхні конструкційних матеріалів в середньому на (20 – 30)% при скороченні часу виготовлення затверділих ЕП у (2 – 2,5) рази.

Результати досліджень знайдуть застосування при моделюванні і вдосконаленні технологічних процесів в процесі розроблення устаткування для підготовки полімерних композиційних матеріалів і отримання виробів з них, особливо за умов автоматизованого проектування.

Розроблені технічні рекомендації апробовані у декількох суміжних галузях промисловості, зокрема, у промисловості будівельних матеріалів, ракетно-космічній галузі (формування високовідповідальних вузлів і деталей літальних апаратів із намоточних епоксидних композитів), у суднобудуванні (виготовлення ненаселених глибинноводних апаратів і сферичних блоків плавучості), хімічної і деревообробної промисловості (процес просочування деревини в'язкими рідинами), у медичній галузі (одержання вуглекомполімерних імплантантів та ендопротезів), будівельній промисловості та ін.

Отримані результати у вигляді технічних рекомендацій щодо конструктивного оформлення і методик розрахунку базових параметрів полімерного устаткування та технологічних режимів, а також базових процесів виготовлення реактопластичних ПКМ передбачається також впроваджувати при створенні сучасного вітчизняного полімерпереробного обладнання нового покоління для отримання реактопластичних ПКМ і формування виробів з них.

#### Література:

1. Колосов О.Є. Формування полімерних композиційних матеріалів із застосуванням фізико-хімічної модифікації (у двох частинах) / Колосов О.Є. – К.: НТУУ КПІ. Частина 1. Дослідження передумов направленої здійснення фізико-хімічної модифікації. – 2005. – 251 с.
2. Колосов О.Є. Формування полімерних композиційних матеріалів із застосуванням фізико-хімічної модифікації (у двох частинах) / О.Є.Колосов, В.І.Сівецький. – К.: НТУУ КПІ, 2006. – Частина 2. Ефективні режими та обладнання для здійснення фізико-хімічної модифікації – 196 с.
3. Колосов О.Є. Технологія одержання багатокомпонентних епоксиолімерів із застосуванням направленої фізико-хімічної модифікації / Колосов О.Є., Сівецький В.І., Панов Є.М. – К.: НТУУ КПІ, 2010. – 220 с.
4. Колосов О.Є. Математичне моделювання базових процесів виготовлення полімерних композиційних матеріалів із застосуванням ультразвукової модифікації / Колосов О.Є., Сівецький В.І., Панов Є.М. та ін. – К.: ВД «Едельвейс», 2012. – 268 с.

В.І.СІВЕЦЬКИЙ, к.т.н., проф., О.Є.КОЛОСОВ, д.т.н., пров.наук.співр.,  
В.С.КРИВОШЕСВ, к.т.н., доц., М.С. КУШНІР, В.О.ОЛЕКСИШЕН, І.І.ІВЦЬКИЙ  
Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”, м. Київ

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЗМІШУВАННЯ ТА ФОРМУВАННЯ ВИСОКОПОРИЗОВАНИХ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ ВИРОБІВ ЕКСТРУЗІЙНИМ МЕТОДОМ

Розглядаються аспекти дослідження процесу змішування при екструзії термопластичних полімерів та формуванні виробів з них, зокрема, розроблюваного методу екструзійного виробництва високопоризованих теплоізоляційних матеріалів

*Ключові слова:* змішування, екструзія, термопласт, пороутворювачі, теплоізоляція

В Україні, на відміну від інших країн Європи, на теплозабезпечення житлових рівноцінних приміщень витрачається в 2 рази більше палива. Це зумовлено нераціональними витратами тепла як у мережах, так і безпосередньо у будівлях. Затвердження нових норм по енергозбереженню в Україні загострили питання знаходження шляхів вирішення проблеми зниження витрат на теплозабезпечення побутових та промислових приміщень.

Одним із шляхів вирішення проблеми зниження енерговитрат на теплозабезпечення, наприклад, житлових приміщень є використання таких ефективних теплоізоляційних матеріалів як високопоризовані теплоізоляційні блоки з термопластичних полімерів. Згідно оцінок, використання 1 м<sup>3</sup> теплоізоляції в будівництві забезпечує економію біля 1,5 т умовного палива в рік. В даний час біля 50% об'ємів таких теплоізоляційних матеріалів в Україні імпортується.

У зв'язку з цим розроблення ресурсо-та енергоощадних технологій виробництва теплоізоляційних матеріалів вітчизняного виробництва є надзвичайно актуальним.

Процес виготовлення пінополімерів, має низку принципових відмінностей, викликаних необхідністю введення низьков'язких спінювальних агентів з вузьким температурним діапазоном кипіння в високов'язкий розплав полімерного зв'язуючого. За цих умов лімітуючим фактором є забезпечення однорідного розподілу спінюючого агента в розплаві полімеру за умов високого ступеня диспергування і забезпечення мінімального відхилення його концентрації від оптимального рівня для формування високопоризованої комірчастої структури теплоізоляційних термопластичних виробів.

У попередніх дослідженнях були проаналізовано процеси змішування та екструзії полімерних композицій, розроблено конструкції лабораторного обладнання для дослідження процесів змішування термопластів з пороутворювачами, що дозволяє розробляти нові конструкції устаткування і технологію реалізації процесу виготовлення високопоризованих полімерних теплоізоляційних матеріалів та виробів методом екструзійного формування.

Проведені дослідження були направлені на розробку ресурсо-та енергоефективних технологічних режимів та конструктивне оформлення процесу приготування спінених полімерних композицій та виготовлення теплоізоляційних матеріалів з заданими звуко-та теплоізоляційними властивостями безперервним екструзійним методом. Розроблено низку технологічних і конструктивних рішень процесів змішування та формування термопластичних полімерів, які захищені патентами України.

Дані дослідження є продовженням попередніх теоретичних і експериментальних робіт, що стосуються аспектів дослідження процесу змішування при екструзії термопластичних полімерів та формуванні високопоризованих теплоізоляційних виробів з них.

У зв'язку з тим, що кожна рецептура для виготовлення високоефективних теплоізоляційних термопластів потребує певної конструкції робочих органів технологічного

обладнання й режимів переробки, за яких буде забезпечуватись однорідна високопоризована структура відформованих спінених листових блоків і необхідні теплоізоляційні та фізико-механічні властивості виробів, дослідження проводилися як експериментальними, так і чисельними методами.

Для реалізації чисельного методу дослідження процесів екструзійного виробництва високопоризованих теплоізоляційних матеріалів запропоновано *новий підхід*, який базується на моделюванні зміни розподілу концентрацій спінювальних агентів в розплаві полімеру в зонах їх введення, змішування та формування шляхом чисельного розв'язання рівнянь конвективного тепломасопереносу та з врахуванням взаємозалежності реологічних та теплофізичних властивостей сумішевих композицій від концентрації компонентів.

Запропонований підхід дозволить проводити чисельні розрахунки із добору раціональних параметрів переробки та конструктивного оформлення екструзійного устаткування для формування якісної високопоризованої структури пінополімерних виробів.

При проведенні даних досліджень була реалізована також *ідея необхідності врахування в математичній моделі ефекту розчинення розплавів полімеру* такими спінювальними агентами, як галагенопохідні та парафінові вуглеводні, так як їх вміст і температурно-деформаційні режими визначають зміну в'язкості полімерних композицій, то розроблена математична модель враховувала усі ці фактори.

Це обумовлено тим, що процеси компаундування, змішування та формування високопоризованих полімерних виробів у безперервному екструзійному режимі, на відміну від періодичних методів блочного та бісерного спінювання, передбачають реалізацію високоточного, безперервного дозування спінюючих компонентів у зоні змішування екструдера за певних температурно-деформаційних режимів.

Передумовами для реалізації цього є розроблення способів дозованого насичення розплавів полімеру спінювальними агентами, реалізація процесів інтенсивного їх змішування та диспергування в розплаві для досягнення умов послідуєчого оптимального пороутворення та формування звукотеплоізоляційних термопластичних виробів.

Забезпечення рівномірної структури та заданого рівня поризації виробів залежить від співвідношення в'язкостей змішуваних компонентів, їх концентрації, швидкісного режиму їх течії в каналах екструзійно-формуєчого устаткування, температури, тиску тощо.

Розроблені технологія та устаткування для виготовлення безперервним екструзійним методом спінених теплоізоляційних термопластичних полімерних виробів будівельного призначення із достатнім рівнем фізико-механічних властивостей для використання їх в якості теплоізоляційних матеріалів для оздоблення будівельних приміщень та ізоляції теплотрас дозволять вирішити задачу зниження витрат енергії, що витрачається в комунальному господарстві та енергетиці.

#### Література:

1. Сівецький В.І., Сахаров О.С., Мікульонок І.О., Сокольський О.Л. Моделювання задач гідропружності в процесах формування полімерних виробів. - К: ЕКМО, 2009. — 106 с.
2. Сахаров А.С., Сивецкий В.И., Сокольский А.Л., Колосов А.Е. Моделирование процесса смешения полимерных композиций в экструзионном смесителе барьерного типа//Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2011. - №12. – С. 3-7.
3. Сівецький В.І., Сокольський О.Л. Конструювання та розрахунок формуєчого інструменту і оснастки для переробки пластмас. - К.: СПД Січкара, 2010. – 104 с.

О.М. ГЕРЦИК<sup>1</sup>, к.х.н., М.О. КОВБУЗ<sup>1</sup>, к.х.н., Л.М. БОЙЧИШИН<sup>1</sup>, к.х.н.,  
Н.П. СЕНЬКІВ<sup>2</sup>, к.х.н.

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, Україна, м.Львів

<sup>2</sup>Львівський медичний інститут, Україна, м.Львів

## КАТАЛІТИЧНІ ЯВИЩА В ПРОЦЕСІ СТВОРЕННЯ МЕТАЛОПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ

В процесі формування композитного матеріалу метал-полімер на поверхні аморфного сплаву  $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{6,5}\text{B}_{7,4}$  відбувається хімічна реакція між  $\text{Cu}$  і гетерофункціональним олігопероксидом, в результаті якої генеруються йони  $\text{Cu}^{2+}$ . В модельних системах досліджено каталітичну активність іонів  $\text{Cu}^{2+}$  на термічну стійкість гетерофункціонального олігопероксиду, що визначає міцність композиту вцілому.

*Ключові слова:* олігоперокси, дериватографія, каталіз.

Металево-полімерні композиції широко застосовуються у сучасних технологіях для створення конструкційних матеріалів особливої міцності, корозійної стійкості, магнітної сприйнятливості [1-3]. Наноструктурованим металевим наповнювачам властива високорозвинута поверхня, яка і відіграє роль реактора для взаємодії металу з полімерними молекулами. В процесі нанесення на поверхню розчинів полімерів першою стадією формування поверхневого покриття можна вважати адсорбцію і адгезивне прищеплення макромолекул до твердої поверхні, що залежить від характеру взаємодії функціональних груп полімеру, їхньої конформації [4].

З метою створення стійких поверхневих покриттів, здатних до склеювання, вибрано олігоперокси (ОП) на основі вінілацетату, 2-третбутил-перокси-2-метил-5гексену-3 і малеїнового ангідриду та мелокомплекси (ОМК) з координованими йонами  $\text{Cu}^{2+}$  (0,30 та 0,85 %) (олігоперокси синтезовані на кафедрі органічної хімії Національного університету «Львівська політехніка»). Наявність пероксидної групи забезпечує зшивання поверхневих адсорбованих шарів, їх адгезію. В процесі взаємодії полімеру з металевією поверхнею, наприклад, аморфними металевими сплавами на основі заліза, зокрема,  $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{6,5}\text{B}_{7,4}$  [5], відбувається часткове окиснення металу, генеруються катіони, які, в свою чергу, можуть каталізувати поверхневі реакції термодисоціації –О-О- груп і приводити до непродуктивного використання олігомеру.

Для оцінки термодисоціації –О-О- груп, каталізованих йонами перемінної валентності (координовані йони  $\text{Cu}^{2+}$ ) застосовано дериватографію.

Згідно кінетичним параметрам процесу термодисоціації некоординованого олігопероксиду (таблиця) в інтервалі температур (408÷483) К спостерігається явна трьохкратна втрата маси, а екзоэффект цієї ділянки можна розділити на чотири стадії. Визначені температури максимумів виділених піків 420 К, 429,6 К, 445,4 К і 450 К свідчать про паралельно-послідовні процеситермодеструкції пероксидного олігомеру. Основна стадія в інтервалі (393÷428,6) К характеризується досить високою швидкістю  $v=0,024$  мг/с з втратою (18-20) % початкової маси олігопероксиду.

Очевидно руйнування –О-О- зв'язку з викидом газоподібних продуктів відбувається за різним маршрутами. Після цього настає повільніша стадія  $v=0,011$  мг/с з втратою 14,4 % початкової маси, що може бути пов'язано з частковою декарбоксілізацією третьої складової олігопероксиду, а саме малеїнового ангідриду.

Введення в молекулу олігопероксиду координуючого йону  $\text{Cu}^{2+}$  чітко змінює характер термограм. У випадку вмісту в ОМК 0,30 %  $\text{Cu}^{2+}$  ще зберігається ендотермічний пік при 403 К і бімодальність екзотермічного максимуму з температурами піків 419 та 423 К, що свідчить про збереження двостадійності розкладу пероксидних груп при такому вмісті  $\text{Cu}^{2+}$ . Однак, при досягненні 423 К відбувається лавиноподібна деструкція з втратою маси 21 % із швидкістю  $v=0,35$  мг/с.

Таблиця . Результати термічного аналізу ОП

Олігопероксид	$m_0$ , мг	$\Delta T$ , К	$\Delta m$ , мг	$\Delta m$ , %	$v$ , мг/с	$m_t$ , мг/К	$m_f$ , %	$m_r$ , %
<b>ОП</b>	50	323÷393	4,1	8,2	0,010	0,053	40,6±2	59,4±4
		393÷429	9,0	18,3	0,024	0,260		
		429÷483	7,2	14,4	0,011	0,180		
<b>ОМК (0,30 % Cu<sup>2+</sup>)</b>	100	403÷419	8,0	8,0	0,017	0,500	29,0±2	71,0±2
		419÷420	21,0	21,0	0,350	10,50		
<b>ОМК (0,85 % Cu<sup>2+</sup>)</b>	50	331÷412	3,1	6,2	0,003	0,207	54,2±2	45,8±4
		412÷413	24,4	48,8	0,800	12,2		

$m_0$  – початкова маса зразка;

$\Delta m$  – втрата маси в інтервалі температур  $\Delta T$ ;

$v$  - швидкість втрати маси;

$m_t$  – втрата маси на градус;

$m_f$  – повна втрата маси зразка до 473 К, %.

Збільшення вмісту координуючого йону до 0,85 % Cu<sup>2+</sup>, практично, нівелює двостадійність термодисоціації і призводить до миттєвої втрати маси 50% від початкової із швидкістю 0,85 мг/с при 412 К.

Отже, при вмісті 0,30 % Cu<sup>2+</sup> в олігопероксиді не всі групи знаходяться під індукційним впливом йону металу змінної валентності, а при вмісті 0,85 % Cu<sup>2+</sup> деструкція ОМК, практично, одностадійна за рахунок однакової поляризації –О-О- зв'язків і карбоксильних груп малеїнового ангідриду.

Таким чином, при нанесенні поверхневих олігомерних покриттів необхідно враховувати природу адсорбату і твердої поверхні, здатної каталізувати розклад олігопероксиду.

#### Література:

1. Zaichenko A., Mitina N., Kovbuz V. and other, Surface-Active Metal-Coordinated Oligoperoxidic Radical Initiator. 1. The Interrelation Between the Microstructure of Diteriary Oligoperoxides and Their Ability to Form Stable Metal Complexes // J. Pol. Sci.-2000.- Vol. A38.- P. 516-527.
2. Kovbuz M.O., Hertsyk O.M., Mitina N.E., Khimyak Y.Z., Bednarska L.M. Formation of protective coating on amorphous metallic surfaces by controlled adsorption of functional oligoperoxides from aqueous solutions // Polish J.Chem.-2008.-Vol.82.-P.93-100.
3. Hertsyk O., Kovbuz M., Yezerska O. and other, Optymization of the preparation of oligoperoxide films on an amorphous metallic surface Fe-(Me)-Si-B // Chemistry of Metals and Alloys.-2009.-Vol.2.-P.94-101.
4. Герцик О.М., Ковбуз М.О., Бойчишин Л.М. Конформаційні особливості поліфункціональних олігопероксидів на межі фаз різної природи // Хімія, фізика і технологія поверхні.-2011.-Т.2.-№ 3.-С. 266-270.
5. Герцик О.М., Борисюк А.К., Ковбуз М.О. та ін. Вплив диспергування та полімерного покриття на магнітні властивості аморфного сплаву Fe<sub>73,1</sub>Cu<sub>1,0</sub>Nb<sub>3,0</sub>Si<sub>15,5</sub>B<sub>7,4</sub> // Фіз-хім. механ. матер.–2010.-Т. 46.-№ 2.-С.125-129.

Р.Г. ДОМНІЧЕНКО  
ДЗ Луганський національний університет імені Тараса Шевченка

### ВОДРОЗЧИННІ ЕПОКСИДНІ ЛАКОФАРБОВІ МАТЕРІАЛИ

Сучасний рівень розвитку технології водорозчинних лакофарбових матеріалів надає можливість переходу від традиційних органорозчинних систем до водорозчинних у цілому ряді галузей використання.

У теперішній час в Україні невпинно зростають потреби в полімерних покриттях, які забезпечують високий рівень захисту різних матеріалів і виробів. Серед таких покриттів широкого розповсюдження набули лакофарбові матеріали, якість яких визначається хімічною природою та будовою полімерів, наявністю пігментів, наповнювачів, модифікуючих добавок, технологією нанесення. Внаслідок економічних перетворень в Україні виникла низка актуальних проблем, пов'язаних з удосконаленням виробництва лакофарбових матеріалів підвищеної якості, забезпеченням їх конкурентоспроможності.

Одним із шляхів розв'язання цих проблем є створення наповнених полімерних композиційних матеріалів з високими експлуатаційними властивостями, що базується на цілеспрямованому виборі компонентів, управлінні процесами взаємодії між ними та економічною ефективністю їх використання.

Сучасний стан розвитку економіки України зумовлює появу низки актуальних проблем, пов'язаних з удосконаленням виробництва та підвищенням рівня екологічної безпеки продукції, зокрема, лакофарбових матеріалів, у поєднанні з високими експлуатаційними властивостями покриттів на їх основі. В усьому світі висуваються дуже високі вимоги до екологічної безпеки лакофарбових товарів. Досить перспективним і актуальним напрямом є збільшення використання лакофарбових композицій, які не містять органічних розчинників.

На сьогоднішній день водорозчинні лакофарбові матеріали складають приблизно 8% ринку високоякісних лакофарбових матеріалів, 37% ринку матеріалів для фарбування консервної тари та пластмас, 23% ринку лакофарбових матеріалів для дерева, 36% ринку матеріалів загального промислового призначення, 68% ринку серійних автоемалей та 90% ринку будівельних лакофарбових матеріалів.

На початку 1970-х років у автомобілібудівництві з'явилися ґрунтовки, які наносилися електроосадженням. Потім були розроблені водорозчинні шпаклівки та базисні емалі. З урахуванням вищевикладеного на сьогоднішній день водорозчинні матеріали найбільш перспективні для даної галузі, а також для будівництва.

Формування споживних властивостей лакофарбових матеріалів відбувається стадії розробки та гарантуються ретельним дотриманням якості сировини для лакофарбових матеріалів, рецептури та технології виготовлення, умов транспортування та зберігання лакофарбових матеріалів.

Соціальне призначення епоксидних лакофарбових матеріалів обумовлює їх відповідність суспільно необхідним потребам, доцільність збуту та споживання, визначає набір показників якості. Лакофарбові матеріали на основі діанових епоксидних смол знайшли найбільше промислове використання.

Функційність епоксидних лакофарбових матеріалів – споживна властивість, яка обумовлює їх використання за призначенням. Епоксидні лакофарбові матеріали завдяки унікальним властивостям застосовують в якості протикорозійних, хімічностійких, а також спеціальних покриттів, призначених для судобудівництва, харчової промисловості, дезактивуємих. Вони мають високі захисні властивості, здатність захищати пофарбовану поверхню від руйнівного впливу чинників оточуючого середовища (вологи, температури, газів, сонячної радіації і т. д.) або хімічних реагентів (бензину, масла, кислот та ін.).

Захисні властивості покриттів в більшості визначаються характером взаємодії на межі плівка – метал.

Найбільш поширеною кількісною оцінкою атмосферостійкості є термін служби лакофарбових покриттів в умовах експлуатації. Покриття на основі епоксидних смол мають низьку атмосферостійкість, що пов'язано з недостатньою стійкістю до УФ - та сонячного світла, і невисоку термічну стабільність. Мала світлостійкість епоксидних лакофарбових покриттів пояснюється тим, що руйнування полімеру під впливом світла пов'язане із процесами деструкції ланцюгів молекул.

Лакофарбові матеріали на основі епоксидних олігомерів виявляють високу корозійну стійкість, стійкість до дії розчинників, високі фізико-механічні властивості і відмінну адгезію, що є особливо важливим для покриттів.

Епоксидним покриттям характерна висока адгезія завдяки наявності в структурі епоксидних олігомерів та більшості затверджувачів вільних функціональних груп. Справа в тому, що залежність між міцністю адгезійного зв'язку металу з полімером від вмісту в останньому активних функціональних груп має в більшості випадків екстремальний характер.

Експлуатаційні показники визначаються здатністю витримувати вплив механічних чинників – твердістю покриттів, міцністю плівки до удару, еластичністю покриттів до згинання.

Побудова залежності показників механічних властивостей від  $T_c - T_0$  для композицій дозволить прогнозувати властивості покриттів в заданому температурному інтервалі та склад зв'язуючого.

Важливою технічною характеристикою плівкоутворювачів є термостійкість – здатність матеріалу не змінювати властивості при нагріванні. Вона визначається в основному хімічною природою полімеру, тобто міцністю хімічних зв'язків в його молекулі. Термостійкість епоксидів складає  $\approx 200^\circ\text{C}$ .

Підвищенню термостійкості та уповільненню процесу термоокислювальної деструкції полімерних покриттів сприяє використання таких наповнювачів, як алюмінієва пудра, азбест, скловолокно, діоксид титану, а також спеціальних добавок – антиоксидантів.

Показники нешкідливості лакофарбових матеріалів визначають, з одного боку, зручність їх споживання, з іншого - екологічні властивості матеріалу.

Таким чином, епоксидні лакофарбові матеріали мають унікальні властивості. Їх застосовують в якості протикорозійних, хімічностійких, а також спеціальних покриттів. Для них характерні високі захисні властивості, здатність захищати пофарбовану поверхню від руйнівного впливу чинників оточуючого середовища (вологи, температури, газів, сонячної радіації і т. д.) або хімічних реагентів (бензину, масла, кислот та ін.).

Виходячи з вищевикладеного, особливого значення набувають дослідження, пов'язані з розробкою способів поліпшення експлуатаційних властивостей епоксидних покриттів, методів прогнозування їх надійності та довговічності. Ці напрями є науковим підґрунтям для розробки високоефективних водорозчинних композиційних покриттів на основі епоксидних плівкоутворювачів.

Г.О. ОГАР, О.М. ШЕВЧУК, В.С. ТОКАРЕВ  
 Національний університет „Львівська політехніка”, Україна, м.Львів

### ФОТОПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ-КО-МАЛЕЇНОВИЙ АНГІДРИД З ПРИЩЕПЛЕНИМИ ФРАГМЕНТАМИ БЕНЗОЇНУ

В роботі описується метод формування фотополімерних композицій з використанням нового макрофотоініціатора (МФІ) на основі метилметакрилат-ко-малеїновий ангідрид з прищепленими фрагментами бензоїну. Досліджено кінетику затвердіння фотокомпозиції на основі ненасичених поліестерів та продемонстровано ефективну структуруючу активність МФІ.

*Ключові слова:* полімерний фотоініціатор, фотополімерна композиція.

На сьогоднішній день існує нагальна потреба у композиційних матеріалах, які б швидко отверджувались при кімнатній температурі, але тривалий час зберігали життєздатність за нормальних умов. Ця задача вирішується створенням полімерних матеріалів, що містять у своєму складі фотоініціатори та тверднуть при опромінюванні кварцовою лампою або лазером. Останнім часом особливу увагу привертають полімерні фотоініціатори, які мають ряд переваг порівняно з їх низькомолекулярними аналогами. Так поряд з ініціюючими вони можуть мати поверхнево-активні, адсорбційні, загущуючі та інші властивості, корисні для створення наповнених фотокомпозицій, зокрема для стоматології, для полімерної модифікації поверхонь, створення сенсорів, офсетних друкарських форм, тощо.

Полімерні фотоініціатори – це макромолекулярні системи, що містять прищеплені чи внутрішньоланцюгові хромофори, які при абсорбції світла здатні генерувати активні частинки, що можуть ініціювати полімеризацію чи перехресне зв'язування моно- чи мультифункціональних мономерів і олігомерів. Найбільш розповсюджені макрофотоініціатори, які здатні генерувати активні частинки за вільно-радикальним механізмом. На сьогоднішній день у літературі виділяють два типи вільнорадикальних макрофотоініціаторів: такі, що здатні до так званої «фотофрагментації» (І тип), та гідроген відщеплюючі хромофори (ІІ тип). Прикладами макрофотоініціаторів І типу є полімери, які несуть у бічному ланцюгу метиловий етер бензоїну і полімерні трихлоро- і  $\alpha$ -аміноацетофенони. Більшість макрофотоініціаторів ІІ типу базуються на бензофеноні, що пов'язано з їх низькою вартістю. Також в останні роки розвивається напрям створення нових полімерних ініціаторів, що містять у своєму складі групи тіоксантону, антрахінону, камфорохінону.

В даній роботі викладаються результати з синтезу та використання нового макрофотоініціатора (МФІ) на основі статистичного кополімеру метилметакрилат-ко-малеїновий ангідрид (ММА-МА) з прищепленими фрагментами бензоїну (рис.1).

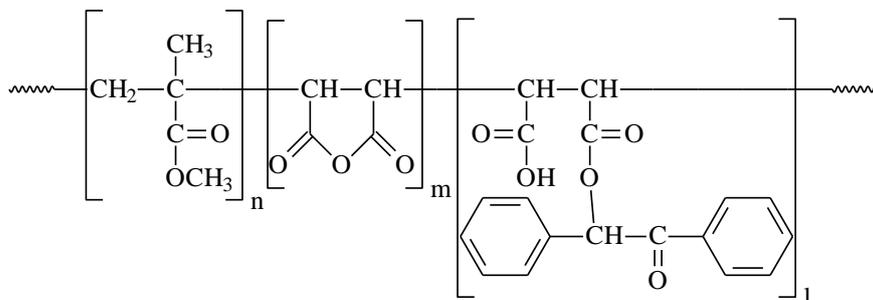


Рис. 1 Макрофотоініціатор на основі метилметакрилат-ко-малеїновий ангідрид з прищепленими фрагментами бензоїну (МФІ)

Нами розроблено метод введення бензоїну у структуру ММА-МА реакцією полімераналогічного перетворення за механізмом каталітичного ацилювання спиртів ангідридами і досліджено основні закономірності цього процесу. Було виявлено, що ефективним каталізатором цієї реакції є 4-додецилбензен-сульфонатна кислота, яка дозволяє вводити до 15% ланок бензоїну. Зокрема, в цьому дослідженні використовували МФІ, що містив 15 % бензоїну.

Фотоініціюючі властивості синтезованого МФІ оцінювали у порівнянні з вихідним бензоїном за результатами затвердіння фотополімерної композиції на основі поліестерної смоли ПЕ-246 та олігоестеракрилату ТГМ-3. Вміст фотоініціаторів становив 2,6 і 4,8 % мас. для бензоїну; 2,0 і 4,8 % мас. для МФІ. Для прискорення затвердіння в деякі з композицій додавали фотосенсибілізатор еозин Н в кількості 1,5 % мас. Кінетику затвердіння досліджували визначенням вмісту гель-фракції у композиції (рис. 2, а). Крім того виміряли поверхневу твердість плівок затверджених композицій на маятниковому приладі М-3 (рис. 2, б), яка є важливою характеристикою їх фізико-механічних властивостей.

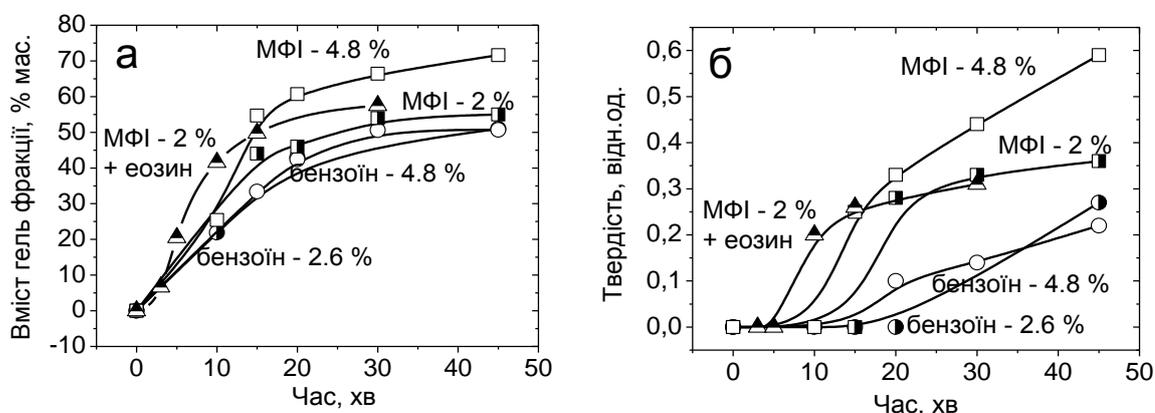


Рис. 2. Кінетичні залежності вмісту гель-фракції (а) та твердості плівок за М-3 (б) у фотополімерних композиціях від часу фотополімеризації

З аналізу наведених кінетичних залежностей вмісту гель-фракції від концентрації фотоініціаторів (рис. 2, а) витікає, що прищеплення бензоїну до макроланцюгів ММА-МА приводить до підвищення ефективності фотоініціювання. Так швидкість процесу, при однаковому масовому вмісті бензоїну і МФІ у композиції, є вищою для полімерного фотоініціатора, незважаючи на те, що фактичний вміст ланок бензоїну в другому випадку майже в 7 разів менше ніж у першому. Крім того, використання полімерного фотоініціатора дозволяє не тільки пришвидшити процес, але й підвищити ступінь затвердіння. Максимальний вміст гель-фракції (близько 70%) у наших дослідженнях, досягався при введенні у склад композиції МФІ у кількості 4,8 %, а бензоїн за цих умов забезпечував тільки біля 50%. Введення у композицію еозину Н суттєво підвищує швидкість затвердіння, тобто зв'язування бензоїну з полімерним ланцюгом не заважає його взаємодії з фотосенсибілізатором.

Найважливішим результатом є те, що застосування полімерного фотоініціатора дозволяє суттєво (в декілька разів) підвищити поверхневу твердість плівок затверджених композицій у порівнянні з композиціями з низькомолекулярним фотоініціатором бензоїном (рис. 2, б), при чому це підвищення є значно більшим, ніж зростання вмісту гель-фракції.

Таким чином, в результаті проведеної роботи показана доцільність використання у фотополімерних композиціях бензоїну, зв'язаного з полімерними молекулами, у виді МФІ. При цьому суттєво підвищується ефективність фотоініціювання і покращуються фізико-механічні властивості затверджених композицій.

Е.А. ЦВИРКУН, Ю.Р. ЭБИЧ, проф., С.Н. ЗЫБАЙЛО, к.т.н., А.Ю. ПОЛОЗ, к.т.н.  
Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Украина, г. Днепропетровск

## ОЦЕНКА ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ТРЕТИЧНЫХ АЛКОКСИАМИНОВ В АНАЭРОБНЫХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Выполнена оценка влияния величины алкоксирадикала в элементоорганических аминах на их параметры растворимости, поверхностную энергию и показана возможность целенаправленного регулирования этих параметров и соответственно адгезионной прочности клеевых соединений стали вследствие изменения величины алкоксирадикала в их структуре.

*Ключевые слова:* анаэробные композиции, элементоорганические алкоксиамины, поверхностная энергия, клеевые соединения стали

Одним из приоритетных направлений создания клеевых композиций конструкционного назначения является разработка новых анаэробных составов с улучшенными технологическими и эксплуатационными характеристиками при использовании экологически безопасных и энергосберегающих технологий. Анаэробные клеевые композиции просты в применении, не требуют для отверждения особых микроклиматических условий, обладают высокими антикоррозионными свойствами по отношению к металлам, могут эксплуатироваться в широком диапазоне температур, химически стабильны и стойки к влиянию различных сред.

При разработке новых составов анаэробных клеевых композиций значительный научный и практический интерес представляет выбор системы их низкотемпературного ( $\leq 20^{\circ}\text{C}$ ) отверждения, обеспечивающей требуемую жизнеспособность композиций, высокую скорость отверждения и необходимый комплекс эксплуатационных свойств.

С учетом значительно возрастающих затрат на проведение экспериментальных исследований в последнее время все более привлекательными и распространенными становятся расчетные методы оценки эффективности применения различных систем отверждения анаэробных композиций в зависимости от химического строения основных компонентов – пероксидных (гидропероксидных) инициаторов полимеризации основных компонентов [(мет)акрилатов] и ускорителей процесса отверждения – третичных аминов.

С определением адгезии как поверхностного явления при склеивании субстратов основное внимание при выполнении расчетов было уделено важнейшим параметрам компонентов отверждающих систем – их поверхностной энергии и энергии когезии. Оценку этих параметров осуществляли с применением расчетного метода атомных инкрементов, предложенного А.А. Аскадским для характеристики важнейших физико-химических характеристик соединений различной химической природы. Такая характеристика была выполнена для перспективных элементоорганических третичных аминов (кремний, титан, борсодержащих алкоксиаминов) при их применении в сочетании с наиболее применяемым тоннажным пероксидным-отвердителем – пероксидом бензоила при отверждении промышленно производимого в Украине олигоэфиракрилата МГФ-9.

С учетом данных рентгеноструктурного анализа выполнены расчеты инкрементов Ван-дер-ваальсового объема атомов бора, титана и атомов кислорода, связанных с этими атомами. Найденные значения этих инкрементов использовали для последующих расчетов параметра растворимости и поверхностной энергии алкокси- и аминокалкоксиборатов, аминокалкоксититанатов.

Согласно полученным данным (таб.) с увеличением алкоксирадикала у атома бора параметр растворимости и поверхностная энергия соединений увеличиваются симбатно, при этом увеличение поверхностной энергии значительно превосходит увеличение параметра растворимости, что позволяет регулировать ее путем введения алкоксирадикала заданной длины в состав триалкокси-, аминокалкоксиборатов (рис.1). Увеличение же

алкоксирадикала у атома титана, наоборот, приводит к уменьшению параметра растворимости и поверхностной энергии аминоксидтитанатов(табл.).

Таблица. Расчетные физико-химические характеристики триалкоксиборатов и аминоксидтитанатов

Химическая формула	Ван-дер-ваальсовый объем, $\text{Å}^3$	Эффективная мольная энергия когезии, Дж/моль	Параметр растворимости, $(\text{МДж/м}^3)^{1/2}$	Поверхностная энергия, $\text{мДж/м}^2$
$\text{В}(\text{ОСН}_3)_3$	102,5	13885,5	15,00	18,20
$\text{В}(\text{ОС}_2\text{Н}_5)_3$	153,8	22007,1	15,41	22,00
$\text{В}(\text{ОС}_3\text{Н}_7)_3$	205,1	30128,7	15,62	24,86
$\text{В}(\text{ОС}_4\text{Н}_9)_3$	256,4	38250,3	15,74	27,20
$(\text{Н}_3\text{СО})_3\text{Тi}[\text{ОСН}_2\text{СН}_2\text{N}(\text{СН}_3)_2]$	204,1	71565,6	24,13	59,25
$(\text{Н}_7\text{С}_3\text{О})_3\text{Тi}[\text{ОСН}_2\text{СН}_2\text{N}(\text{СН}_3)_2]$	306,7	87808,5	21,80	55,41
$(\text{Н}_9\text{С}_4\text{О})_3\text{Тi}[\text{ОСН}_2\text{СН}_2\text{N}(\text{СН}_3)_2]$	358,0	95930,1	21,09	54,61
$(\text{Н}_{13}\text{С}_6\text{О})\text{Тi}(\text{ОС}_4\text{Н}_9)_2[\text{ОСН}_2\text{СН}_2\text{N}(\text{СН}_3)_2]$	395,2	101344,6	20,63	54,01
$(\text{Н}_{27}\text{С}_{13}\text{О})\text{Тi}(\text{ОС}_4\text{Н}_9)_2[\text{ОСН}_2\text{СН}_2\text{N}(\text{СН}_3)_2]$	514,9	120295,0	19,69	53,74
$(\text{Н}_9\text{С}_4\text{О})_2\text{Тi}[\text{ОСН}_2\text{СН}_2\text{N}(\text{СН}_3)_2]_2$	369,7	101178,9	21,32	56,37

Прочность клеевых соединений стали Ст.3 и Ст.20 при равномерном отрыве зависит от величины поверхностной энергии вводимых в анаэробные композиции элементоорганических алкоксиаминов и выражается экстремальной зависимостью (рис.2). При этом, увеличение поверхностной энергии аминоксидтитанатов вследствие уменьшения алкоксирадикала у атома титана оказывает влияние на величину адгезионной прочности соединений при изменении числа атомов углерода в алкоксирадикале до трех.

$\gamma$ , мДж/м<sup>2</sup>

$\sigma_\epsilon$ , МПа

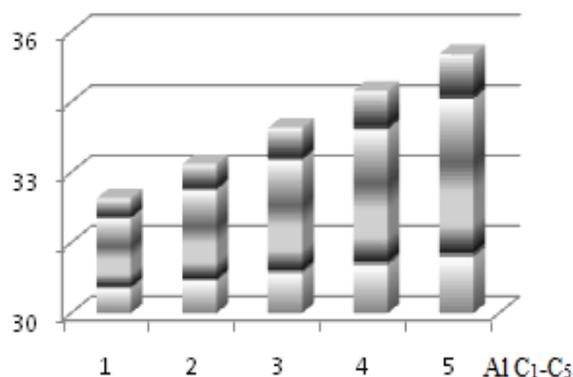


Рис. 1. Зависимость поверхностной энергии  $\gamma$  от алкоксирадикала (Al C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) в ди(алкоксиаминоалкокси)боратах

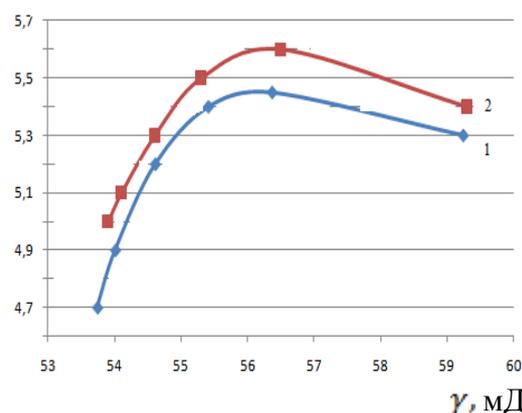


Рис. 2. Влияние поверхностной энергии  $\gamma$  аминоксидтитанатов на прочность при отрыве ( $\sigma_\epsilon$ ) склеенных при 20<sup>0</sup>С стальных образцов: 1 – Ст.3; 2 – Ст.20

Таким образом, химическое строение элементоорганических алкоксиаминов влияет на прочность металлополимерных соединений, а рассчитанные их физико-химические характеристики позволяют прогнозировать адгезионные свойства новых анаэробных клеевых композиций, целенаправленно подойти к решению конкретных технических задач, значительно сократив материальные затраты и время при проведении исследований.

Е.А. ПАЩЕНКО, д.т.н., О.В. ЛАЖЕВСКАЯ, к.т.н., А.Н. ЧЕРНЕНКО, А.О. ВОЗНЮК  
Институт сверхтвердых материалов им. В.М. Бакуля НАН Украины, г. Киев

## ОСОБЕННОСТИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ

В работе рассмотрены особенности отверждения эпоксидных олигомеров, модифицированных аминоккомплексами металлов, изученные методами ДТА и ИК-спектроскопии.

*Ключевые слова:* модифицированные эпоксидные олигомеры, комплексы металлов, отверждение

Модифицирование эпоксидных олигомеров производилось с целью получения двухуровневых полимерных систем, способных находится в разных структурных состояниях, и тем самым склонных к самопроизвольным обратимым структурным перестройкам в соответствии с условиями, возникающими в зоне динамического контакта. В исследованиях были использованы эпоксидные олигомеры, модифицированные путем введения в ковалентную сетку координационных химических связей.

Аминоккомплексные производные металлов вводились в состав эпоксидных олигомеров в количестве 5–20 мол. %. Хроматограммы фиксируют общее повышение молекулярной массы модифицированных олигомеров.

Нас интересовали два аспекта строения металлокомплексных фрагментов в составе полученного продукта – полнота их вхождения в состав олигомера и структурный тип. Изменение положения полос поглощения в ИК-диапазоне, относящихся к связи N–H в составе аминокгрупп (в частности, сдвиг в область более низких частот относительно полосы  $\sim 3300 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей свободным аминокгруппам), позволяет предположить тетрааминную структуру металлокомплексных фрагментов в модифицированных олигомерах. При этом аминокгруппы в исходном состоянии в составе модифицированного олигомера практически отсутствуют.

Особенности отверждения полученных олигомеров в значительной степени определяются присутствием в их структуре большого количества металлокомплексных фрагментов. Наиболее распространенные отвердители, в частности, ангидриды, а также первичные и вторичные амины, вступая во взаимодействие с эпоксидными группами, разрушают металлокомплексные фрагменты уже на ранней стадии отверждения. Это нарушает генетическую связь между структурой исходного олигомера и образующейся полимерной сетки. Эффективным отвердителем в данном случае оказался 2-этил,4-метилимидазол.

Процесс отверждения модифицированных эпоксидных олигомеров 2-этил-4-метилимидазолом исследовался методами ДТА и ИК-спектроскопии. На всех кривых присутствует явно выраженный экзоэффект, находящийся для различных олигомеров в температурном интервале 383–433 К и отражающий выделение тепла в процессе отверждения олигомера. Согласно термограммам, вид центрального иона оказывает существенное влияние на температурную зависимость скорости раскрытия эпоксидных циклов. Присутствие иона  $\text{Ni}^{2+}$  ускоряет процесс в наибольшей степени. Экзопик для олигомера, содержащего ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , смещен в сторону более высоких температур.

Более детальное рассмотрение формы экзопиков ДТА в области 373–473 К свидетельствует о сложном характере процессов, протекающих при отверждении олигомеров, содержащих металлокомплексы. В частности, характерный перегиб в области высокотемпературного «плеча» на всех полученных кривых свидетельствует о том, что на завершающей стадии отверждения олигомеров параллельно с формированием полимерной сетки протекает другой процесс, возможно, сопровождающийся поглощением тепла. Форма кривых ДТА говорит о том, что предполагаемый

параллельный процесс развивается во всех изучаемых системах выше температуры максимального тепловыделения.

С целью обнаружения параллельного процесса структурообразования, развивающегося при отверждении модифицированных эпоксидных олигомеров, образцы были подвергнуты термообработке при температурах на 20 К ниже положения максимумов кривых ДТА. Исследование полученных продуктов отверждения с помощью ИК-спектроскопии показали наличие значительного количества нераскрытых эпоксидных циклов, концентрация которых фиксируется по интенсивности полосы 850–860 см<sup>-1</sup>, связанных с колебаниями связей С–О в составе эпоксидного цикла (рис.).

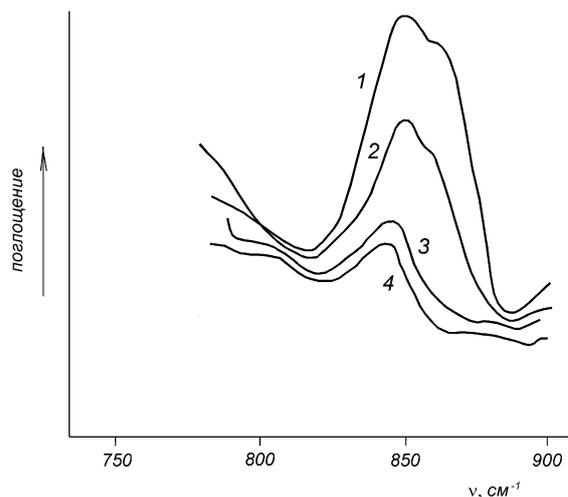


Рис. ИК-спектры продуктов неглубокого низкотемпературного отверждения олигомера ЭД-24, модифицированного комплексными производными Ni<sup>2+</sup>. Полосы относятся к колебаниям связей С–О в составе эпоксидного цикла. T<sub>отв.</sub> = 373 К; продолжительность отверждения, мин.: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 120; 4 – 240

Исследование «недополимеризованных» систем методом ДТА позволило выявить второй, параллельный процесс структурообразования, развивающийся в исследуемых олигомерах при их отверждении. На кривых ДТА для всех образцов фиксируется эндотермический эффект в температурном интервале, лежащем несколько выше температуры максимума экзоэффекта отверждения исходных образцов олигомера.

Данный результат свидетельствует о том, что структурообразование полимера в процессе отверждения модифицированных связующих не сводится к формированию полимерной сетки за счет раскрытия эпоксидных циклов.

Изменение формы полосы ~ 3300 см<sup>-1</sup> на ИК-спектрах, относящейся к аминогруппам в составе металлокомплексного фрагмента олигомера позволило предположить, что наблюдаемый эндотермический эффект связан с перестройкой структуры комплекса. В частности, фиксируется своеобразное раздвоение полосы ~ 3300 см<sup>-1</sup>. Для некоторой доли аминогрупп частоты валентных колебаний смещаются в более высокочастотную область, что может свидетельствовать об их выходе из состава тетрааминного комплекса. Параллельно наблюдается сдвиг полосы 1720 см<sup>-1</sup>, соответствующей валентным колебаниям карбонильной группы, в низкочастотную область. Это позволяет предположить, что в процессе перестройки структуры металлокомплексного фрагмента олигомера две аминогруппы из четырех, входивших в состав исходного соединения, замещаются другими донорными группами – карбонильными. Последние входят в состав молекулярного фрагмента аминокислоты, привитого к исходному эпоксидному олигомеру в процессе его модифицирования.

Дальнейшие исследования методом ЭПР позволили предположить, что при отверждении эпоксидных олигомеров, модифицированных аминоккомплексами металлов, помимо формирования сетки за счет раскрытия эпоксидных циклов, возможен переход тетрааминной структуры металлокомплексных фрагментов в хелатную. Это создает предпосылки для формирования абразивных и антифрикционных композитов, представляющих собой двухуровневые системы, способные к обратимому изменению структуры и свойств в переменных внешних условиях.

В.М. МИХАЛЬЧУК, д.х.н., проф., С.В. ЖИЛЬЦОВА, Р.И. ЛЫГА, к.х.н., А.А. ЛУГОВАЯ,  
Д.В. ГУРТОВОЙ

Донецкий национальный университет, Украина, г. Донецк

## ЭПОКСИДНО-СИЛОКСАНОВЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ И ЭТОКСИСИЛАНОВ

Золь-гель методом получены эпоксидно-силоксановые композиты ангидридного отверждения, аминного отверждения и катионной полимеризации. Показано, что введение от 0,5 до 3 мас%  $\text{SiO}_2$  способствует повышению эксплуатационных характеристик полимера: прочности на разрыв, модуля упругости, адгезионной прочности к трудносклеиваемым алюминиевым и титановым сплавам, стойкости к воздействию агрессивных сред. Потенциодинамическим методом изучены антикоррозионные свойства полученных покрытий на поверхности алюминиевого сплава Д-16. Эффективность антикоррозионной защиты сплава эпоксидно-силоксановыми покрытиями аминного отверждения составила 80,1 – 97,5 %.

Эпоксидные композиты, наполненные высокодисперсным диоксидом кремния, давно заняли свою нишу среди полимерных материалов с улучшенными свойствами. Особое место занимают системы, в которых наполнитель сформирован золь-гель методом. При таком способе диспергирования «снизу вверх» образующиеся частицы наиболее равномерно распределяются в полимерной матрице, а их высокоразвитая поверхность обеспечивает эффективную модификацию свойств отвержденного композита.

При получении  $\text{SiO}_2$  золь-гель методом часто используют алкоксиды кремния, в частности, тетраэтоксисилан и его производные. Для улучшения совместимости золь с компонентами полимерной матрицы применяют компатибилизаторы – соединения, в которых одна или несколько алкокси-групп замещены на углеводородный радикал или другой функциональный фрагмент. В данной работе частицы силоксанового наполнителя формировали на основе тетраэтоксисилана и 3-глицидоксипропилтриэтоксисилана в разных мольных соотношениях. Для предотвращения чрезмерного укрупнения частиц в золях гидролитическую поликонденсацию этоксисиланов проводили в присутствии кислотного катализатора – азотной кислоты. Показано, что применение компатибилизатора способствует более быстрой гомогенизации золь с эпоксидной смолой (основой полимерной матрицы композитов) и повышает время гелеобразования, при этом золи не теряют оптической прозрачности.

Для формирования органической составляющей композитов на основе эпоксидных смол разной функциональности (ди- или триэпоксидные олигомеры) применяли ангидридное отверждение в присутствии третичного амина в качестве катализатора отверждения. Показано, что присутствие ускорителя основной природы не оказывает существенного влияния на стабильность золь и размер частиц формирующегося наполнителя. Установлено, что частицы  $\text{SiO}_2$ , полученные *in situ* золь-гель методом, имеют размеры от нескольких десятков нанометров до микрометров, в зависимости от количества введенных этоксисиланов, времени выдерживания золь, соотношения тетраэтоксисилана и компатибилизатора, а также способа введения компонентов золь в эпоксидную смолу.

Показано, что введение в полимерную матрицу даже небольшого количества этоксисиланов (от 0,5 до 3 мас%  $\text{SiO}_2$ ) обеспечивает получение материалов с повышенными относительно немодифицированного эпоксидного полимера эксплуатационными характеристиками: прочностью на разрыв, модулем упругости, адгезионной прочностью к трудносклеиваемым алюминиевым и титановым сплавам, стойкостью к воздействию агрессивных сред. Такой комплекс свойств обеспечивает перспективность применения синтезированных материалов в качестве покрытий, клеев

горячего отверждения, заливочных компаундов и герметиков в строительстве, микроэлектронике, авиационной промышленности.

Использование ангидридов дикарбоновых кислот в качестве отвердителей эпоксидных олигомеров позволяет получать полимерные материалы с повышенной устойчивостью к внешним факторам старения – высоким температурам, окислению, радиации и др. В качестве ускорителей ангидридного отверждения при золь-гель синтезе эпоксидно-силоксановых композитов могут быть использованы ацетилацетонаты переходных металлов, в частности,  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Co}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ . Они эффективно ускоряют процесс отверждения и не влияют на агрегативную устойчивость систем. Природа используемого в качестве катализатора отверждения ацетилацетоната металла влияет на скорость, а возможно и механизм, отверждения, что сказывается на достигаемой полноте отверждения, густоте сшивки, однородности полимерной матрицы и в конечном счете определяет свойства полимеров и композитов. Методами динамического механического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и сканирующей электронной микроскопии исследованы эпоксидные полимеры и эпоксидно-силоксановые композиты, отвержденные ангидридом в присутствии ацетилацетонатов металлов. Показано, что эффективная густота сшивания полимеров зависит от природы ускорителя отверждения и возрастает в ряду  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Co}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ . Формирование силоксанового наполнителя *in situ* приводит к снижению концентрации межузловых цепей и температуры стеклования. Независимо от используемой эпоксидной смолы и наличия в системе наполнителя, максимальная густота сшивания достигается при использовании в качестве катализатора отверждения ацетилацетоната хрома.

В качестве отвердителей эпоксидных смол также используются амины различного строения. Композиты на основе диэпоксида и двух отвердителей (поли(оксипропилен)триамина (ПОПТА) и цианэтилированного диэтилентриамина (УП-0633М)), получали с помощью золь-гель метода и исследовали методом термомеханического анализа. Введение возрастающего количества силоксановых частиц приводит к снижению густоты сетки полимера и, соответственно, падению температур стеклования и высокоэластичности. Однако, при этом наблюдается волнообразное увеличение модуля высокоэластичности, пики которого наблюдаются при концентрациях  $\text{SiO}_2$  1 и 4,5 масс.% в случае ПОПТА, и 1 и 3 масс.% в случае УП-0633М. При этом, выход золь-фракции не превышал 4 %.

Эпоксидно-силоксановые композиты являются перспективными и в плане антикоррозионной защиты металлических подложек. Потенциодинамическим методом изучены антикоррозионные свойства тонких (10 мкм) пленочных покрытий на поверхности пластин алюминиевого сплава Д-16. Установлено, что данные эпоксидно-силоксановые покрытия катионной полимеризации и аминного отверждения повышают антикоррозионное сопротивление подложки от  $0,250 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$  для непокрытой пластины до  $0,396 - 9,95 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$  и для покрытой алюминиевой подложки. Измеренные значения плотности тока коррозии  $I_{\text{сог}}$  при содержании полисилоксановой составляющей 1 - 6 масс. % снижаются до  $2,51\cdot 10^{-6} - 6,31\cdot 10^{-5} \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$  по сравнению с  $I_{\text{сог}}^0 = 1,00\cdot 10^{-4} \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ . Сравнение пассивации плотности тока показало, что гибридные покрытия аминного отверждения проявляют отличную антикоррозионную устойчивость.

Кроме того, при использовании систем, в которых эпоксидную составляющую отверждали с использованием поли(оксипропилен)триамина, значения потенциала коррозии и потенциала питтинговой коррозии алюминиевого сплава увеличиваются более, чем на 100 мВ. Это также является признаком меньшей восприимчивости покрытого субстрата к коррозии. Рассчитанная эффективность антикоррозионной защиты сплава Д-16 данными покрытиями составила 80,1 – 97,5 %.

О.В. ЖОВТУН, І.А. ГОРБАНЬ, Р.К. ДЗЮБА, Л.М. КУХАРЕНКО  
 Національний технічний університет України  
 «Київський політехнічний інститут», м. Київ

## КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРІВ

Робота присвячена аналізу ефективності виготовлення багатошарової плівки методом соекструзії.

Соекструзія - це процес отримання багатошарових матеріалів, що представляють із себе комбінацію з декількох полімерних шарів, за один цикл. За допомогою цього методу можна робити величезний асортимент плівок з властивостями, які неможливо отримати шляхом звичайної одношарової екструзії. Метод соекструзії дозволяє виробляти так звані «бар'єрні плівки» із заданими бар'єрними властивостями по відношенню до різних газів і рідин, забезпечити плівці необхідну хімічну і механічну стійкість, усадочні властивості, міцність на удар, прокол і роздирання, склеюємість, стійкість до впливу високих чи низьких температур, еластичність або жорсткість, здатність протягом тривалого часу зберігати смакові якості і аромат упакованого продукту.

У виробництві соекструзійних плівок знаходять застосування ті ж типи екструдерів, що і у виробництві однорідних плівок (звичайно ж, з повністю іншим рішенням головок екструдерів). В процесі соекструзії використовуються як мінімум два, але частіше більше число екструдерів, забезпечених спільною голівкою. Струмені різних пластмас з'єднуються в філь'єрах, що утворюють кінцеву частину головки, рідше - безпосередньо після виходу з головки. Подібно як у випадку одношарових плівок соекструзійні плівки виробляються як по технології екструзії з роздуванням, так і шляхом екструзії плоских плівок. Схеми обох технологій представлені відповідно на рис. 1 і рис. 2

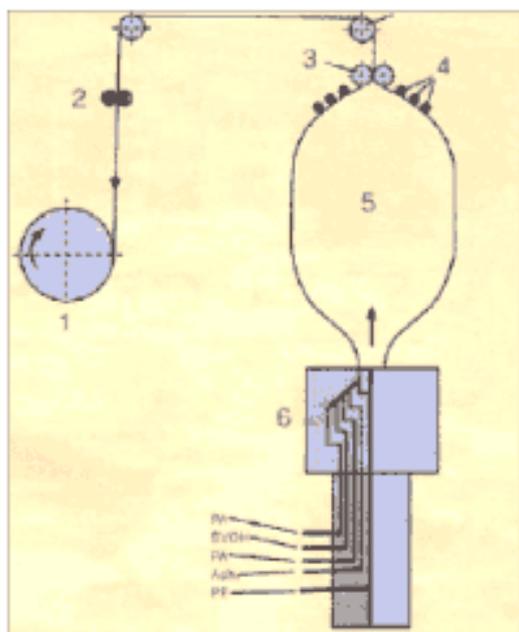


Рис.1. Схема лінії для соекструзії з роздуванням 1 – скручування готової п'яти-слойної соекструзійної плівки, 2 – обрізка країв рукава, 3 – притискні ролики, 4 – напрямні ролики, 5 – рукав

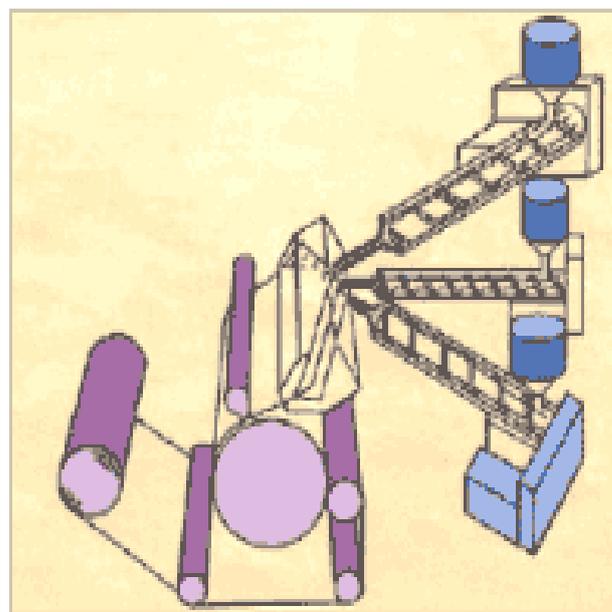


Рис.2. Схема лінії для соекструзії плоскої плівки

з постійно підтримуваним тиском, б – голівка роздування, що обертається

Процес соекструзії вимагає застосування полімеру в розплавленому стані, що зв'язує взаємно непоєднувані полімери. У підсумку виробнича лінія повинна складатися з більшого числа екструдерів для отримання багатошарової плівки, ніж це обумовлено кількістю полімерів, узятих для отримання функціональних шарів. Однією з істотних переваг виробництва багатошарових плівок методом соекструзії є економічність процесу. З точки зору запобігання виникнення відходів, істотною перевагою є можливість досягнення високої бар'єрності при значно меншій товщині в порівнянні з багатошаровими плівками, одержуваними шляхом ламінування.

Гнучкі соекструзионні плівки найчастіше проводяться у вигляді трьох-, п'яти-, а також семишарових структур. В останні роки з'явилися семишарові структури, в яких до п'яти слоїної соекструзионної плівки шляхом ламінування додаються шари орієнтованих плівок, наприклад: плівки OPP, PET, BOPP, як правило, заповнені реверсивним текстом, тобто знаходяться в результаті між шарами. У разі соекструзійних плівок за участю шару сополімера EVOH товщиною близько 7 мкм при правильному оберіганні його від проникнення вологи проникність по кисню знижується навіть нижче  $1 \text{ см}^3/\text{м}^2 \times 24 \text{ год.} \times 0,1 \text{ МПа}$  (при відносній вологості 50% і температурі 23 С). Збільшення бар'єрності по кисню соекструзійних плівок з шарами PA, без участі сополімера EVOH, досягається шляхом збільшення шару PA. Проникність по кисню на рівні  $10 \text{ см}^3/\text{м}^2 \times 24 \text{ год.} \times 0,1 \text{ МПа}$  при тих же умовах досягається лише при товщині шару PA близько 60 мкм.

Методом соекструзії виробляються також стретч плівки, в яких середній шар з лінійного поліетилену низької щільності, а в даний час також з металлоценових поліетиленів забезпечує високу міцність при сильному розтягуванні, а поверхневий шар - достатнє зчеплення, заради захисту вантажної одиниці або ж для формування обгортки на продукті.

До соекструзії відносять також багатошарові пакувальні плівки, як гнучкі, так і жорсткі, які є композитами поліолефінів з мінеральною сировиною, що базуються на вапняку або доломіті, якими особливо багата земля. Початок виробництва цих матеріалів під загальною назвою «Еколін» шведською фірмою «Ecolean AB» стало виразом прагнення до зменшення негативного впливу на природне середовище при виробництві та використанні упаковки. В даний час ці матеріали виробляються в широкому асортименті, призначені головним чином для упаковки продуктів харчування. Зараз частка мінералів у складі Еколін в залежності від асортименту становить від 30 до 60%.

Очікується, що цілеспрямовано буде зростати частка мінеральної сировини, щоб у підсумку досягти 45-56%. Настільки висока ступінь використання мінеральної сировини у виробництві Еколін привела до того, що в результаті заміщення ними інших видів пакувальних матеріалів зберігається 30-60% дефіцитного викопного сировини, головним чином, нафти. Порівняльні дослідження оцінки життєвого циклу упаковок з еколінових матеріалів показали, що негативний вплив на природне середовище матеріалів і упаковок з Еколін менше на 30-70%.

Метод соекструзії для виготовлення багатошарової плівки є більш перспективним, ніж інші методи. Перевагою є можливість досягнення високої бар'єрності при значно меншій товщині в порівнянні з багатошаровими плівками, одержуваними шляхом ламінування. На даний момент метод соекструзії є більш економічнішим, ніж інші методи для виготовлення термоусадочних плівок.

В.К. ЛУКАШЕВ, д.т.н., В.И. ОНДА, А.А. ВЕРЕНИЧ

Шосткинский институт Сумского государственного университета, Украина, г. Шостка

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ЗОНЫ НАСЫЩЕНИЯ В ГРАНУЛАХ  
НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ОБРАБОТКЕ ИХ ПЛАСТИФИКАТОРАМИ

Исследован процесс поверхностного насыщения гранул на основе нитратов целлюлозы низкомолекулярными соединениями, обладающими пластифицирующими свойствами. Полученные результаты могут быть использованы для обоснованного выбора режима проведения этого процесса.

*Ключевые слова:* пластификатор, поверхностное насыщение, гранулированные нитраты целлюлозы, камфора, дибутилфталат.

В данной работе рассматривается один из приемов совершенствования изделий на основе полимерных материалов путем насыщения поверхностных слоев низкомолекулярными соединениями, обладающими пластифицирующим действием по отношению к исследуемому материалу. Такой подход позволяет придать полимерным изделиям определенные технологические свойства, обеспечить им необходимые физико-механические свойства, а также повысить баллистические характеристики энергоактивных изделий на основе гранулированных нитратов целлюлозы [1].

В исследованиях использовали нитрат целлюлозы со степенью замещения  $\gamma=2,64$  в виде гранул, полученных лаковым способом [2], имеющих форму близкую к сферической. У гранул полученных таким способом отсутствует ориентированная фибриллярная структура, что влияет на их диффузионные характеристики. Для проведения экспериментальных исследований использовали нитратцеллюлозные гранулы с действительной плотностью  $\rho_r=1300$  кг/м<sup>3</sup>, что позволяло получать устойчивую зону насыщения. В качестве пластифицирующих модификаторов применялись спиртовые растворы камфоры и дибутилфталата.

При проведении опытов навеску гранул фракционного состава 0,315-04 мм – 25%; 0,4-0,63 мм – 75% помещали в предварительно приготовленный раствор пластификатора в этиловом спирте определенной концентрации при модуле 1:2 (соотношении гранул нитрата целлюлозы к раствору). При этом кроме начальной концентрации раствора варьировались такие параметры процесса как время насыщения и температура. Диапазон изменения температур ограничивался температурным режимом, применяемом в производстве.

После выдерживания гранул в спиртовом растворе пластификатора при заданных параметрах процесса насыщения и периодическом перемешивании гранулы отделяли от раствора и сушили. Высушенные гранулы использовали для определения образовавшейся в них зоны насыщения. С этой целью готовили срезы насыщенных при определенных условиях гранул нитрата целлюлозы и помещали под микроскоп, снабженный видеокамерой с выходом на компьютер и устройством для нагревания. Изменение оптических свойств нитрата целлюлозы при действии на него пластификатора позволяло визуально фиксировать пластифицированную зону.

На представленных ниже рисунках приведены микрофотографии срезов гранул (увеличение 45 раз), получаемых при разных условиях насыщения пластификатором. Микроскопический анализ проводили при температуре равной температуре насыщения, что позволяло обеспечить соответствующее моменту насыщения физическое состояние полимера. На рисунке 1 показаны срезы гранул, обработанных камфорой при температуре 50<sup>0</sup>С.

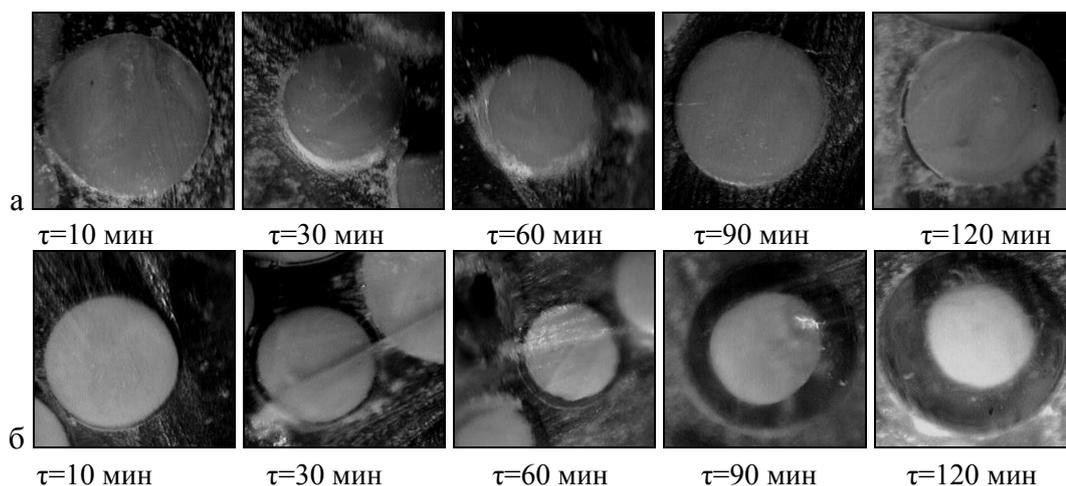


Рис. 1. Микрофотографии срезов гранул нитрата целлюлозы с разным временем насыщения растворами с начальной массовой долей камфоры 1% (а); 15% (б)

Анализ этих микрофотографий показывает, что при массовой доле камфоры в растворе 1% и даже при продолжительности насыщения 120 мин (рис. 1а) образование пластифицированной зоны не наблюдается. Это свидетельствует о том, что при указанных параметрах процесса концентрация камфоры на поверхности не достигает значения, при котором происходит расстеклование нитрата целлюлозы. С увеличением концентрации камфоры в исходном растворе в гранулах появляется пластифицированная зона, величина которой определяется временем нахождения гранулированного нитрата целлюлозы в растворе (рис. 1б).

Аналогичные экспериментальные исследования были проведены и для процесса насыщения гранул нитрата целлюлозы дибутилфталатом. Результаты опытов показаны на рисунке 2.

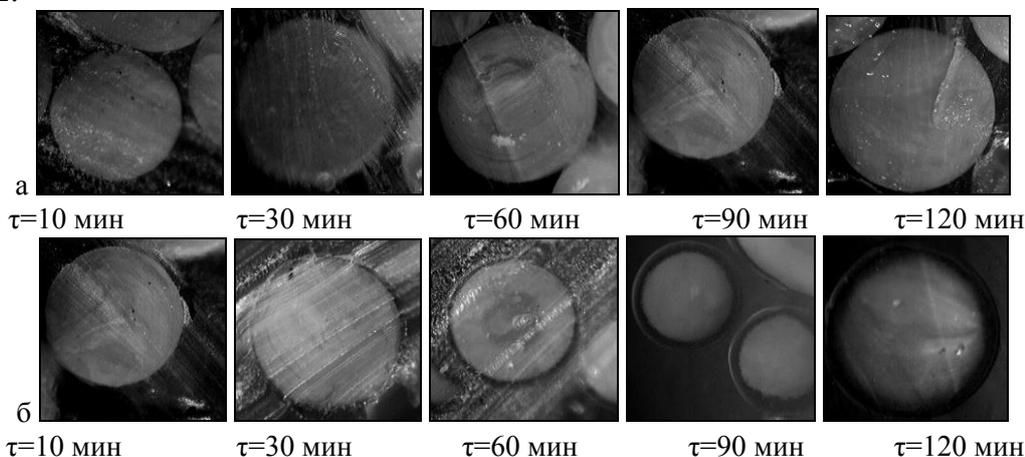


Рис. 2. Микрофотографии срезов гранул нитрата целлюлозы с разным временем насыщения растворами с начальной массовой долей дибутилфталата 1% (а); 15% (б)

Из выше приведенных микрофотографий срезов гранул, насыщенных при температуре 50<sup>0</sup>С, следует, что при условиях выдержки нитратцеллюлозных гранул в спиртовом растворе дибутилфталата, закономерности образования пластифицированной зоны идентичны закономерностям образования этой зоны при насыщении гранул в спиртовом растворе камфоры. Отличие заключается лишь в том, что толщина зоны насыщения несколько меньше, чем полученная при поверхностном насыщении раствором камфоры в этиловом спирте. Это явление, по-видимому, может быть объяснено различием их диффузионных свойств. Таким образом, чтобы получить толщину зоны насыщения дибутилфталатом, аналогичную при насыщении камфорой, необходимо подобрать соответствующие режимы. На рисунке 3 приведены микрофотографии срезов гранул, обработанных растворами с разным содержанием дибутилфталата при температуре 70<sup>0</sup>С.

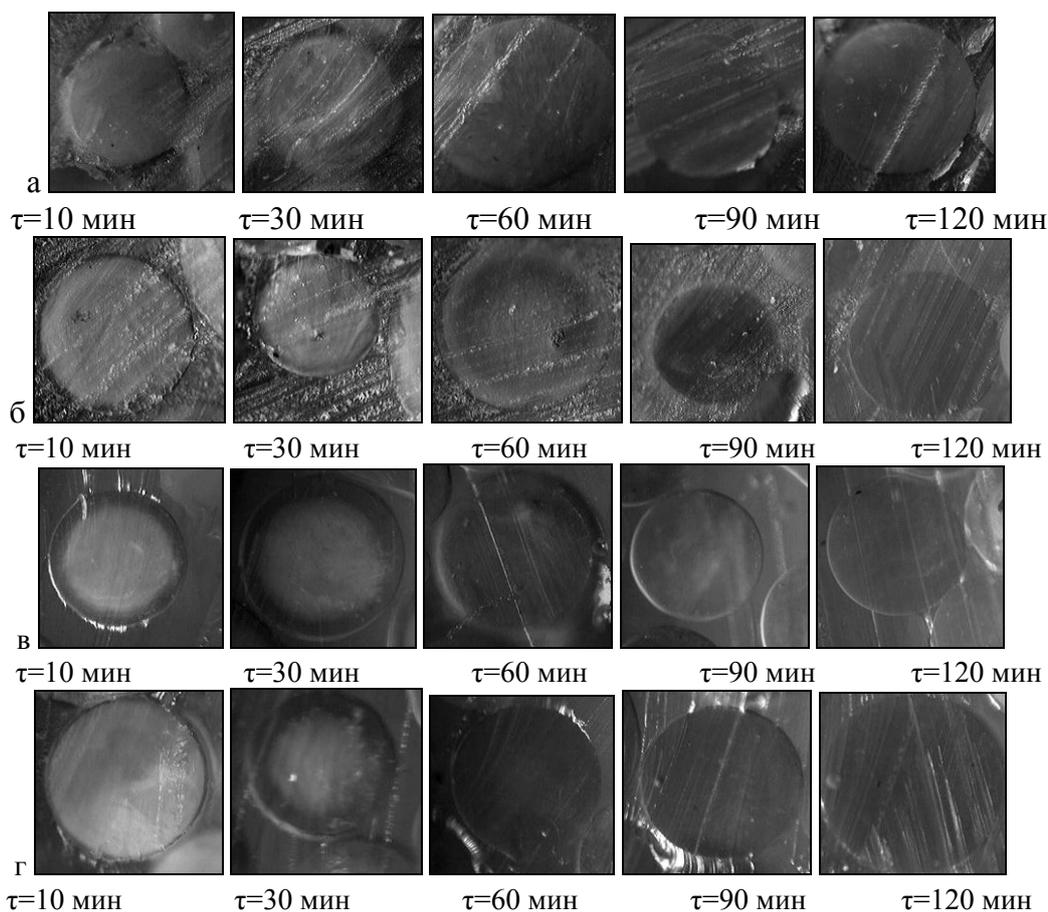


Рис. 3. Микрофотографии срезов гранул нитрата целлюлозы с разным временем насыщения растворами с начальной массовой долей дибутилфталата 1% (а); 5% (б); 10% (в); 15% (г)

Анализ полученных результатов позволяет сделать заключение о том, что поверхностное насыщение гранулированных нитратов целлюлозы проводить при температуре  $70^{\circ}\text{C}$  целесообразно только при времени выдержки в растворе, не превышающем 60 мин. За этот промежуток времени формируется зона насыщения, величина которой не превышает несколько десятков микрометров. Превышение выше указанной длительности обработки приводит к полному выравниванию концентрации пластификатора в объеме нитратцеллюлозной гранулы.

На основании полученных экспериментальных данных установлено, что на процесс насыщения гранулированных нитратов целлюлозы низкомолекулярными соединениями, обладающими пластифицирующим действием по отношению к нитратам целлюлозы, значительное влияние оказывает концентрация пластификатора в исходном растворе. Показано, что в гранулах нитратов целлюлозы формируется прилегающая к поверхности зона насыщения, толщина которой зависит от температурно-временных параметров и типа используемого пластификатора. Результаты исследований могут быть использованы для обоснованного выбора режимов проведения процесса насыщения.

#### Литература:

1. Ляпин Н.М. Ингибиторы горения (флегматизаторы) нитроцеллюлозных порохов/Н.М. Ляпин, Н.С. Латфуллин, Т.А. Енейкина, А.А. Староверов, Л.П.Насыбуллина // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2003. - № 1. – С. 37-40.
2. Лукашов В.К. Ефіри целюлози. Гранулювання лаковим способом/ В.К. Лукашов, Є.М. Никонов, Т.П. Мороз, Т.М. Старикова, В.В. Ключкін // Хімічна промисловість України. – 2009. - № 2. –С. 20-24.

В.М.ОГЕНКО, член-корр. НАН Украины, Л.В.ДУБРОВИНА, к.х.н., О.В.НАБОКА, к.х.н.  
Институт общей и неорганической химии им.В.И.Вернадского НАН Украины, г.Киев

## УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ, ПОЛУЧЕННЫЙ КАРБОНИЗАЦИЕЙ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ХЛОРИДОМ НИКЕЛЯ В МАТРИЦЕ

Карбонизацией поливинилиденфторида в матрице из пирогенного диоксида кремния в присутствии хлорида никеля получен углеродсодержащий композиционный материал, представляющий собой остов из диоксида кремния, покрытый наноструктурным углеродом. Во время карбонизации происходит восстановление  $Ni^{2+}$  до металлического никеля, который катализирует образование структур углерода в виде пучков волокон. Для полученных композитов определены кажущаяся плотность и поглощение бензола.

*Ключевые слова:* поливинилиденфторид, высокодисперсный диоксид кремния, карбонизация, сорбционные свойства

Для получения устойчивых к воздействию среды адсорбентов и мембран с высокой селективностью широко используется модификация пористых неорганических материалов продуктами пиролиза некоторых углеводородов или карбонизацией различных, в основном, высокомолекулярных соединений. Сочетание неорганической матрицы с нанесенным углеродным слоем позволяет получить пористые материалы, отличающиеся высокими эксплуатационными свойствами. Наиболее энергетически выгодным методом получения металл – углеродного композита можно считать метод синтеза, в котором в качестве прекурсоров используют соли металлов и органические соединения, восстановление металла происходит одновременно с карбонизацией прекурсоров углерода. Закапсулированные в углерод наночастицы металлов привлекают внимание исследователей прежде всего тем, что углеродная оболочка может обеспечить сохранение физико-химических свойств метастабильных нанокристаллических материалов в течение длительного времени, что открывает уникальные возможности для использования таких композитов [1-2].

В настоящей работе представлен углеродсодержащий пористый композиционный материал, полученный карбонизацией поливинилиденфторида в присутствии хлорида никеля, введенных в пористую композит-матрицу на основе высокодисперсного кремнезема.

Для получения неорганической матрицы использовали высокодисперсный (пирогенный) диоксид кремния А-50 (размер частиц  $\leq 80$  нм,  $S_{уд.}=50$  г/м<sup>2</sup>). Прекурсором карбонизации являлся поливинилиденфторид (ПВДФ), с раствором которого в смешивали раствор хлорида никеля. Растворителем служил диметилформамид. Концентрация ионов никеля составляла 0,4 мас.% по отношению к ПВДФ. Карбонизацию проводили при 750 и 950°С в потоке аргона. Методики синтеза образцов, их препарирования для исследования и определения свойств приведены в работе [3], в которой представлены структура, состав и свойства синтезированного нами ранее композиционного материала из ПВДФ, карбонизованного в матрице из высокодисперсного диоксида кремния

Образцы композитов для удаления высокодисперсного кремнезема обрабатывали смесью концентрированных серной и фтористоводородной (5 капель  $H_2SO_4$  и 1 мл HF), выпаривали досуха и промывали водой. Из полученного остатка готовили дисперсии в ацетоне, которые использовали для определения размера и формы частиц с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM100СХ-II.

Синтезированный композит представляет собой пространственную структуру из практически сферических частиц диоксида кремния, покрытых слоем нанодисперсного углерода. На рис.1 представлены микрофотографии углеродных структур, которые были получены при карбонизации чистого ПВДФ (рис.1а) и в присутствии хлорида никеля

(рис.1b). Из рисунка видно, что карбонизат чистого ПВДФ представляет собой ажурные структуры из сферических сегментов диаметром до 80 нм и толщиной до 3 нм, т.е. является слепком с поверхности частиц диоксида кремния, на которых был проадсорбирован полимер. В карбонизате, полученном в присутствии хлорида никеля, кроме таких же сферических сегментов присутствуют волокнистые структуры толщиной до 20 нм и длиной до 1,5 мкм, собранные в жгуты толщиной до 300 нм. Повышение температуры карбонизации до 950 °С не произвело заметного влияния на структуру и морфологию углерода, который образуется при карбонизации ПВДФ.

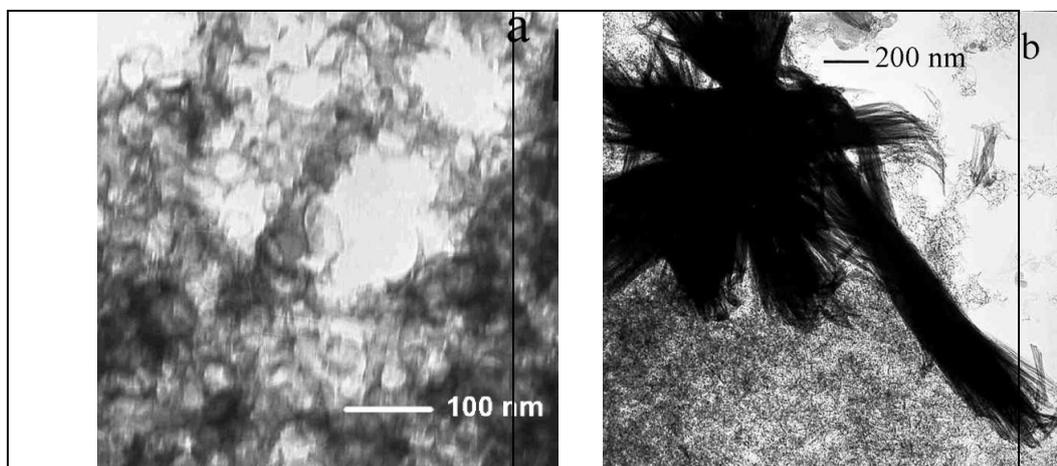


Рис.1. Микрофотографии ПЭМ углеродных структур, полученных при карбонизации ПВДФ в пористых матрицах на основе высокодисперсного кремнезема: а) при температуре 750°С без хлорида никеля, б) при температуре 750°С в присутствии NiCl<sub>2</sub>

Методом рентгенофазового анализа (РФА, ДРОН-3М) установлено, что композит, полученный карбонизацией ПВДФ в присутствии хлорида никеля, содержит кристаллическую фазу (ГЦК) металлического никеля.

Для полученных композиционных материалов были определены кажущаяся плотность композита и поглощение бензола (табл.).

Таблица. Свойства углеродсодержащих композитов

Свойство	Состав композита, температура карбонизации		
	ПВДФ, 750°С	ПВДФ с NiCl <sub>2</sub> , 750°С	ПВДФ с NiCl <sub>2</sub> , 950°С
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	0,46	0,56	0,61
Поглощение бензола, мл/г	1,15	1,05 мл/г	0,47

Так, из таблицы видно, что введение хлорида никеля в ПВДФ приводит к увеличению кажущейся плотности композита и уменьшению поглощения бензола, по-видимому, это связано с образованием волокнистых структур. Повышение температуры карбонизации до 950°С еще больше уплотняет композит (возможно, за счет начинающегося спекания частиц кремнеземной матрицы).

#### Литература:

1. Солдатов А.П., Родионова И.А., Школьников Е.И., Паренаго О.П., Волков В.В. Журн. физ. хим. 2004. Т.78. №9. С.1659-1664.
2. Чесноков В.В., Буянов Р.А. Успехи химии.-2000.- Т.69, №7.- С.675-692.
3. Дубровина Л.В., Огенко В.М., Набока О.В., Димарчук В.А., Зауличный Я.В., Хижун О.Ю. Неорг. мат. – 2008. – Т.44, № 7. – С. 799–807.

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

### АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ НАНОТРУБКИ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Приведены данные о синтезе полимерных композиционных материалов с использованием алюмосиликатных нанотрубок.

*Ключевые слова:* нанотрубки, алюмосиликаты, галлоизит, имоголит, композиционные материалы.

Природные алюмосиликатные нанотрубки галлоизит (ГНТ) и имоголит (ИмНТ), состав которых отображен химическими формулами  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  и  $(OH)_3Al_2O_3SiOH$ , преимущественно имеют частицы с трубчатой структурой. Галлоизит со слоистой структурой состоит из двух сеток – кремнекислородной тетраэдрической и алюмогидроксилкислородной октаэдрической, которые связаны в единый слой. Имоголитные нанотрубки состоят из изолированных кремнеземных тетраэдров, которые соединены с алюмогидроксилкислородной октаэдрической решеткой. Удельная поверхность галлоизитных нанотрубок составляет 50-60 м<sup>2</sup>/г, а имоголитных нанотрубок – 200-500 м<sup>2</sup>/г и может достигать 1000 м<sup>2</sup>/г [1, 2].

На внешней поверхности галлоизитов размещены преимущественно силоксановые группы, а на внутренней – алюминольные. Внешняя поверхность имоголитов, напротив, состоит из алюминольных функциональных групп. В дефектах структуры и на сломах нанотрубок формируются силанольные и алюминольные функциональные группы. ИмНТ в отличие от галлоизитных нанотрубок удалось синтезировать в лабораторных условиях. Глины и цеолиты давно выпускаются в больших количествах и используются в строительстве, медицине, адсорбции, катализе, в производстве полимеров и других сферах. Алюмосиликатные нанотрубки активно тестируют в качестве наполнителей в полимерных материалах. Наноразмерные компоненты композиционных материалов улучшают их свойства. При внедрении наполнителя в полимер обычно модифицируют его поверхность для увеличения взаимного сродства. Глины преимущественно модифицируют силанами и четвертичными аминами, что приводит к значительному увеличению прочности нанокомпозиционных материалов. Прививка органосилоксана происходит на дефектах внешней поверхности нанотрубок, краях алюмосиликата с участием Si-OH, Al-OH групп и алюминольных групп в полостях трубок.

При получении наполненного полипропилена галлоизитные нанотрубки обрабатывали четвертичными аминами и смешивали с пропиленом. Наноразмерность нанотрубок предопределяет высокую дисперсность и равномерность распределения наполнителя в полимерной матрице. Механические свойства материала улучшались, что связано с удлиненной формой наполнителя. Синтезировали композиты полипропилен и нейлон, наполненные галлоизитными нанотрубками, с целью определения противовоспламеняющих свойств материалов. Термическая стабильность нанокомпозитов оказалась выше, чем исходных полимеров из-за образования термического изоляционного барьера во время нагревания, который препятствует быстрому воспламенению. Из поливинилового спирта получали пленки, наполненные ГНТ. Наполнитель существенно снижал скорость кристаллизации и увеличивал термическую стабильность синтезированных нанокомпозитов.

Природные алюмосиликатные нанотрубки модифицировали силаном и внедряли в матрицу эпоксидной смолы. При этом повышался модуль упругости и обратимая деформация смолы. Удалось также синтезировать эпоксидные композиты с улучшенной в

четыре раза ударной вязкостью. Прочность на разрыв нанокompозитов увеличивалась на 50%. Карбоксилированную стирен-бутадиеновую резину готовили из суспензии ГНТ и полимерного предшественника. Резину вулканизировали при 150°C и получали нанокompозит. Формирование водородных связей способствует увеличению модуля упругости и прочности материала. При добавлении метакриловой кислоты и метакрилата цинка при синтезе композита стирен-бутадиен/ГНТ между его компонентами возникает дополнительное связывание, что повышает предел прочности композита в три раза.

Синтезировали нанокompозит этиленпропилендиен/ГНТ. Материал проявлял улучшенные прочностные и характеристики относительного удлинения, уменьшалась способность к воспламенению. Синтез материалов со «сквозной» прошивкой нанотрубками значительно увеличил прочностные характеристики композитов. Вероятно, между галлоизитными нанотрубками и полимерами образуются ковалентно-ионные химические связи. С использованием галлоизитных нанотрубок получили бумагу, которая имела повышенную пористость, что очень важно для качественной печати. Синтезированы также нанокompозиционные материалы акрилат/ГНТ и полистирен/ГНТ.

Имоголитные нанотрубки хорошо диспергируются в слабокислой водной среде за счет внешних алюмоиольных групп, а в гидрофобной среде плохо. ИмНТ модифицировали двухосновными фосфокситэтилметакрилатами и вводили в полимер. Удалось улучшить некоторые механические свойства композитов до 50%. Синтезировали прозрачные гибридные пленки с использованием синтетических имоголитных нанотрубок и водорастворимого поли(*n*-фенилена). В УФ спектрах полученных пленок наблюдался сдвиг максимума пика по сравнению с однокомпонентным полимером. Для полученного нанокompозита поливиниловый спирт/имоголитные нанотрубки температура размягчения увеличилась по сравнению с исходным материалом. Синтезированы гибридные пленки поливиниловый спирт/имоголит с высокой степенью прозрачности, при этом повышался модуль эластичности и температура деформации. Получены также материалы полиметилметакрилат/имоголит и энзим/имоголит из имоголитных нанотрубок, модифицированных фосфорной кислотой [3].

Таким образом, удлиненная форма, наноразмерность галлоизитных и имоголитных нанотрубок определяют перспективы использования их в синтезе полимерных композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

#### Литература:

1. С.Я. Бричка. Природные алюмосиликатные нанотрубки: структура и свойства // Наноструктурное материаловедение. - 2009. - №2. - С. 40-53.
2. С.Я. Бричка. Химия имоголитных нанотрубок. Часть 1. Синтез и структура // Катализ и нефтехимия. - 2010. - №18. - С. 58-66.
3. С.Я. Бричка. Химия имоголитных нанотрубок. Часть 2. Синтез и структура // Модифицирование и свойства. - 2011. - №19. - С. 64-70.

Г.О. СІРЕНКО<sup>1</sup>, д.т.н., Л.М. СОЛТИС<sup>1</sup>, В.П. СВІДЕРСЬКИЙ<sup>2</sup>, к.т.н.

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, м. Івано-Франківськ

<sup>2</sup>Хмельницький національний університет, м. Хмельницький

## ВПЛИВ СКЛАДУ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ТЕРТЯ ТА ЗНОШУВАННЯ В УМОВАХ КОМПРЕСОРА БЕЗ МАЩЕННЯ ВИСОКОГО ТИСКУ

Виявлено та вивчено явище впливу сталих та динамічних навантажень на процеси зношування, тертя та зміну розподілу висот вершин та середньої кривини у вершинах мікронерівностей поверхонь термотривких полімерів, наповнених сферичними та волокнистими дисперсними матеріалами, під час випробувань у компресорах без мащення високого тиску. Провідна роль у цих явищах належить: геометричній формі наповнювача полімерних композитів, природі газового середовища, тиску газу та температурі поверхні спряжених пар тертя.

**Мета роботи** полягала у тому, щоби дослідити зношування, тертя та зміну шорсткості поверхонь карбопластиків на основі термотривких полімерів та сферичних і волокнистих дисперсійних наповнювачів, отриманих за хемо-механо-активаційною (ХМА) технологією, та промислових зразків під час дослідження на експериментальному стенді-компресорі 2РК-1,5/220БС, виявити при цьому вплив тиску газу (робочого тіла), температури поверхні та полімерного композиту на ці процеси.

**Дослідження зносостійкості полімерних зразків** проводили в умовах статичного навантаження їх постійним тиском повітря, який подавався від ресивера (вісім зразків) і динамічного навантаження змінним тиском повітря, яке стискалося дослідним ступенем компресора (вісім зразків та поршневе ущільнення).

Температура робочої поверхні циліндра визначалася термopарамі, які розміщувалися на відстані  $\sim 1,5$  мм від поверхні тертя. Охолодження втулки циліндра здійснювалося холодною водою. Проведені розрахунки показали, що температура робочої поверхні циліндра перевищує температуру, яка визначена на відстані  $\sim 1,5$  мм, на  $3\pm 0,5$  К. Ця поправка враховувалася при проведенні експерименту.

Розрахунки температури циліндрів компресорів показали, що середня температура останніх ступенів складає 342-360 К. Виходячи з того, що за літературними даними температура циліндра компресорів 2РК-1,5/220БС, 2ГП-1,5/220 та 2ГП-5/220 дорівнювала 395-405, 407-423 та 378-398 К відповідно, для експериментів була вибрана в межах 318-358 К.

Розрахунки розподілу тиску по поршковому ущільненню для III ступеня компресора 2РК-1,5/220БС показали, що максимальний перепад тиску на поршкове кільце складає 0,7 МПа. На VI ступені компресора 2ШЛК-1420 з кінцевим тиском 32 МПа максимальний перепад тиску на першому та останньому кільцях складає відповідно 1,8 і 3,4 МПа. Виходячи з величин цих перепадів тиску, дослідження зносостійкості поршкового ущільнення в системі III ступеня компресора 2РК-1,5/220БС проводили в інтервалі тиску повітря 1,0-2,8 МПа. Порівняльні випробування зносостійкості полімерних зразків тертя в умовах стаціонарного навантаження проводили в інтервалі питомих навантажень 1-3 МПа. Математичне планування експерименту здійснено за симплекс-сумованим планом.

### **Методика експериментального дослідження шорсткої поверхні тертя.**

Полімерні зразки та поршневі кільця після токарної обробки припрацьовували в компресорі на металевому контртілі. Металеve контртіло із сталі 30Х13 шліфували та полірували до середнього арифметичного відхилення профілю поверхні  $Ra_0 = 0,25\pm 0,05$  мкм. Профілограми мікрошорсткості поверхонь знімали після 300 км шляху тертя за допомогою профілометра-профілографа ВЭИ «Калибр» моделі «201» та моделі «252». Для одного напрямку знімали 50-60 базових довжин профілограм для полімерного зразка та поршкового кільця. Для ізотропної поверхні профілограму знімали під кутом  $\sim 45^0$  до напрямку ковзання. Ділянки зйомки поверхні були рівнорозподілені за слідом

тертя. Статистичні характеристики різних ділянок поверхні були однаковими в статистичному відношенні. Профілограми оброблялися за методом МНК: знаходили середньоарифметичне відхилення профілю поверхні  $Ra$ , щільність нулів  $D_0$  і щільність екстремумів  $D_{extr}$ . Виміряна  $Ra$  і розрахункова за профілограмами  $D_0$  (для моделі «252»  $D_0$  виміряна) були статистично рівні.

Великий об'єм виборки і рівномірний розподіл її по поверхні зразка забезпечили рівень вмісту довгохвильових компонентів спектру, і, таким чином, показність моментів спектральної щільності. Границя дрібномасштабних мікронерівностей у ділянці малих довжин хвиль спектру була обмежена величиною, яка не перебільшувала у 2-3 рази похибку вимірювань. Параметр широкосмугастості  $\alpha$  був більше 1,8, тобто тієї величини, яка характерна для «білого шуму».

#### **Дослідження шорсткості поверхонь.**

Досліджено розподіл висот вершин та кривин поверхонь зразків полімерних матеріалів при сталому і змінному навантаженні в ступені компресора 2PK-1,5/220 БС високого тиску, без мащення циліндра, коли утворення перенесених шарів на поверхні контртіла утруднено.

У ролі матеріалів зразків та ущільнювального кільця використовували композити на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2 (АПА) + 20% графітованого за 2623 К волокна гідратцелюлозної (ГЦ) тканини (ТГН-2м) (матеріал графелон-20), політетрафторетилену (ПТФЕ) + 20% нафтового коксу (матеріал Ф4К20), ПТФЕ + 20% карбонізованого за 1123 К волокна з ГЦ тканини (УТМ-8) (матеріал флубон-15/20).

Мікрогеометрія робочої поверхні зразків і поршневих кілець, навантажених сталом і змінним тиском, у процесі тертя зазнає різних змін. Дослідження розподілу середньої кривини поверхонь у вершинах мікронерівностей та висот вершин показало, що після 200 год. роботи компресора для всіх матеріалів кривини та висоти вершин змінюються більшою мірою при змінному тиску, ніж при сталому. При цьому максимальні зміни кривин спостерігаються при змінному тиску для полімерного композиту на основі ПТФЕ + 20% коксу, потім для композиту на основі АПА + 20% ТГН-2м і у 5-6 разів менші зміни відбуваються для композиту ПТФЕ + 20% УТМ-8. При сталому тиску максимальні зміни спостерігаються для композиту на основі АПА + 20% ТГН-2м, потім ПТФЕ + кокс і у 3-8 разів менші для ПТФЕ + 20% УТМ-8. Все це дозволяє передбачити меншу газоцильність по робочій поверхні ущільнювальних елементів з матеріалів на основі АПА+20% ТГН-2м, ПТФЕ + 20% коксу, ніж ПТФЕ + 20% УТМ-8. Разом з тим для всіх елементів і матеріалів характерна закономірність: середні кривини поверхні у вершині мікронерівностей в процесі тертя зменшуються.

Дослідження розподілу висот вершин показало, що максимальні зміни спостерігаються при змінному тиску для полімерного композиту на основі ПТФЕ + 20% коксу, потім для композиту на основі ПТФЕ + 20% УТМ-8 і ще менші зміни відбуваються для композиту АПА + 20% ТГН-2м. При сталому тиску максимальні зміни спостерігаються для композиту на основі ПТФЕ + кокс, потім ПТФЕ + 20% УТМ-8 і АПА + 20% ТГН-2м.

Шорсткість поверхні ущільнювальних кілець у процесі роботи компресора зменшується більшою мірою, ніж зразків тертя, навантажених як сталом, так і змінним тиском, що можна пояснити більш повним виведенням продуктів зношування із зони тертя кільця, ніж зразків.

Безрозмірна кривина ущільнювальних кілець і зразків з композиту ПТФЕ + 20% УТМ-8 і АПА + 20% ТГН-2м після 200 год. роботи компресора зменшилася у 1,3-1,5 та 6,5-7,5 рази відповідно композитам. Градієнт поверхні елементів з композиту на основі ПТФЕ + 20% УТМ-8 зменшився у 2,5-4, а АПА + 20% ТГН-2м у 8-8,5 разів.

Таким чином, робоча поверхня ущільнень з полімерного композиту ПТФЕ + 20% УТМ-8 внаслідок більшої еластичності полімерної матриці в процесі роботи компресора високого тиску формується з мікронерівностей з малою кривиною, мілким кроком і малим градієнтом поверхні порівняно з вихідною поверхнею. Тому ущільнення з цього матеріалу

спроможні облягати мікронерівності контртіла, забезпечуючи високу газощільність. Поверхні тертя сталь-карбoplastик, отриманого за ХМА-технологією, сильно анізотропні і навіть при тривалому ковзанні (700-40000 год.) не досягається рівновагова шорсткість.

**Аналіз залежностей зношування зразків** і поршневого ущільнювального елемента від температури показав, що з підвищенням температури циліндра інтенсивність зношування зростає. Для низького тиску, як і для високого, при низьких температурах, спостерігається співвідношення за залежністю інтенсивності зношування матеріалів від температури, розташованих у мінорантний ряд: Ф4К20 > графелон-20 > флубон-15/20. При високих температурах і підвищених тисках різко зростає залежність інтенсивності зношування від температури для матеріалу графелон-20 і мінорантний ряд за величиною зношування набуває вигляду: графелон-20 > Ф4К20 > флубон-15/20. Матеріали за двома факторами (тиск і температура) можна проранжувати за максимальним впливом на зношування таким чином: (АПА + ТГН-2м) > (ПТФЕ + кокс) > (ПТФЕ + УТМ-8).

Аналіз рівняння регресії, яке описує процес зношування поршневого ущільнення із матеріалу Ф4К20, дозволяє зробити висновок, що інтенсивність зношування поршневого кільця із матеріалу на основі дисперсного наповнювача більш суттєво змінюється із зростанням температури циліндра порівняно з інтенсивністю зношування поршневих ущільнень із матеріалу на основі вуглецевого волокнистого наповнювача.

Аналіз залежностей зношування зразків тертя і поршневого ущільнювального елемента від тиску показав, що інтенсивність зношування полімерних зразків тертя в умовах динамічного навантаження перевищує в 1,2 рази інтенсивність зношування зразків, навантажених сталим тиском.

#### **Вплив динамічного та статичного навантаження і природи газу на процеси зношування.**

Вплив динамічного навантаження та природи стисненого газу на зношування полімерів, наповнених дисперсними та волокнистими матеріалами, досліджували в компресорах без мащення (табл.). Встановлено, що швидкість зношування поршневих ущільнень із матеріалу на основі волокнистого наповнювача (флубон-20) під час стискання повітря і сухого гелію відповідно в 3 і 6 раз менше в порівнянні зі швидкістю зношування ущільнення із матеріалу на основі дисперсного наповнювача (Ф4К20).

Таким чином, в умовах нестационарного навантаження і різних газових середовищах матеріали з волокнистими наповнювачами більш зносостійкі, ніж з дисперсними, причому величина ефекту залежить від природи газового середовища.

Таблиця. Швидкість зношування термостійких полімерів, наповнених сферичними та волокнистими дисперсними матеріалами, під час випробувань у компресорі 2РК-1,5/220БС без мащення високого тиску

Ущільнення поршневої групи	Газ, що стискається	Матеріал ущільнення	Час випробувань, год.	Робочі параметри					J, мкм/год.	Ресурс роботи, год.
				тиск газу, МПа			T <sub>н</sub> , К	v̄, м/с		
				p <sub>в</sub>	p <sub>н</sub>	Δp <sub>max</sub>				
Компресор 2РК-1,5/220БС (НВО «ЛенНІХіммаш», м. Санкт-Петербург)										
Поршень IV східця	повітря	Ф4К20	200	7	20	18,4	393	1,2	1,30	1150
		графелон-20	200	7	20	18,4	393	1,2	0,68	2200
		флубон-15/20	200	7	20	18,4	393	1,2	0,19	8330

Н.В. ПОЛТОРАЦЬКА, Б.М. ГОРСЛОВ  
 Інститут хімії поверхні НАН України ім. О.О.Чуйка, м. Київ

### НЕМОНОТОННА ТЕРМОДЕСТРУКЦІЯ КОМПОЗИЦІЙ ПОЛІЕФІРНОЇ СМОЛИ З ДОЛОМІТОМ ТА НАНОКРЕМНЕЗЕМОМ

Показано, що наповнення поліефірної смоли наночастинками доломіту веде до появи високотемпературної смуги деструкції, а введення наночастинок кремнезему спричиняє немонотонну зміну інтенсивності низько- та високотемпературної деструкції полімеру з ростом вмісту наповнювача.

*Ключові слова:* деструкція, термодесорбція, мас-спектри, наночастинки

В роботі досліджено вплив нанонаповнювачів з різною природою поверхневих центрів та концентрацією на термічну деструкцію стирольмістної поліефірної смоли.

Дослідження виконанні методом програмованої термодесорбції з мас-спектрометричною реєстрацією летких продуктів за температур  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Об'єктами досліджень були композитні матеріали на основі поліефірної смоли марки ПН-690-21М, наповненої частинками доломіту  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  до 30 мас % з дисперсністю 40-100 нм та кремнезему А-300 з середнім розміром 10 нм і концентрацією 0,5; 1; 1,5 %.

Мас-спектри летких фрагментів композитів характеризують продукти деструкції поліефірних ланцюгів з  $15 \leq m/z \leq 71$  ( $m, z$  – маса, заряд фрагменту), зокрема  $\text{COH}$  ( $m/z$  29),  $\text{COOH}$  (45),  $\text{COOC}$  (56) і  $\text{CH}_3\text{COOC}$  (71), та стирольних поперечних зв'язків – фрагменти бензольного кільця  $\text{C}_6\text{H}_6$  з  $m/z = 76-80$ , стиролу  $\text{C}_6\text{H}_6\text{CHCH}_2$  з  $m/z = 102-105$  та сумішей стиролу і поліефірних ланцюгів з  $m/z > 106$  (рис. 1).

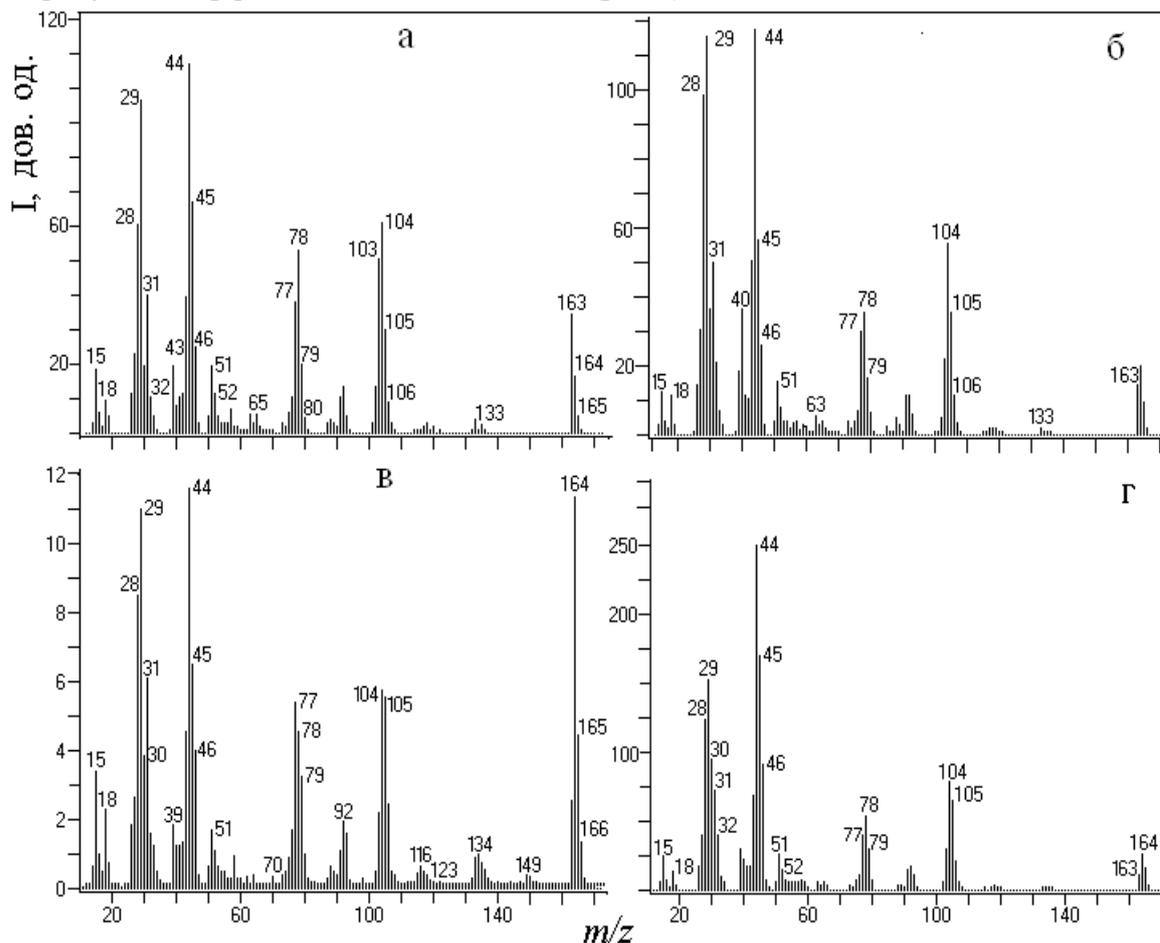


Рис. 1. Мас-спектри поліефірної смоли наповненої доломітом (а) та доломітом і 0,5 (б), 1 (в), 1,5 (г) % кремнезему при температурі  $\sim 310\text{ }^{\circ}\text{C}$

Особливістю деструкції полімеру є немонотонна зміна інтенсивності виходу продуктів деструкції при наповненні композиції смоли з доломітом нанокремнеземом. Так, при веденні 1 % частинок  $\text{SiO}_2$  інтенсивність деструкції різко спадає (термостабільність росте), а з ростом вмісту  $\text{SiO}_2$  до 1.5 % інтенсивність деструкції поліефірних ланцюгів посилюється, причому термостійкість такого композиту менше ніж її значення в вихідних зразках.

Спектр термодесорбції продуктів деструкції полімеру наповненого частинками доломіту характеризується двома смугами деструкції, причому високотемпературна смуга при 520- 700 °С, з'являється після наповнення смоли  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (рис. 2). Введення кремнезему істотно впливає на інтенсивність обох смуг деструкції, їх форму та температури десорбції (рис. 3).

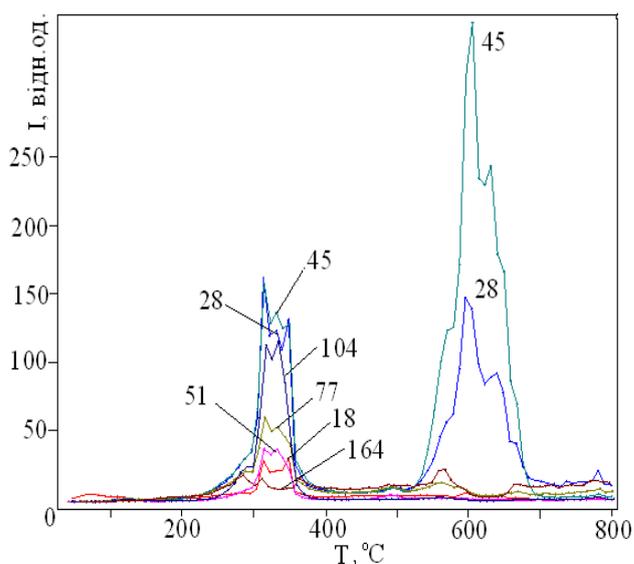


Рис. 2. Термограми фрагментів деструкції поліефірної смоли, наповненої доломітом

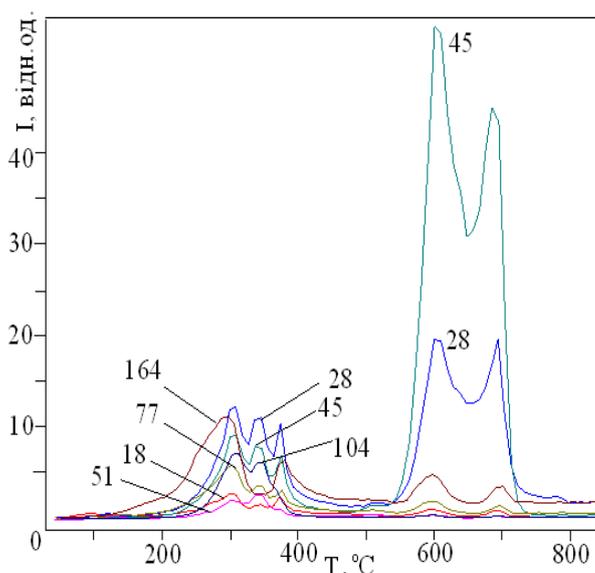


Рис. 3. Термограми фрагментів деструкції поліефірної смоли, наповненої доломітом та 1 % кремнезему

Обидві смуги за наповнення зміщуються в бік високих температур. Яскраво ефект стабілізації полімерної структури виявляється при 1% концентрації частинок  $\text{SiO}_2$ , коли приблизно на порядок зменшується виділення токсичних продуктів, серед яких  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{CHCH}_2$ . Стабілізація полімерної структури реалізується в вузькому інтервалі вмісту частинок  $\text{SiO}_2$ , так як зменшення та збільшення концентрації на 0.5 % веде до посилення термодеструкції поліефірних ланцюгів при дещо слабшому зростанні руйнування поперечних зв'язків.

Відзначимо, що зміна інтенсивності високотемпературного піку при введенні кремнезему свідчить, що нанонаповнювач немонотонно змінює адгезійну міцність полімеру на міжфазній поверхні частинок кремнезему та доломіту. Хімічний зв'язок між атомами полімеру та активними центрами на поверхні частинок є малоюмовірним.

Таким чином, наповнення поліефірної смоли наночастинками доломіту стимулює високотемпературну деструкцію полімеру. Введення частинок нанокремнезему немонотонно змінює інтенсивність низько- та високотемпературного піків деструкції. При цьому ефект стабілізації полімерної структури (збільшення термостійкості полімеру) має місце в вузькому інтервалі концентрації частинок  $\text{SiO}_2$  - близько  $\sim 1\%$ . Концентраційний ефект наповнення пов'язаний з немонотонною поведінкою адгезійної міцності на міжфазній поверхні в композитах.

Е.Д. ПЫЖОВА, Н.В. САВЕЛЬЕВА, А.П. ПОДНЕБЕСНЫЙ, И.Н. ГРИНЬКО  
Государственный научно-исследовательский институт «Эластик», Украина, г. Киев

### ВЛИЯНИЕ АГРЕССИВНОЙ СРЕДЫ НА СТОЙКОСТЬ СИЛИКОНОВЫХ РЕЗИН

При действии агрессивной среды различные свойства силиконовых резин изменяются в разной степени, что следует учитывать при выборе уплотнителя с учетом условий эксплуатации. Для ненапряженных резин – это набухание и изменение физико-механических показателей; для напряженных резин – относительная остаточная деформация, многократные изгиб, сопротивление раздиру и др. Для исследования резин было выбрано турбинное масло ТП-22. При эксплуатации для оценки поведения резин, помимо данных о влиянии состава необходимо располагать количественными характеристиками их стойкости.

Факторами, уменьшающими интенсивность действия жидких агрессивных сред являются: плохое смачивание средой поверхности резины, наличие плохо смачиваемых средой и химически инертных по отношению к ней наполнителей, наличие пространственной структуры – сетки поперечных связей кристаллической фазы.

Путем введения наполнителей можно уменьшить степень набухания резин на 30-50%, а с увеличением густоты сетки она уменьшается.

В качестве полимерной основы при разработке агрессивоустойчивых резин был использован высокомолекулярный силиконовый каучук производства завода «Польские силиконы» (Польша).

Из ограниченного ассортимента вулканизирующих агентов были выбраны перекиси 2,4-дихлорбензоила (резины для неформовых изделий) и 2,5-диметил-2,5-ди (t-бутилпероксигексан) и пероксимон F-40 (резины для формовых изделий).

Гамма наполнителей и красителей представлена аэросилом марки А-300, пигментом красным железистоокисным и титановыми белилами.

Резины, которые подвергаются воздействию жидких агрессивных сред должны иметь достаточно густую пространственную структуру – сетку поперечных связей, т.е. механическую прочность.

Физико-механические показатели разработанных силиконовых резин приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-механические показатели силиконовых резин

Наименование показателя	Норма	Шифры				
		1	2	3	4	5
Прочность при растяжении, МПа	Не менее 6,0	8,3	8,2	8,9	8,1	8,9
Относительное удлинение при разрыве, %	Не менее 300	513	650	586	524	706
Твердость по Шору, усл.ед.	56-70	66	56	67	63	55

Применение пигмента красного железистоокисного несколько снижает показатели прочности силиконовой резины (рецептура 4). Применение пероксимона F-40 в качестве вулканизирующего агента и титановых белил, как наполнителя, также обеспечивает получение прочной силиконовой резины (рецептура 2).

Результаты испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2 Физико-механические показатели резиновых смесей после воздействия агрессивных сред

Наименование показателей	Шифры смесей				
	1	2	3	4	5
<b>Агрессивная среда - турбинное масло ТП-22</b>					
Изменение показателей после воздействия ТП-22 при (150±1)°С в течение (24±2)ч, %:					
- относительного удлинения	-21	-40	-21	-12	-14
- условной прочности	-41	-48	-42	-41	-39
- твердости	-23	-12	-22	-29	-24
- массы, %	19,0	20,5	19,3	19,1	23,1
- объема, %	25,9	27,5	26,7	26,4	30,6
Показатели после воздействия ТП-22 при (150±1)°С в течение (24±2)ч:	15	17	21	16	16
- сопротивление раздиру, кН/м					
- коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению при минус (50±1,5)°С	0,77	0,72	0,75	0,78	0,73
- многократного изгиба, количество циклов	разруш. в зажимах	33237	33237	33237	33237
- относительной остаточной деформации при сжатии на 20% при (200±2)°С в теч. (24 -2) ч,%	65	82	77	72	100

В турбинном масле ТП-22 при температуре 150<sup>0</sup>С лучшие результаты по изменению относительного удлинения дают неформовые рецептуры, но в то же время у формовой рецептуры с использованием вулканизирующего агента 2,5-диметил-2,5-ди (t-бутилперокси)гексана изменение относительного удлинения соответствует неформовому контрольному образцу. Воздействие среды на резину оценивается также степенью набухания. В турбинном масле ТП-22 исследуемые силиконовые резины имеют примерно одинаковые массовую и объемную степени набухания. Воздействие ТП-22 на силиконовые резины снижает сопротивляемость к раздиру по сравнению с первоначальной и приводит к уменьшению количества циклов многократного изгиба в (4,5-4,7) раз. Одновременно, воздействие ТП-22 при температуре минус 50<sup>0</sup>С показывает, что коэффициент морозостойкости увеличивается по сравнению с первоначальным, т.е. способность восстанавливать свои размеры после выдержки при низких температурах в деформированном состоянии у силиконовых резин не ухудшается. Варьируя применением пигментов и вулканизирующего агента можно достичь улучшения отдельных характеристик агрессивостойчивости силиконовой резины.

А.П. ПОДНЕБЕСНЫЙ, к.э.н., Н.В. ЖУКОВСКАЯ, Е.Ю. ИЛЬИНА,  
А.Н. ЕВДОКИМЕНКО

Государственный научно-исследовательский институт «Эластик», Украина, г. Киев

## ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ХРОМА НА СВОЙСТВА СИЛИКОНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ХОЛОДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

Изучено влияние оксида хрома, на стойкость кремнийорганических композиций холодного отверждения к термическому старению, а так же на физико-механические свойства и диэлектрические характеристики. Исследовано различное содержание оксида хрома в силиконовых композициях холодного отверждения, установлено его оптимальное содержание в количестве 2-5 масс. ч. на 100 масс. ч. низкомолекулярного каучука. Доказано, что оксид хрома улучшает термостабильность силиконовых композиций холодного отверждения.

Развитие современной техники способствует разработке новых материалов со специфическим комплексом полезных свойств. К ним относятся кремнийорганические эластомеры, которые имеют повышенные морозо- и термостойкость, хорошую эластичность, высокие диэлектрические показатели, отмечаются атмосферо-, влаго- и озоностойкостью, биологической инертностью.

Наряду с кремнийорганическими резинами горячей вулканизации на основе высокомолекулярных силиконовых каучуков все шире используются композиции холодного отверждения на основе низкомолекулярных полиорганилсилоксанов. Эти композиции в настоящее время широко используют в радиоэлектронике, машиностроении, в космической и ракетной технике, медицине и т.д.

Известно, что применение оксида хрома в кремнийорганических резинах горячей вулканизации увеличивает их термоокислительную стойкость [1].

Значительный интерес представляло исследование влияния оксида хрома, как термостабилизирующей добавки в композициях холодного отверждения, которые изготавливаются на основе низкомолекулярного полиметилсилоксанового каучука. Изучено влияние на физико-механические и диэлектрические показатели силиконовых композиций.

Объектом исследований служили опытные образцы на основе технического оксида хрома по ГОСТ 2912 [2], представляющий собой тонкодисперсный порошок зеленого цвета, обладающий высокой укрупненностью, свето-, термо- и атмосферостойкостью.

В качестве основы исследуемых композиций использовали серийный низкомолекулярный синтетический полиметилсилоксановый каучук СКТН наполненный кремнеземным наполнителем, в который вводили оксид хрома в расчете 1-10 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

Было отмечено, что при введение оксида хрома в количестве 10 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука СКТН, в течение 3-5 суток после изготовления пасты образуется трудноперемешиваемый осадок.

В качестве контрольного образца брали кремнийорганическую композицию, не содержащую оксид хрома.

При отверждении опытных образцов использовали оловоорганический катализатор Пента-21П производства ООО «Пента-91» Россия, в количестве 5 масс. ч. на 100 масс. ч. пасты. Этот катализатор обеспечивает большую условную прочность и твердость силиконовых композиций, а так же сравнительно быстрое протекание процесса отверждения при комнатной температуре.

После отверждения силиконовые композиции выдерживали при температуре 20-25 °С в течение 5 суток до полной стабилизации свойств, после чего проводили испытания по физико-механическим показателям в соответствии с ГОСТ 21751 [3] на

образцах I толщиной 2 мм, по твердости Шора А в соответствии с ГОСТ 263 [4] и на стойкость к термическому старению при температуре 250 °С в течение 72 часов по ГОСТ 9.024 [5]. Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Таблица 1. Рецептуры опытных образцов и результаты физико-механических испытаний

Наименование	Контрольный образец	Образцы				
		1	2	3	4	5
Полиметилсилоксановый каучук СКТН	100	100	100	100	100	100
Кремнеземный наполнитель	25	25	25	25	25	25
Оксид хрома Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1	2	3	5	10
ПЕНТА-21П на 100 м.ч. пасты	5	5	5	5	5	5
Время отверждения, час	24	24	24	24	24	24
Условная прочность ( $f_0$ ), МПа	2,3	2,4	2,3	2,2	2,0	1,9
Относительное удлинение ( $\epsilon_0$ ), %	95	110	105	100	95	90
Твердость Шора А ( $HSh_0$ ), усл.ед.	45	48	48	52	55	55
<b>После термического старения за режимом 250°Сx72ч</b>						
Условная прочность ( $f_1$ ), МПа	1,4	1,8	2,1	2,1	1,8	1,7
Изменения ( $\Delta f$ ), %	-39,1	-25,0	-8,7	-4,5	-10,0	-10,5
Относительное удлинение ( $\epsilon_1$ ), %	70	85	90	90	85	75
Изменения ( $\Delta \epsilon$ ), %	-26,3	-22,7	-14,3	-10,0	-10,5	-16,7
Твердость Шора А ( $HSh_1$ ), усл.ед.	65	62	59	58	60	59
Изменения ( $\Delta HSh$ ), %	+30,8	+29,2	+22,9	+11,5	+9,1	+7,3

По данным табл. 1 были построены диаграммы для сравнения физико-механических показателей при нормальных условиях и после термического старения при температуре 250 °С в зависимости от содержания оксида хрома в опытных образцах, которые приведены на рис. 1-3.

Анализ диаграммам показывает, что после термического старения у модифицированных образцов условная прочность и относительное удлинение при разрыве выше, а твердость ниже, чем у контрольного образца, не содержащего оксида хрома. При этом, при нормальных условиях, эти показатели от содержания оксида хрома зависят незначительно.

Некоторое уменьшение условной прочности и относительного удлинения при содержании оксида хрома более 5 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука видимо объясняется выпадением наполнителя в осадок.

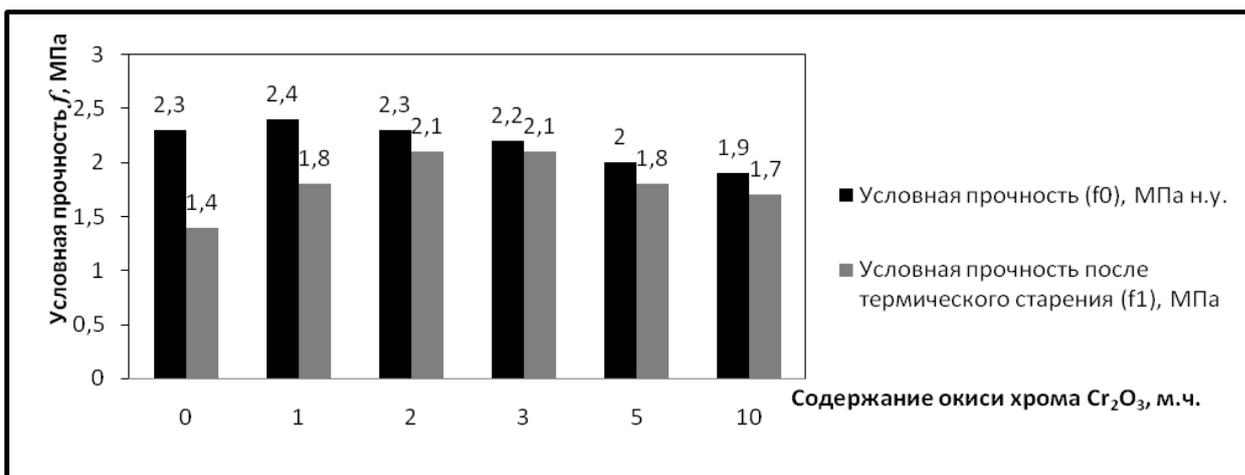


Рис. 1. Изменение условной прочности исследуемых образцов после термического старения по режиму 250°C x 72 ч при разном содержании оксида хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

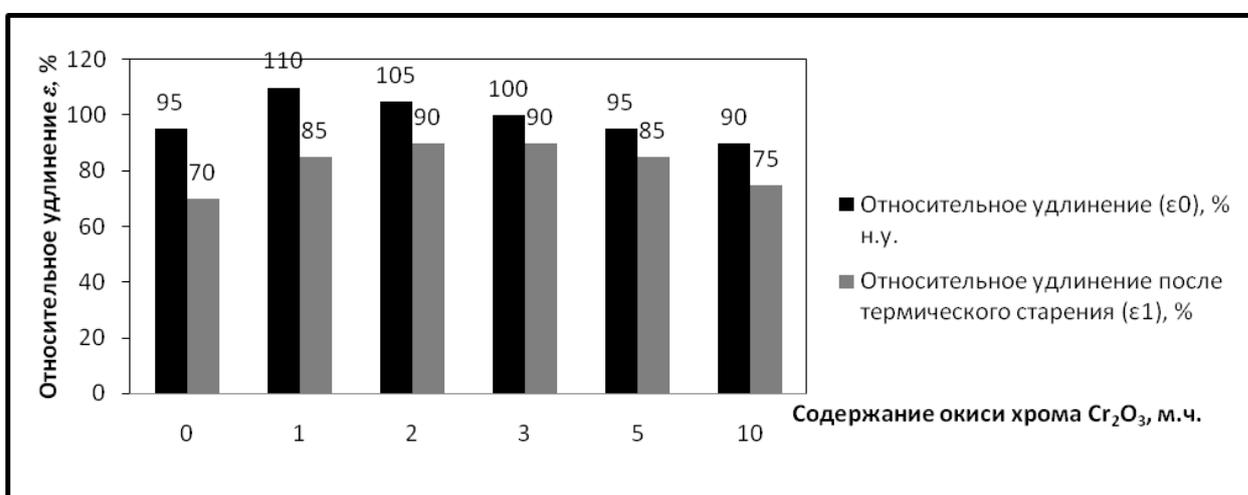


Рис. 2. Изменение относительного удлинения исследуемых образцов после термического старения по режиму 250°C x 72 ч при разном содержании оксида хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

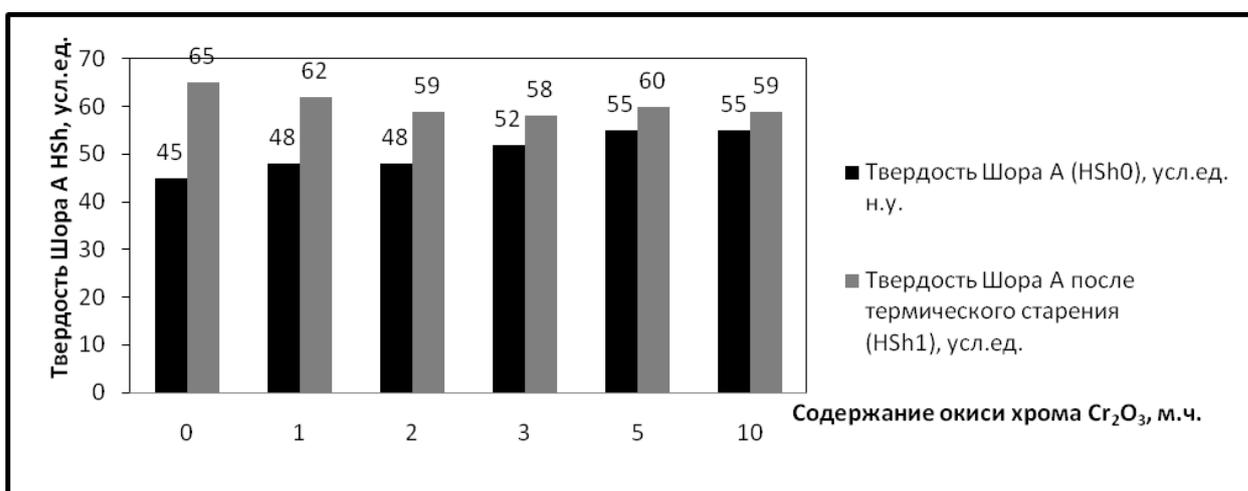


Рис. 3. Изменение твердости Шора А исследуемых образцов после термического старения по режиму 250°Cx72 ч при разном содержании оксида хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Проведены испытания на диэлектрические свойства исследуемых образцов по следующим показателям: удельное объемное сопротивление и электрическая прочность силиконовых композиций.

Удельное объемное сопротивление определяли по ГОСТ 6433.2 [6], а электрическую прочность – по ГОСТ 6433.3 [7].

Результаты испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты диэлектрических испытаний

Тип композиции	Удельное объемное сопротивление, Ом·см	Электрическая прочность, кВ/мм
Контрольный образец	$2,41 \cdot 10^{14}$	16,52
1	$1,89 \cdot 10^{15}$	17,79
2	$4,05 \cdot 10^{15}$	19,77
3	$6,29 \cdot 10^{15}$	22,63
4	$7,15 \cdot 10^{15}$	20,81
5	$5,71 \cdot 10^{15}$	17,41

По результатам диэлектрических испытаний, приведенных в табл. 2 были построены графики зависимости указанных показателей от содержания оксида хрома в рецептуре композиций.

На рис. 4 приведен график зависимости удельного объемного сопротивления от содержания оксида хрома в рецептуре образцов опытных кремнийорганических композиций холодного отверждения. Из графика видно, что с увеличением содержания оксида хрома до 5 масс. ч. удельное объемное сопротивление опытных образцов композиций увеличивается.

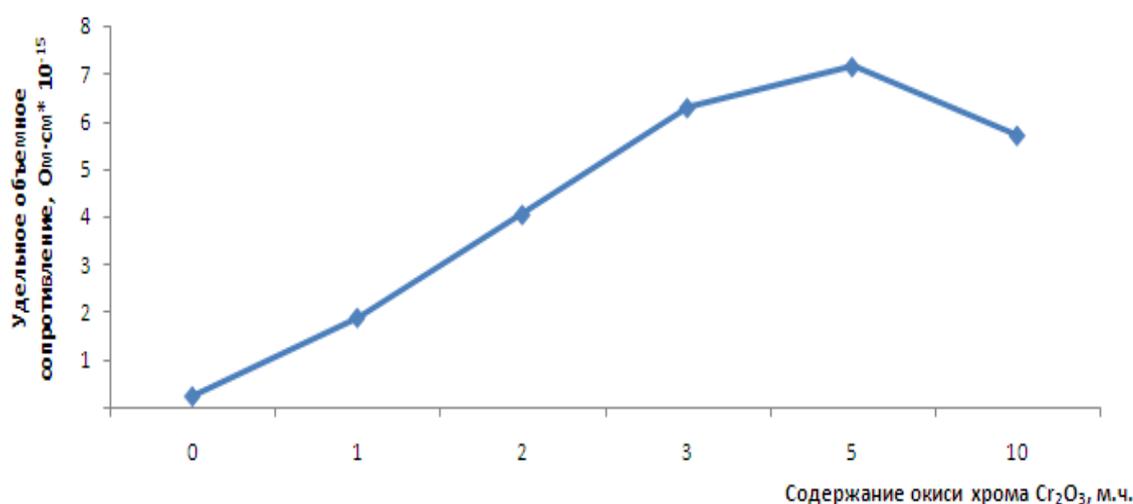


Рис. 4. Зависимость удельного объемного сопротивления от содержания оксида хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

На рис. 5 приведен график зависимости электрической прочности от содержания оксида хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в рецептуре опытных образцов кремнийорганических композиций. Из графика видно, что при увеличении содержания оксида хрома до 3 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука электрическая прочность возрастает.

Последующее уменьшение этих показателей при дальнейшем увеличении содержания оксида хрома вероятно, как и при определении физико-механических показателей, связано с осадкообразованием.

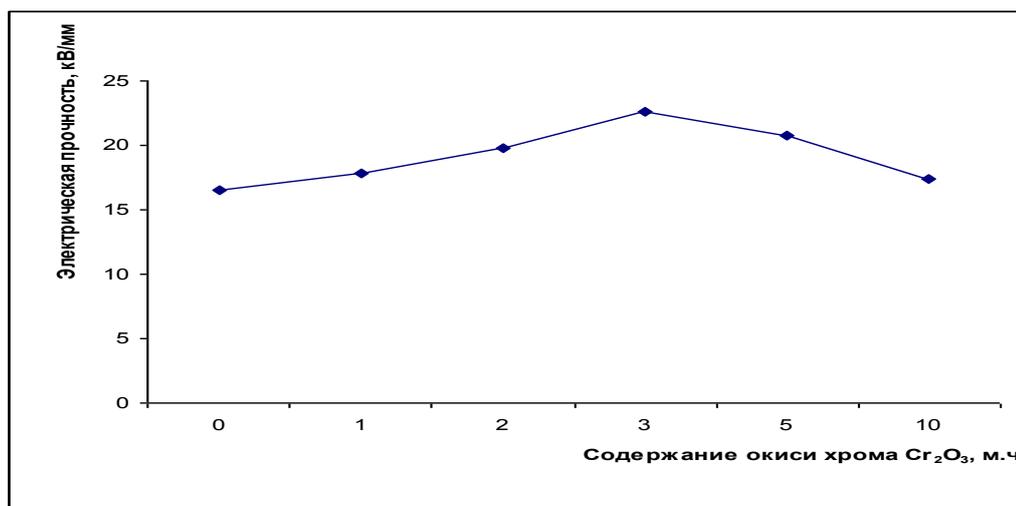


Рис. 5. Зависимость электрической прочности от содержания оксида хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

По результатам всего комплекса проведенных исследований видно, что оптимальное содержание оксида хрома в рецептуре кремнийорганической композиции, наполненной кремнеземным наполнителем составляет 2-5 масс. ч. на 100 масс. ч. низкомолекулярного каучука.

Экспериментально доказано, что оксид хрома, приводит к улучшению термостабильности вулканизатов кремнийорганических композиций холодного отверждения и улучшению их диэлектрических характеристик и может быть использован в качестве термостабилизатора.

При этом оптимальное содержание этого термостабилизатора скорее всего зависит от конкретной рецептуры композиций и типа основного наполнителя, так как при больших дозах может провоцировать выпадение трудноперемешивающего осадка.

Проведенные исследования могут быть использованы при разработке новых кремнийорганических композиций и герметиков холодного отверждения.

#### Литература:

1. Жуковська Н.В., Рогова С.В., Марцишин Р.Л., Васьковський А.В. Оксиди металів. Вплив на властивості силікоєвої гуми. – К.: Жур. «Хімічна промисловість» №2, 2005. –65 с.
2. ГОСТ 2912-79 "Хрома окись техническая. Технические условия".
3. ГОСТ 21751-76 "Герметики. Метод определения условной прочности, относительного удлинения при разрыве и относительной остаточной деформации после разрыва".
4. ГОСТ 263-75 "Резина. Метод определения твердости по Шору А".
5. ГОСТ 9.024-74 "Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению".
6. ГОСТ 6433.2-71 "Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения электрических сопротивлений при постоянном напряжении".
7. ГОСТ 6433.3-71 "Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения электрической прочности при переменном и постоянном напряжении".

Л.П. ДРЕБЕЗОВА<sup>1</sup>, Н.И. ПАСЬКО<sup>1</sup>, Н.В. САВЕЛЬЕВА<sup>1</sup>, А.П. ПОДНЕБЕСНЫЙ<sup>1</sup>,  
Л.А. ПОЛИЩУК<sup>1</sup>, С. МИЩЕНКО<sup>1</sup>, О.Г. ОСЬМАКОВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Государственный научно-исследовательский институт «Эластик», Украина, г. Киев

<sup>2</sup> Национальный технический университет Украины  
„Киевский политехнический институт”, г. Киев

### ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РЕЗИН НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТАУРИТА «ТС-Д»

Проводили исследования экологически чистого наполнителя – таурита «ТС-Д» в рецептурах резин на основе каучуков общего назначения в разных дозировках взамен технического углерода П-803, каолина, сажи белой БС-50. Полученные вулканизаты по физико-механическим показателям соответствуют серийным резинам, но при этом значительно снижается их себестоимость.

Наполнение полимерных материалов является одним из важнейших способов формирования заданных технологических и эксплуатационных свойств резиновых смесей и изделий из них. Введение наполнителей способствует увеличению объема материалов (разбавлению полимера), снижая их себестоимость. Наполнение полимера приводит к изменению практически всех свойств полимерного материала, наиболее важной особенностью влияния наполнителей является усиление. Усиление считается улучшением физико-механических свойств резиновой композиции. Горно-химическая компания «Коксу» из Казахстана предлагает новый вид экономически чистого минерального наполнителя для резиновой промышленности – таурит ТС-Д.

Таурит представляет собой микрогетерогенный композиционный материал, включающий в себя тонкодисперсные фазы углерода в скрытокристаллической графитированной форме, диоксид кремния, микроэлементы в составе силикатов и других соединений, небольшое количество органических веществ и воды.

В таблице 1 приведен физико-химический состав таурита.

Таблица 1. Физико-химический состав таурита марки ТС-Д

Наименование показателя	Значение
Внешний вид	Мелкодисперсный непылящий порошок от темно-серого до черного цвета
Дисперсность измельчения, %	
от 0 до 10 микрон	75
от 0 до 20 микрон	25
Массовая доля углерода, %	3,5-10
Массовая доля двуоксида кремния, %	50-85
Удельный вес, г/см <sup>3</sup>	2,5
РН водной вытяжки	6-9
Содержание частиц размером менее 20 мкм, %	97-99

Основным структурным элементом таурита являются закрытые полые глобулы размером до 20 нм. Установлено также наличие межглобулярных пустот. Связыванию углеродной и минеральной фаз способствуют органические соединения, преимущественно насыщенные углеводороды и их производные: кетоны, альдегиды и

сложные эфиры. Они выступают не только в роли природных ПАВ, но и адгезийноактивных добавок.

Перед исследователями стояла задача заменить такие традиционные наполнители, как технический углерод П-803, белая сажа БС-50 на более дешевый наполнитель таурит ТС-Д с сохранением основных эксплуатационных свойств.

При выборе рецептур резин для исследований с наполнителем тауритом использованы резины, которые часто применяются в разных отраслях промышленности. Это кислото-щелочестойкие резины, вакуумные и другие.

Исследование таурита проводили на каучуках общего назначения, таких как изопреновый (СКИ-3), бутадиен-метилстирольный (СКМС-30 АРКМ-15), бутадиеновый (СКД). Были проведены физико-механические испытания опытных резин с наполнителем тауритом ТС-Д.

Как показали исследования, в резинах на основе каучука СКМС-30 АРКМ-15 целесообразна замена технического углерода ТУ-П-803 (стоимость которого 9,45 грн) на 20 мас.ч. таурита, при этом физико-механические показатели остаются на уровне серийных, а резиновые смеси значительно удешевляются, так как стоимость 1 кг таурита до 5 грн за 1 кг (таблица 2).

Таблица 2. Свойства резин на основе каучука СКМС-30 АРКМ-15

Показатели	Серийная резина	0-1	0-2	0-3
Условная прочность при растяжении, МПа	5,9	6,2	6,1	5,9
Относительное удлинение при разрыве, %	508	394	470	712
Относительное остаточное удлинение, %	27	22	26	26
Твердость по Шору А, усл.ед.	67	68	68	49
0-1 – замена технического углерода ТУП-803 на 10 мас.ч. таурита 0-2 - замена технического углерода ТУП-803 на 20 мас.ч. таурита 0-3 - полная замена ТУП-803 на таурит				

В резиновых смесях на основе каучуков СКИ и СКД целесообразна частичная замена БС-50 на таурит от 10 до 25 мас.ч., при этом значительно удешевляются резиновые смеси (стоимость БС-50 – 16 грн за 1 кг) (таблица 3).

Таблица 3 Свойства резин на основе каучуков СКИ и СКД

Показатели	Серийная резина	0-4	0-5	0-6
Условная прочность при растяжении, МПа	9,1	10,4	9,1	11,1
Относительное удлинение при разрыве, %	492	567	550	608
Относительное остаточное удлинение, %	4	4	8	12
Твердость по Шору А, усл.ед.	66	58	57	53
0-4 – замена сажи белой БС-50 на 10 мас.ч. таурита 0-5 - замена сажи белой БС-50 на 25 мас.ч. таурита 0-6 - полная замена сажи белой БС-50 на таурит				

Таким образом, применяя в рецептурах резиновых смесей на основе каучуков общего назначения экологически чистого наполнителя – таурита ТС-Д в дозировке 20 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука взамен технического углерода П-803 и от 10 до 25 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука взамен БС-50 можно получить вулканизаты с физико-механическими показателями на уровне серийных резин, но при этом значительно снижается себестоимость резин.

И.А.БУРТНАЯ<sup>1</sup>, к.т.н., О.О.ГАЧЕЧИЛАДЗЕ<sup>2</sup>, к.ф.-м.н., Л.И.РУЖИНСКАЯ<sup>1</sup> к.т.н.

<sup>1</sup> Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт», г. Киев

<sup>2</sup> ДП «Грузино-Украинский Дом», Украина, г. Киев

## ВТОРАЯ "ЖИЗНЬ" ШИН

Рассматривается технология разделения пиролизной жидкости и представлена экспериментальная мембранная установка для получения компонентов моторных топлив.

*Ключевые слова:* пиролизная жидкость, компонента бензиновой фракции, компонента дизельной фракции, мембранная технология, экспериментальная установка, первопорация

На сегодняшний день все больше внимания уделяется технологиям переработки отходов, особенно следует выделить технологии, которые позволяют получить углеводородные смеси разного состава из отработавших свой ресурс резинотехнических изделий, изделий бытового, пищевого и медицинского назначения, автомобильных шин и т.д.

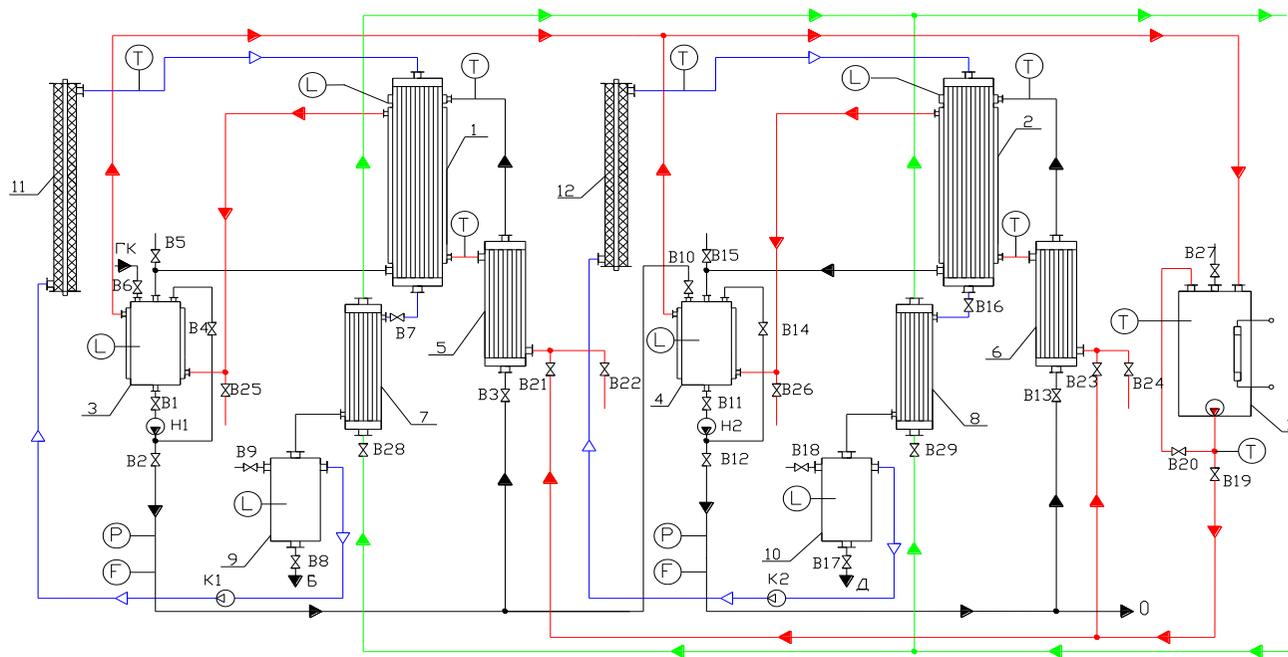
Из всех видов вторичного сырья наиболее удобным и объемным для сбора и переработки являются изношенные автомобильные шины. Ежегодно, только в Украине, отправляется в утиль в среднем 5-7 млн. шин, причем в последние несколько лет их количество каждые 12 месяцев возрастает на 100-200 тыс.[1]. Утилизацией этот процесс можно назвать разве, что условно. Преобладает механическая переработка шин, в результате, которой получают резиновый порошок и крошку различных фракций, используемую для дорожных покрытий. Однако существует термический способ переработки изношенных шин, именно из старых шин с помощью пиролиза получают так называемую пиролизную жидкость, которая представляет собой смесь жидких углеводородов как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений с разорванными связями (предельные и непредельные углеводороды), а также некоторыми другими веществами, применяемыми при вулканизации каучука для получения резины.

Переработка резиновых изделий с применением пиролиза позволяет, во-первых, утилизировать отработавшие изделия, во-вторых, получить так называемые вторичные энергоресурсы в виде газа и сложной углеводородной смеси - пиролизной жидкости. Обычно, пиролизную жидкость в связи с ее высокой энергетической плотностью используют в виде топлива (пиротопливо). Она представляет собой, как мы уже отмечали выше, сложную смесь жидких углеводородов, смол, технического углерода, продуктов окисления, масла и т.д. Имеет вид густой, черной, смолянистой жидкости, по своей теплотворной способности, заменяющей котельное топливо. Свойства пиролизной жидкости представлены ниже. Однако, все больший интерес представляет выделение из получаемой пиролизной жидкости углеводородных соединений (фракций), которые по своим свойствам очень близки бензиновой и дизельной фракциям. В связи с относительно низкой себестоимостью пиролизной жидкости и в случае низких затрат на ее разделение на бензиновую и дизельную фракции очевидно коммерчески очень выгодная замкнутая схема: технологический процесс переработки отходов (пиролиз) - получение пиролизной жидкости - выделение бензиновой и дизельной фракций из пиролизной жидкости. Физико-химические показатели пиролизной жидкости наведены в табл..

Таблица. Физико-химические показатели пиролизной жидкости

№ п/п	Наименование показателя	Метод испытания	Результаты
1	2	3	4
1.	Плотность при 20°C	ГОСТ 3900-85	949 кг/м <sup>3</sup>
2.	Вязкость кинематическая при 20°C	ГОСТ 33-82	3,7551 сСт
3.	Содержание воды	ГОСТ 2477-85	0,1 %масс
4.	Содержание механических примесей	ГОСТ 6370	0,03 %масс
5.	Кислотность, мг КОН на 1 г	ГОСТ 59-85	не определяется
6.	Йодное число, г йода на 100г топлива	ГОСТ 2070	127,8 г
7.	Массовая доля водорастворимых кислот и щелочей	ГОСТ 6307-75	Отсутствует
8.	Температура вспышки в закрытом тигле	ГОСТ 6356-75	28°C
9.	Коксуемость 10% остатка	ГОСТ 19932-75	0,95 %масс
10.	Содержание золы	ГОСТ 1461-75	0,038 %масс
11.	Температура застывания	ГОСТ 20287-82	-33°C
12.	Испытание на медной пластике	ГОСТ 6321-78	Выдерживает
13.	Содержание общей серы исходная пиролизная жидкость фракция конец кипения 215°C фракция 215°C ÷ 360°C		0,808 % масс 0,481 % масс 0,81 % масс
14.	Фракционный состав Бензин (конец кипения 215°C) > 38% Дизтопливо (215°C ÷ 354°C) < 57%	ГОСТ 2147-82	н.к. 87°C 10% - 157°C 20% - 178°C 30% - 198°C 40% - 219°C 50% - 248°C 60% - 285°C 70% - 311°C 80% - 348°C к.к. 89% - 354°C отгон. 95% ост.и пот. 5%
15.	Октановое число: бенз. фракция, н. к. - 150°C  бенз. фракция, н. к. - 215°C		88 (мот.) 91 (исс.) 88 (мот.) 92 (исс.)
16.	Цетановое число: фракция 215°C ÷ 354°C		40

Нами предлагается технология первапорационного (мембранного) разделения пиролизной жидкости. Схема и описание экспериментальной установки представлены ниже.



Позначення поз.	Найменування	Кіл.	Примітка
1,2	мембранні апарати	2	
3,4	ємкості с рубашкой	2	
5,6	теплообмінники	2	
7,8	конденсатори-холодильники	2	
9,10	ємкості	2	
11,12	калорифери	2	
13	термостат	1	
H1, H2	носося	2	
K1, K2	компресоры	2	
B1- B29	вентилы	29	
(T)	измерение температуры	8	
(P)	измерение давления	2	
(F)	измерение расхода	2	
(L)	измерение уровня	4	

Умовне позначення		Найменування середовища в трубопроводі
Літер	Графічне	
		горячий теплоноситель
		холодный теплоноситель
		пары
ГК		газовый конденсат
Б		бензиновая фракция
Д		дизельная фракция
О		остаток

Рис.. Аппаратурно-технологическая схема установки по мембранному разделению пиролизной жидкости

Исходная пиролизная жидкость загружается в емкость 3, из которой насосом  $H_1$  через теплообменник 5, где нагревается до необходимой температуры, подается в мембранный аппарат 1. Из мембранного аппарата пиролизная жидкость опять сливается в емкость 3. Таким образом, установка работает по замкнутому циклу.

В мембранном аппарате протекает процесс первапорации (испарение через мембрану), т.е. бензиновая фракция диффундирует через стенки мембран и выходит в виде паровой фазы. Этот процесс происходит на молекулярном уровне, что обеспечивает отсутствие "хвостов" других фракций.

Пары бензиновой фракции уносятся из мембранного аппарата с помощью компрессора  $K_1$ , который подает в мембранный аппарат газопаровую смесь, предварительно нагретую в калорифере 11. Из мембранного аппарата пары поступают в холодильник-конденсатор 7, в котором конденсируются и охлаждаются, и конденсат стекает в емкость 9. Несконденсированные пары из емкости 9, пройдя калорифер 11, снова поступают в мембранный аппарат 1. Таким образом, пары циркулируют по замкнутому циклу. Из емкости 9 периодически отбирается бензиновая фракция.

Затем отбензиненная пиролизная жидкость из емкости 3 с помощью насоса  $H_1$  перекачивается в емкость 4. Из емкости 4 она насосом  $H_2$  через теплообменник 6, где нагревается до необходимой температуры, подается в мембранный аппарат 2, в котором происходит выделение дизельной фракции. Процесс в мембранном аппарате протекает по описанному выше способу.

Пары дизельной фракции компрессором  $K_2$  уносятся из мембранного аппарата в холодильник-конденсатор 8. Полученный конденсат поступает в емкость 10. Несконденсированные пары с помощью компрессора  $K_2$  через калорифер 12, снова поступают в мембранный аппарат 2. Из емкости 10 периодически отбирается дизельная фракция.

Мембранные аппараты 1,2, емкости 3,4, теплообменники 5,6 обогреваются горячим теплоносителем, поступающим из термостата 13.

Расходы регулируются с помощью вентиляей  $V_1 - V_{29}$ .

В установке предусмотрено измерение и регулирование температуры, давления, уровня.

В экспериментальной установке учтены наши "ноу-хау", позволяющие вести технологический процесс при относительно низких температурах (50С), что позволяет предотвратить дальнейшее окисление полупродуктов.

С полученными на нашей экспериментальной установке результатами разделения мы познакомим в дальнейшем.

#### Литература:

1. Уляницкий Д. Любители резины. //Власть денег.-2011.-№47 (330).- с.22-27.
2. Буртна І.А., Гачечіладзе О.О., Прохоров С.А., Мітін А.В. Спосіб фракціонування кислих гудронів. Патент на винахід № 79212. 25.05.2007. Бюл. 7.

Ж.В. ПАРХОМЧУК, П.В. РУДЕНКО  
Сумский государственный университет, Украина, г. Сумы

## ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВТОРИЧНОГО ИЗМЕЛЬЧЕННОГО УГЛЕПЛАСТИКА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ УГЛЕФТОРОПЛАСТОВОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА

Представленные исследования позволяют существенно повысить эффективность процессов изготовления изделий с полимерных отходов за счет снижения затрат на первичное исходное сырьё путем замены исходного первичного сырья на часть вторичного сырья, повысить эффективность переработки и использование фторопластосодержащих отходов, улучшить экономическую ситуацию в окружающей среде за счет обеспечения возможности превращения отходов полимерных композитов в изделия, расширить базу сырьевых ресурсов за счет рационального использования изношенных и утративших потребительскую ценность изделий из полимерных композитов.

*Ключевые слова:* полимерные композитные материалы, фторопласт-4, углепластик, вторичная переработка.

Композитные материалы на основе фторопласта-4 обладают рядом уникальных свойств: высокой химической стойкостью к большинству известных растворителей, рекордно низким коэффициентом трения, они сохраняют эксплуатационные характеристики в широком диапазоне рабочих температур.

Особенностью получения изделий из композиционных материалов на основе фторопласта-4 является необходимость в окончательной механической обработке заготовок, что приводит к потерям на отходы в виде стружки до 50% массы исходной заготовки. Это приводит к появлению экологической проблемы связанной с наличием большого количества не утилизируемых отходов и необходимостью их утилизации или вторичной переработки.

Предложенный способ регенерации и использовании отходов заключается, в измельчении стружки углепластика и введение ее оптимального количества в композиционный материал с матрицей из фторопласта-4 и углеволокнистым наполнителем.

В ходе проведения экспериментов было изучено влияние изменение количества вводимого в первичную композицию подготовленного вторичного углепластика на механические и триботехнические свойства композита.

Первичную композицию готовили по следующей технологии. Предварительно, перед смешением УВ, наполнитель - углеродную ткань в виде холста разрезали на куски размером 1×1см и измельчали на мельнице МРП-2 (время измельчения  $\tau = 15$  мин., число оборотов рабочих органов мельницы  $n = 7000$  об/мин.). Такой режим подготовки УВ наполнителя сохранялся во всех проведенных экспериментах.

Порошок фторопласта-4-О, ГОСТ 10007-80, производства Уральского ПО «Галоген», для всех экспериментов был взят из одной партии (№ 594). Предварительно перед смешением порошок разрыхлялся и просушивался. Насыпная плотность используемого порошка фторопласта-4,  $\rho_n - 0,45$  г/см<sup>3</sup>.

Смешение ингредиентов первичной композиции (для всех экспериментов) проводили по следующей технологии.

Ингредиенты композиции просушивались в сушильном шкафу при  $t = 105$  °С, в течении 1 часа.

Композиция задавалась в весовой пропорции 20% УВ наполнителя и 80% Ф-4-О для каждого эксперимента. Навеску фторопласта предварительно разрыхляли и засыпали в смесительный бункер с предварительно разрыхленным наполнителем в три стадии через одну минуту. Суммарный вес компонентов смешиваемых в смесителе для каждого эксперимента являлась постоянной величиной равной  $100 \pm 2$  г.

Режим смешения - число оборотов рабочих органов дробилки  $n = 500 \text{ мин}^{-1}$ , время смешения  $\tau = 15 \text{ мин.}$

В качестве вторичного материала использовалась стружка полимерного композитного материала с основой фторопласт-4 и углеволокнистым наполнителем различных марок (средняя насыпная плотность  $\rho_n = 0,13-0,15 \text{ г/см}^3$ ). Предварительно из стружки при помощи электромагнитного барабанного отделителя удалялись металлические включения.

Навеску стружки (100г.) измельчали в мельнице МРП-2 (время измельчения  $\tau = 15 \text{ мин.}$ , число оборотов рабочих органов дробилки  $n = 7000 \text{ об./мин.}$ ).

Измельченный вторичный материал в различных весовых пропорциях вводили в композицию на стадии смешения первичных ингредиентов.

Из полученных композиций были изготовлены образцы в виде втулок по ГОСТ 12015-66 и ГОСТ 12019-66 для проведения механических испытаний, которые проводились по стандартной методике.

Результаты испытаний приведены в таблице.

Таблица. Механические и эксплуатационные характеристики разрабатываемых углепластиков

Марка углепластика	Состав, мас. %			Свойства		
	Ф-4	УВ	Вторичный углепластик	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Интенсивность изнашивания, $I \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$
ПТФЭ80/20	80	20	-	16	60	80
ПТФЭ72/18/10	75	15	15	12	7	85
ПТФЭ64/16/20	70	15	20	11	6	88
ПТФЭ56/14/30	65	15	20	10	5	90
ПТФЭ48/12/40	60	20	20	7,5	4	210
ПТФЭ40/10/50	55	20	25	4,3	-	-

В ходе проведенных исследований установлено, что введение вторичного измельченного углепластика в полимерную композицию изменяет механические и триботехнические свойства получаемого материала. Наиболее высокие свойства имеет композиционный материал при введении 10-15% массы вторичного углепластика в качестве наполнителя.

К.В. БЕРЛАДИР, П.В. РУДЕНКО  
Сумский государственный университет, Украина, г. Сумы

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВАЛЬЦЕВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ВТОРИЧНОГО УГЛЕПЛАСТИКА

Представленные в работе исследования позволяют существенно повысить эффективность и снизить энергозатраты технологического процесса измельчения отходов полимерного композитного материала с матрицей фторопласт-4 и углевалокнистым наполнителем.

*Ключевые слова:* полимерные композитные материалы, фторопласт-4, углепластик, вторичная переработка.

По мере возрастания стоимости сырья и уменьшения его ресурсов проблема использования отходов полимерных материалов приобретает новые аспекты:

- улучшение свойств вторичного сырья, расширяет область его применения;
- охрана окружающей среды требует все возрастающих общественных затрат, повторное использование материалов снижает эти затраты и, следовательно, повышает эффективность замкнутых оборотов сырья.

Выбор способа измельчения отходов фторопласта и его композиций зависит от требований, предъявляемых к конечному продукту измельчения - порошку: его дисперсности, чистоте и размерам частиц, морфологии, которые, как определено экспериментально, должны быть от 50 до 200 мкм для матрицы фторопласт-4 (ПТФЭ).

Технологический процесс измельчения вторичного углепластика влияет на оба компонента фторопласт-4 и углеродное волокно (УВ), составляющих его состав. При этом необходимо учитывать то, что материал уже был подвергнут воздействию различного рода деформаций при механической обработке в процессе стружкообразования, что несомненно привело к изменениям его физико-химических свойств.

При проведении экспериментов, рассматривалась и изучалась возможность применения технологического приема предварительного вальцевания стружки вторичного материала перед измельчением и получения необходимого гранулометрического состава вторичного ингредиента. Был проведен сравнительный анализ одностадийного процесса измельчения вторичного углепластика в мельнице МРП-2 ( $n = 9000$  об/мин,  $\tau = 15$  мин) и двухстадийного, прокатка материала в двухвалковых лабораторных вальцах модели Л-16 с последующим измельчением в мельнице МРП-2 ( $n = 9000$  об/мин,  $\tau = 10$  мин).

Для определения гранулометрических характеристик измельченного вторичного углепластика производили фотосъемку рассева материала на предметном столе микроскопа. Полученные фотографии обрабатывали при помощи компьютерной специализированной программы «Image Pro Plus».

При вальцевании под действием упругой, высокоэластической и пластической деформации во вторичном композиционном материале происходят следующие изменения: материал уплотняется, перемешивается, диспергируется и повышается температура получаемого продукта.

Плотность материала изменяется от момента нахождения в зазоре до момента выхода и достигает максимального значения в момент прохождения межвалкового зазора, при этом происходит ряд механо-химических превращений как в материале матрицы - ПТФЭ, так и наполнителя - УВ. Установлено, что в полимерной матрице происходит ориентация клубкообразных макромолекул, частичная деструкция очень длинных цепей, окисление полимера кислородом. Наполнитель - УВ в процессе прокатки диспергируется и частично ориентируется в направлении прокатки.

Как показывают данные проведенных экспериментов (рисунок 1, 2), вальцевание при двухстадийном процессе сокращает время измельчения вторичного углепластика и увеличивает массовую долю измельченного продукта с необходимой дисперсностью в сравнении с одностадийным измельчением в мельнице МРП-2.

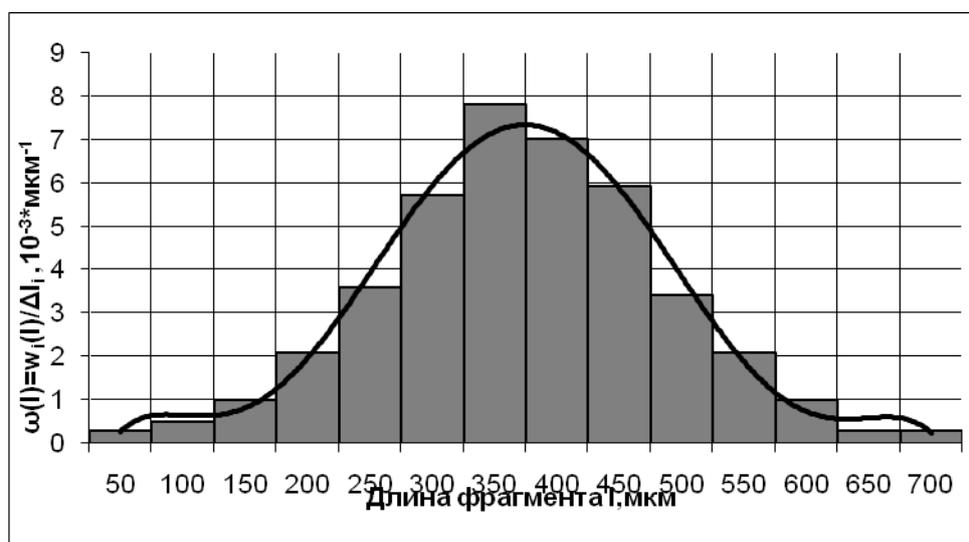


Рис. 1. Гистограммы распределения средней длины элементов при одностадийном режиме измельчения

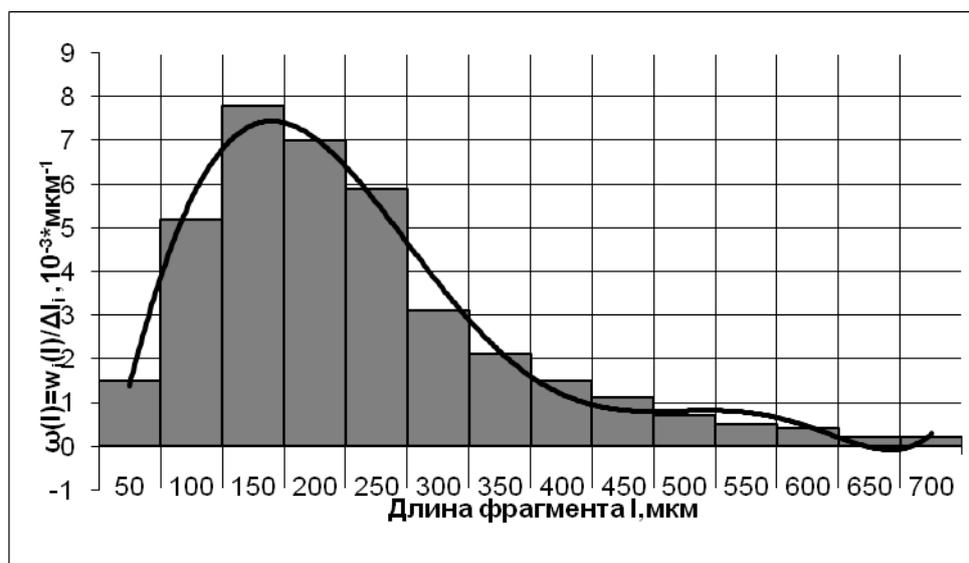


Рис. 2. Гистограммы распределения средней длины элементов при двухстадийном режиме измельчения

В ходе проведенных исследований определено, что регулировать степень воздействия на материал при вальцевании можно, изменяя разность окружной скорости (фрикции) валков, величину зазора между валками, количество повторных проходов через зазор. Если учесть возможность подогрева валков при вальцевании в дальнейшем, возможно проведение эксперимента и изучения процесса совмещения вальцевания с подсушиванием материала, что возможно сократит время технологического процесса вторичной переработки.

С.В. БЕХ, М.С. КУШНІР, О.С. САХАРОВ, д-р. тех. наук, проф.,  
 В.І. СІВЕЦЬКИЙ, к.т.н., проф., О.Л. СОКОЛЬСЬКИЙ, к.т.н., доц.  
 Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», м.Київ

## МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ЗМІШУВАННЯ В КОАКСІАЛЬНОМУ ЗАЗОРІ

Змішування полімерів є одним з ефективних способів створення матеріалів з заданим комплексом властивостей. Викладені результати дослідження взаємодії двох полімерів в змішувальній зоні.

*Ключові слова:* змішування, коаксіальний зазор, полімери

Процеси змішування мають важливе значення при переробці композицій полімерних матеріалів у виробі та деталі, тому-що якість змішування безпосередньо визначає якість виробу. В багатьох випадках якість змішування оцінюється за такими параметрами, як накопичена деформація, час перебування, напруження зсуву та ін. Як правило, ці показники є інтегральними і не завжди дають можливість отримати повне уявлення про процес змішування.

Дані дослідження присвячені чисельному моделюванню процесу змішування, методом скінчених елементів (МСЕ).

Розглядається процес змішування двох полімерів в коаксіальному зазорі між обертовим та нерухомим циліндрами за різних витрат полімерних рідин при течії вздовж коаксіального зазору та значеннях концентрації полімерів. Щоб отримати ефективний результат для дослідження динаміки змішування полімерних рідин вздовж коаксіального зазору, значення концентрації полімеру задавалися циклічно. Це дає змогу отримати уявлення про змішування двох полімерів в різних радіальних напрямках.

Чисельні експерименти проведені для різних варіантів введення полімерів в коаксіальний зазор. На рис. 1 представлено один з варіантів взаєморозташування полімерів на вході в коаксіальний зазор. В представленому варіанті диспергований матеріал вводиться біля нерухомого циліндру для дослідження змішування в несприятливих умовах. Початкову концентрацію диспергованого матеріалу на вході в коаксіальний зазор приймаємо рівною 100, диспергуючого – нулю. Властивості рідин вважаємо лінійними. Діаметр внутрішнього циліндра – 72мм і зовнішнього циліндра – 90мм. Довжина робочого коаксіального зазору між циліндрами складає 300мм. Швидкість обертання внутрішнього циліндру – 16 рад/с. Швидкість осьової подачі рідин в коаксіальний зазор складає 0.1 м/с. Представлення досліджень проходить в вигляді графічних зображень взаємодії двох полімерів в різних перерізах коаксіального зазору.

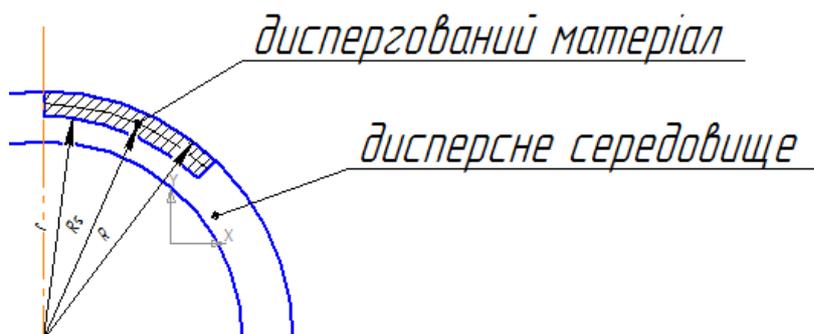


Рис. 1. Геометрія коаксіального зазору.

Для кількісного сприйняття динаміки зміни розподілу концентрації диспергованого матеріалу в дисперсне середовище (рис. 2) представлено графіки її зміни по довжині каналу в площині, яка знаходиться посередині шару диспергованого матеріалу, тобто на радіусі  $R_s$  (див. рис. 1.), м.

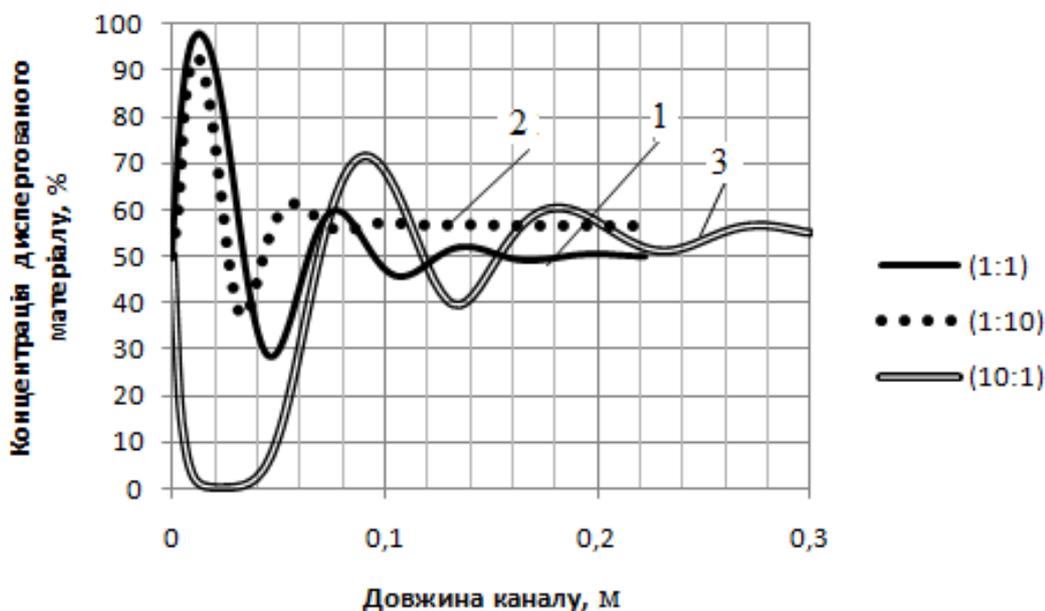


Рис. 2. Залежність концентрації диспергованого матеріалу від довжини каналу при різних співвідношеннях в'язкостей: 1:10; 1:1; 1:0,1, де 1 – в'язкість диспергованого матеріалу

За критерій змішування двох полімерів приймаємо горизонтальне вирівнювання кривої. З графіку видно, що при співвідношенні в'язкостей диспергованого до диспергуючого матеріалу 1:10, відбувається найефективніше змішування. Вже при взаємодії однакових за в'язкістю матеріалів змішування відбувається на 50мм далі по довжині каналу. А при змішуванні матеріалів, коли диспергуючий матеріал менш в'язкий за диспергований, вирівнювання концентрації суміші в коаксіальному зазорі відбувається найбільш повільно (рис. 2, крива 3).

Проведені дослідження змішування двох полімерів в найбільш несприятливих умовах, вздовж коаксіального зазору з різними фізичними властивостями. Проведені результати підкріплюють твердження про найбільш ефективне змішування у випадку, коли диспергований матеріал більш в'язкий за диспергуючий.

#### Література:

1. Седов Л.И. Механика сплошной среды. – М.: Наука, т.1 (т.2) – 1970, 492 (568) с.
2. Киричевский В. В., Сахаров А. С. Нелинейные задачи термомеханики конструкций из слабосжимаемых эластомеров. – К.: Будівельник, 1992. – 216 с.
3. Метод конечных элементов в механике твердых тел. / Под общ. ред. А.С. Сахарова и И.Альтенбаха – К.: Вища школа, 1982. – 480 с.

В.І. СІВЕЦЬКИЙ, к.т.н., проф., Д.Д. РЯБІНІН, к.т.н., доц.,  
О.Л. СОКОЛЬСЬКИЙ, к.т.н., доц., А.В. КУЗНЄЦОВ

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

## ІНВАРІАНТНІ КРИВІ ТЕЧІЇ ДЛЯ ПОЛІЕТИЛЕНУ ВИСОКОЇ ГУСТИНИ

Гідрравлічний радіус широко застосовується в гідрравліці для оцінки опору і розрахунку каналів некруглої форми. Але використання гідрравлічного радіуса не завжди може забезпечити інваріантність реологічних характеристик відносно геометричних розмірів каналів. Метою даної публікації є оцінка доцільності використання гідрравлічного радіуса для розрахунку течії неньютонівських рідин в каналах некруглого поперечного перерізу і визначення їх реологічних характеристик.

*Ключові слова:* поліетилен, крива течії, течія в каналі

Питання про використання поняття гідрравлічного радіуса, як адекватного способу переходу від циліндричних каналів некруглого поперечного перерізу до круглих каналів при течії неньютонівських рідин, зокрема розплавів полімерів, являє значний практичний інтерес у зв'язку із розповсюдженням таких каналів у обладнанні для отримання виробів із полімерів та устаткуванні для інших процесів хімічної технології.

При гідрравлічному розрахунку некруглих каналів гідрравлічний опір циліндричних або призматичних каналів складного профілю визначають шляхом порівняння опору цих каналів з еквівалентним їм за опором каналом круглого поперечного перерізу, у якому за радіус приймається «гідрравлічний радіус»  $R_G$ , який дорівнює відношенню площі нормального перерізу  $S$  каналу до змоченого периметру  $\chi$  [1]:

$$R_G = \frac{S}{\chi}. \quad (1)$$

Якщо використати поняття гідрравлічного радіуса, то середнє за периметром напруження тертя або, інакше, напруження зсуву на стінці каналу

$$\tau_R = \frac{\Delta P \cdot R_G}{L}, \quad (2)$$

тобто середнє за периметром циліндричного (призматичного) каналу напруження тертя [1] дорівнює перепаду тиску  $\Delta P$  на ділянці каналу довжиною  $L$  і пропорційно гідрравлічному радіусу.

Рівняння (2) можна використовувати для будь-яких суцільних середовищ, які рухаються у циліндричних каналах, зокрема, при русі неньютонівських рідин [1].

У реології неньютонівських рідин величина  $\tau_R$  використовується для побудови кривої течії, яка є графічним виразом залежності  $\tau_R = f(\Gamma_R)$ . При цьому величина ефективного градієнта швидкості може бути обчислена за формулою

$$\Gamma_R = \frac{Q}{2\pi R_G^2}, \quad (3)$$

де  $Q$  – об'ємні витрати.

При використанні гідрравлічного радіуса необхідно враховувати, що цей спосіб має сенс тільки у тому випадку, якщо у каналів, які порівнюють за опором, перерізи геометрично близькі один до одного.

Відповідно доцільною є оцінка можливості використання поняття гідрравлічного радіуса для розрахунку течії неньютонівських рідин у каналах некруглого поперечного перерізу та визначення їх реологічних характеристик.

Для каналів з прямокутним поперечним перерізом в роботі [1] встановлено неінваріантність кривих течії розплавів полімерів відносно гідрравлічного радіуса каналу,

отримані співвідношення, які дозволяють визначити уточнений радіус каналу  $R_R$ , який умовно названо реологічним.

Експериментальні дослідження течії неньютонівської рідини в каналах прямокутного перерізу, сумірних із промисловими, здійснювали в використанні змінних каналів, розміри яких вказані в табл. 1.

Таблиця 1. Геометричні параметри каналів

Умовне позначення каналу	2x32	4x32	8x32	16x32	32x32
Висота Н, мм	2	3,95	8,1	15,83	31,83
Ширина В, мм	32,3	32,05	32,	31,99	32,1
Величина В/Н	16,15	8,114	3,951	2,021	1,01
$R_r$ , мм	0,942	1,76	3,23	5,3	7,99

Значення величини гідравлічних радіусів були визначені за формулою (1).

Для дослідження був використаний модифікований віскозиметр сталих швидкостей, який дозволяє реалізувати усталений потік розплавів полімерів у широкому діапазоні зміни швидкостей течії у каналах із геометрією та розмірами, які фактично використовуються у конструкціях головок черв'ячних машин [1].

Для віскозиметричних досліджень зазвичай використовують круглі канали. Якщо неньютонівська рідина не виявляє пристінних ефектів, то криві течії, які були отримані на круглих каналах різних діаметрів, накладаються одна на одну і практично є інваріантними відносно діаметру каналу.

З цієї точки зору, використання поняття гідравлічного радіусу для розрахунку каналів із перерізом не круглої форми повинно було б забезпечити інваріантність їх реологічних характеристик відносно величини гідравлічного радіусу каналу.

Перевірка цього положення була здійснена для типової неньютонівської рідини, зокрема, розплаву поліетилену високої густини марки П-4020-ЭК за температур 150<sup>0</sup>С та 190<sup>0</sup>С. Розплав цього поліетилену є свого роду еталонним матеріалом, особливості реологічної поведінки якого достатньо відомі та описані у літературі [1]. Він поводить себе як типова неньютонівська рідина, що підкоряється степеневому закону. Криві течії розплаву цього полімеру інваріантні відносно діаметру каналу. Для нього не характерна аномальна реологічна поведінка на межі зі стінкою каналу або в об'ємних шарах потоку. У той же час, для нього установлена неоднорідність розподілу напружень у потоці розплаву при його течії у прямокутному каналі [1].

За формулами (2) і (3) для вищевказаних у табл. 1 каналів були визначені консистентні криві течії, побудовані у консистентних змінних Рейнера. Слід відмітити, що у реологічному аспекті [1] консистентна змінна  $\tau_{R_r}$  повинна бути однозначною функцією консистентної змінної  $\Gamma_{R_r}$ . І цю залежність можна застосувати до течії рідини крізь будь-який канал будь-якого перерізу.

Консистентні криві течії мають яскраво виражену неінваріантність відносно гідравлічного радіусу каналу, яку неможливо пояснити особливостями поведінки еталонного матеріалу у пристінному шарі або у об'ємних шарах потоку. Тобто поняття гідравлічного радіусу не дає змоги отримати для каналів прямокутної форми величини  $\tau_{R_r}$  і  $\Gamma_{R_r}$ , які б забезпечили інваріантність консистентних кривих течії відносно геометричних розмірів каналів, тобто  $\tau_{R_r}$  не є однозначною функцією  $\Gamma_{R_r}$ . Розв'язання

цієї задачі запропоновано у роботі [1] і полягає у визначенні геометричного параметру каналу, який би також залежав і від реологічних характеристик полімеру. Таким параметром може бути радіус каналу  $R_R$ , який умовно можна назвати реологічним.

Реологічний радіус для  $i$ -го каналу можна визначити із рівняння:

$$R_{Ri \times 32} = R_{\Gamma i \times 32} \sqrt[n]{\frac{\tau_X}{\tau_{Ri \times 32}}}, \quad (4)$$

де  $R_{\Gamma i \times 32}$  – гідравлічний радіус  $i$ -го каналу;  $n = \frac{d \ln \tau_{Ri \times 32}}{d \ln \Gamma_{Ri \times 32}}$  – логарифмічна похідна або

тангенс кута нахилу логарифмічних кривих напруження зсуву на стінці каналу від ефективного градієнту швидкості;  $\tau_X$  – напруження зсуву, яке відповідає  $\Gamma_{Ri \times 32}$  на кривій течії каналу 2x32;  $\tau_{Ri \times 32}$  – напруження зсуву  $i$ -го каналу.

Використовуючи отримані дані, розглянемо задачу визначення положення розрахункових даних кривої течії  $i$ -го каналу на кривій течії каналу 2x32 на базі таких вихідних величин: консистентних кривих течії  $i$ -го каналу і каналу 2x32, об'ємної втрати  $Q$ , довжин каналів, гідравлічних  $\Gamma_{\Gamma i \times 32}$  та реологічних  $R_{Ri \times 32}$  радіусів  $i$ -го каналу.

Порядок розв'язання задачі такий.

1. За формулою (3) визначаємо ефективний градієнт швидкості:

$$\Gamma_{Ri \times 32} = \frac{Q}{2\pi R_{\Gamma i \times 32}^3}.$$

2. По кривій течії для каналу 2x32 визначаємо величину напруження зсуву  $\tau_X$ .
3. Враховуючи, що  $\tau_{Ri \times 32} = \tau_{Ri \times 32}$ , використовуємо рівняння (4) для визначення напруження зсуву на каналу 2x32:

$$\tau_{Ri \times 32} = \tau_X \left( \frac{R_{\Gamma i \times 32}}{R_{Ri \times 32}} \right)^{3n}.$$

4. За допомогою кривої течії для каналу 2x32 знаходимо величину  $\Gamma_{Ri \times 32}$  і перевіряємо її величину за формулою роботи [1]:

$$\Gamma_{Ri \times 32} = \Gamma_{Ri \times 32} \sqrt[n]{\frac{\tau_{Ri \times 32}}{\tau_X}}.$$

Величина  $\tau_{Ri \times 32} = \tau_{Ri \times 32}$  та  $\Gamma_{Ri \times 32}$  належать до кривої течії каналу 2x32 і набувають сенсу середнього за периметром напруження тертя та ефективного градієнту швидкості, які характеризують напружений стан  $i$ -го каналу. Внаслідок чого криві течії розплавів полімерів, що рухаються у прямокутних каналах, стають інваріантними відносно розмірів поперечного перерізу каналу.

В таблиці 2 наведені розрахункові дані для зведення кривої течії розплаву поліетилену високої густини марки П-4020-ЭК, неінваріантної відносно гідравлічного радіусу каналу 4x32, до інваріантного виду.

Таблиця 2. Параметри течії поліетилену марки П-4020-ЭК у каналі 4х32 за температури  $T=170^{\circ}\text{C}$

Гідравлічний радіус, $R_{\Gamma_{4 \times 32}}$ , см	Реологічний радіус, $R_{R_{4 \times 32}}$ , см	$\tau_{R_{\Gamma_{4 \times 32}}}$ , Н/м <sup>2</sup>	$\tau_X$ , Н/м <sup>2</sup>	$\Gamma_{R_{\Gamma_{4 \times 32}}}$ , с <sup>-1</sup>	$\Gamma_{R_{R_{4 \times 32}}}$ , с <sup>-1</sup>	$n$
0,176	0,1496	1,6	1,3	7,4	12,08	0,4245
0,176	0,1489	2,6	2,1	21	34,73	0,4245
0,176	0,1469	3,15	2,5	31,5	54,3	0,4245
0,176	0,1477	4,5	3,6	70	118,44	0,4245
0,176	0,1477	6,25	5	142,5	241,11	0,4245
0,176	0,1471	8,8	7	300	514,2	0,4245
0,176	0,1444	10,8	8,6	500	905	0,3839
0,176	0,1425	12,75	10	760	1431,1	0,3839
0,176	0,139	15,75	12	1225	2490,4	0,3839

На рисунку суцільними лініями показані криві течії для каналів 2х32 та 4х32 за температури  $170^{\circ}\text{C}$ , отримані в результаті дослідів, які порівнюються із розрахунковими даними.

П-4020-ЭК  $T=170^{\circ}\text{C}$  Канал 4х32

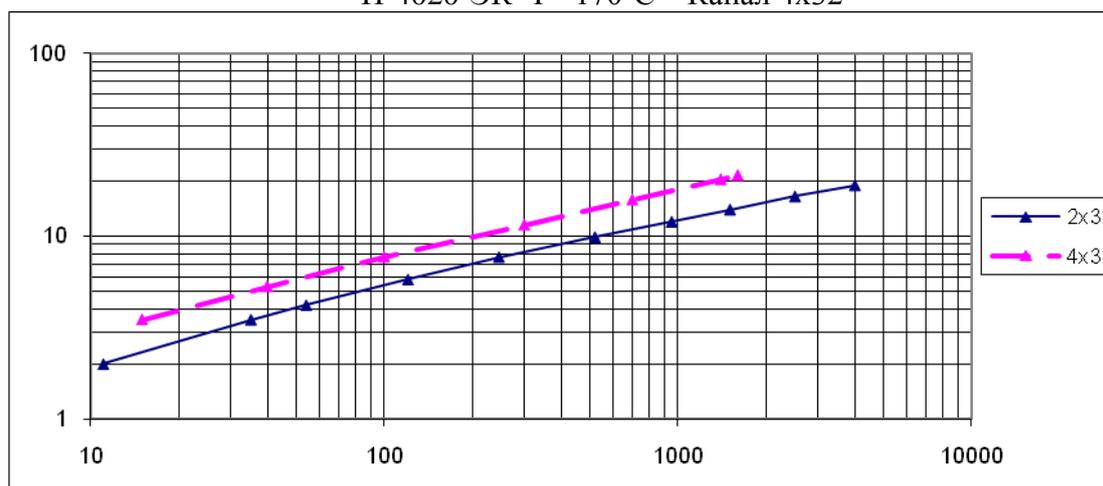


Рис. Консистентні криві течії поліетилену високої густини марки П-4020-ЭК для каналів 2х32 та 4х32 за температури  $170^{\circ}\text{C}$ : криві течії – суцільні лінії; розрахункові дані для  $170^{\circ}\text{C}$  - ▲.

Поняття гідравлічного радіусу каналів некруглого перерізу при течії неньютонівської рідини не дає змоги отримати величини  $\tau_{R_{\Gamma}}$  та  $\Gamma_{R_{\Gamma}}$ , які забезпечили б інваріантність консистентних кривих течії відносно геометричних розмірів каналу. Тоді як використання поняття реологічного радіусу дає змогу побудови кривих течії полімерів в каналах довільного перерізу за наявності експериментальних даних хоча б для одного модельного каналу.

Література:

1. Сівецький В. І., Сахаров О. С., Сокольський О. Л., Рябінін Д. Д. «Пристинні ефекти в процесах переробки полімерних матеріалів» – К.: НТУУ «КПІ», 2009. – 140с.

С.А. КРИВКО, Д.Д. РЯБІНІН, к.т.н., доц.

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

## МАТЕМАТИЧНИЙ ОПИС НАПРУЖЕНЬ ПОЛІМЕРІВ В КВАДРАТНИХ КАНАЛАХ

Приведені графічні відображення функції профілів швидкості отриманні апроксимацією експериментальних даних, градієнти швидкості для половини осі та половини діагоналі квадратного каналу, а також розподіл напружень, який відповідає градієнтам швидкості.

Різні пластмаси проявляють різний характер течії під час технологічного процесу формування в каналах. Така відмінність зумовлена як молекулярною та надмолекулярною структурами, так і геометричними параметрами каналу. Враховуючи складний характер руху композиційних матеріалів варто проводити математичний опис на більш простих матеріалах з відомими властивостями. Поліетилен низької густини П-2010-В не проявляє подібних ефектів, а крива течії описується законом Освальда-де-Віля [1].

Профілі швидкостей можуть бути використані для визначення пристінних аномалій (проковзування, розшарування), зокрема дозволяють отримувати розподіл напружень по перерізу каналу [2], що становить практичну цінність в процесі проектування обладнання хімічної промисловості.

Ціллю даної роботи є розрахунок градієнту швидкості зсуву та розподілу напруження зсуву за допомогою апроксимації профілів швидкості каналів у функції [3] для поліетилену низької густини П-2010-В каналу 32x32 мм.

На рисунку 1 показані результати побудови графіків функції профілів швидкостей  $V$  в каналі для половини осі (крива 1) та половини діагоналі (крива 2) каналу поліетилену низької густини П-2010-В за витрати  $Q=20\text{см}^3/\text{с}$  та температури  $T=150^\circ\text{C}$ , що отримано завдяки апроксимованим експериментальним даним в залежності виду  $V=f(Q)$ , при  $r_i = \text{const}$ , де  $r_i$  - безрозмірна відстань. Безрозмірні відстань по половині діагоналі склали 0,955, 0,9, 0,85, 0,8, 0,625, 0,6, 0,4, 0,2, 0 та розраховувалась як  $r_i = L_i / (L/2)$ , де  $L=45,2$  см. Безрозмірні відстань по половині осі склали 0,95, 0,9, 0,8, 0,6, 0,4, 0,2, 0 та розраховувалась  $r_i = H_i / (H/2)$ , де  $H=32,1$ мм.

Розподіл швидкостей по половині осі може бути описаний поліноміальною функцією 5-го порядку:

$$V_i = p1 \cdot r_i^5 + p2 \cdot r_i^4 + p3 \cdot r_i^3 + p4 \cdot r_i^2 + p5 \cdot r_i + p6, \quad (1)$$

Профіль швидкостей по половині діагоналі був отриманий інтерполяцією кубічним «сплайном». Такий підхід був обраний через значні відхилення значень отримуваних функцією виду (1) від експериментальних даних. Варто відзначити, що профілі швидкості в переважній кількості випадків необхідно отримувати інтерполяцією, так як функція виду (1) при складному профілі дає наближені значення у точках, які отримані з експериментальних даних.

На рисунку 2 приведені розраховані градієнти швидкостей по отриманим функціям профілів швидкості для половини осі (крива 1) та половини діагоналі (крива 2) для каналу 32x32.

На рисунку 3 представлені розподіли напружень по половині діагоналі (крива 2) та половині осі (крива 1) каналу, що підтверджують наявність екстремуму зсувних напружень в потоці, а не на стінці каналу, описуваних в літературі. При даних умовах екстремум напружень по діагоналі з'являється на відстані  $0,26 \cdot (L/2)$ .

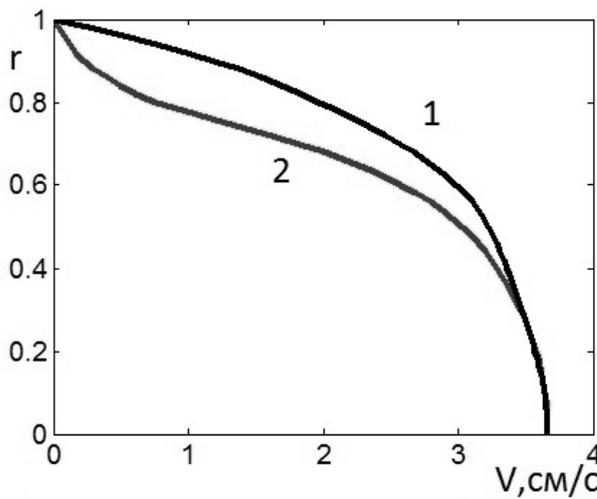


Рис. 1. Профілі швидкості в каналі

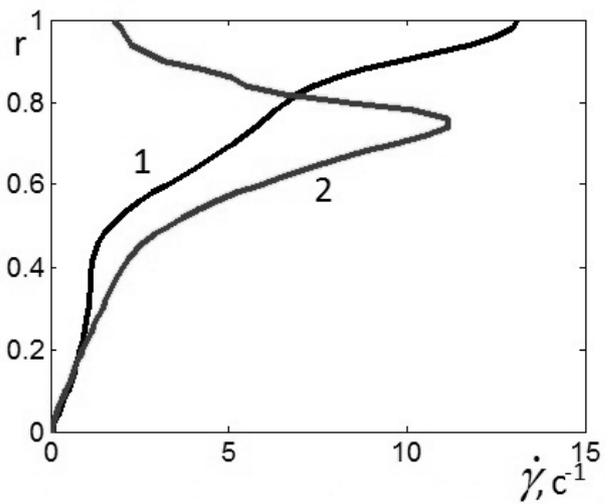


Рис. 2. Градієнт швидкості в каналі

Результати отримані за опису кривої течії згідно закону Освальда-де-Віля з консистенцією  $K=0,91$  та індексом течії  $n=0,44$ .

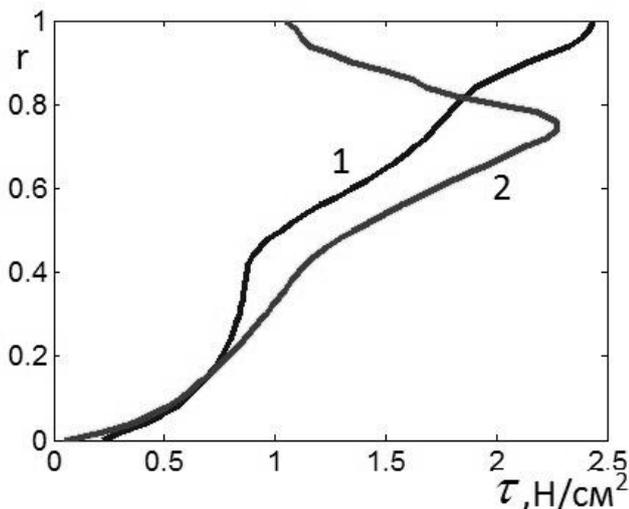


Рис. 3. Розподіл напружень зсуву в каналі 32x32мм

#### Література:

1. Чернобыльский, И.И. Исследование течений полиэтилена низкой плотности в прямоугольных цилиндрических каналах/ И.И. Чернобыльский, Д.Д. Рябинин, Ю.А. Жданов, Л.А. Иванова//Химическая технология. – 1973. – №5. – С. 15–18.
2. Рябинин, Д.Д. Особенности течения расплава полимера в прямоугольных каналах/Д.Д. Рябинин, О.М. Яхно, Н.П. Тонконог, В.Н. Тимков, В.Н. Омельченко//Химическое машиностроение. – 1982. – №5. – С 40–43.
3. Кривко, С.А. Профілі швидкостей течії розплаву поліетилену у прямокутному каналі/С.А. Кривко, Д.Д. Рябінін//Промислова гідравліка та пневматика. – 2011. – №4 (34). – С. 26–29

Д.О. БУДЯ, Л.І. МЕЛЬНИК, к.т.н., О.О. ВАСИЛЬЄВА  
Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”, м. Київ

## СТРУМОПРОВІДНІ КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАПОВНЮВАЧІВ І ЕПОКСИДНОГО ЗВ'ЯЗУЮЧОГО

У роботі представлено результати дослідження впливу вмісту вуглецевих нанотрубок та терморозширеного графіту на електричні властивості епоксидного композиту.

*Ключові слова:* епоксидна смола, терморозширений графіт, вуглецеві нанотрубки, електричний опір, перколяційний перехід.

Технологічні та експлуатаційні властивості полімерних композиційних матеріалів значною мірою залежать від наповнювача [1-3]. Більшість полімерних матеріалів є діелектриками. При введенні електропровідних дисперсних наповнювачів електричні властивості полімерних композитів зростають.

В даний час епоксидні смоли є одними з найпоширеніших зв'язуючих. Завдяки комплексу цінних властивостей епоксидних смол – чудовою адгезією до більшості конструкційних матеріалів (металів, бетону, скла, граніту та ін.) в поєднанні з хорошими фізико-механічними властивостями, мінімальною усадкою в процесі отвердження, відсутністю в їх складі груп, які легко омилуються, що забезпечує низький рівень внутрішніх напружень [4-5].

Серед неорганічних тонко- і середньодисперсних наповнювачів досить широкого поширення набули вуглецеві наповнювачі. Ці матеріали викликають зацікавленість ще й тому, що вони мають багато властивостей металів (високі електропровідність та теплопровідність) і, разом з тим, такі характеристики, як низька питома вага, корозійна стійкість, інертність по відношенню до багатьох хімічних речовин. Особливе місце серед вуглеграфітових матеріалів займає терморозширений графіт, отриманий шляхом глибокої термохімічної обробки природного дисперсного графіту [6].

В останні десятиліття одним з найбільш перспективних підходів є введення в епоксидні смоли наноаповнювачів – вуглецевих нанотрубок, наноалмазів [7-9]. Прикладний інтерес пояснюється значним поліпшенням ряду механічних, електричних теплофізичних та інших властивостей епоксидних олігомерів, наповнених невеликою кількістю (до 2 м.ч.) наночасток.

Проблема створення композиційних матеріалів з необхідними електрофізичними характеристиками ще далека від завершення. Це обумовлено тим, що електрофізичні властивості електропровідних композицій залежать від багатьох чинників, основні з яких це: величина провідності матеріалу наповнювача, об'ємний вміст провідного наповнювача в полімерній матриці, форма і розмір його частинок, контактні явища в провідній фазі, наявність міжфазних взаємодій полімер-наповнювач, структура полімерної матриці, просторовий розподіл частинок наповнювача, технологічні і експлуатаційні режими та інші чинники.

Структура і властивості вуглецевого наповнювача здійснюють вплив на електричні властивості композиції. А характеристики наповнювача залежать від технології його виготовлення. Наприклад, його можна одержати з різною насипною густиною, питомою поверхнею, а також з різним розподілом частинок за розмірами.

З метою дослідження впливу багаточарових вуглецевих нанотрубок (ВНТ) і терморозширеного графіту (ТРГ) на електричні властивості епоксидного композиту були проведені вимірювання електричного опору композиційного матеріалу з різним вмістом вуглецевого наповнювача.

Фізичні властивості ВНТ, ТРГ і ТРГ, який пройшов ультразвукове подрібнення в ацетоні наведені в таблиці.

Таблиця. Фізичні властивості наповнювачів

Параметри	ВНТ	ТРГ	ТРГ з УЗ подрібненням
Насипна густина, г/см <sup>3</sup>	0,0431	0,006	0,061
Істинна питома маса, г/см <sup>3</sup>	0,267	0,55	1,243
Загальна пористість, %	70,46	94,35	44,26
Питома ефективна поверхня, м <sup>2</sup> /г: за повітропроникністю	18,5	60,2	6,3
по змочуванню водою	132,9	43,1	71,2
по змочуванню бензолом	45,2	13,7	27,6

Результати дослідження електричного опору в залежності від концентрації ВНТ і ТРГ наведені на рисунках 1, 2.

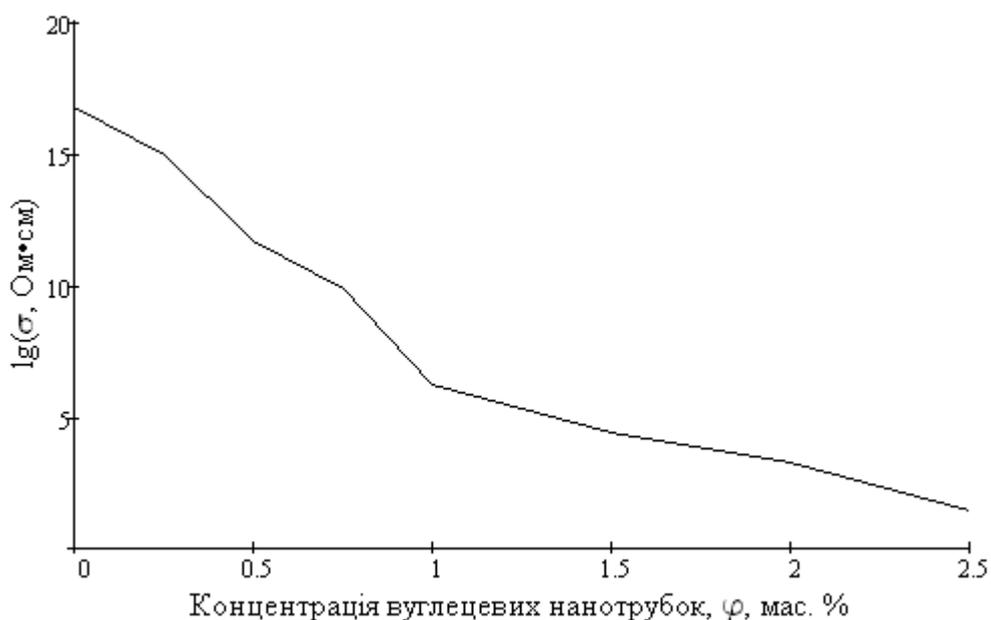


Рис. 1. Залежність логарифму об'ємного електричного опору від концентрації ВНТ.



Рис. 2. Залежність логарифму об'ємного електричного опору від концентрації ТРГ.

Зі збільшенням вмісту ВНТ електричний опір композитів зменшується, а це означає, що їх провідність збільшується. Згідно теорії протікання, при невеликому вмісті ВНТ розповсюджуються в епоксидній матриці довільним чином і не утворюють сітку, яка проводить електричний струм. Зі збільшенням вмісту ВНТ вони починають взаємодіяти одна з одною, утворюючи сітку, а властивості композиту змінюватися від ізолятора до напівпровідника і врешті решт до провідника. Перколяційний перехід спостерігається при вмісті ВНТ близько 1 мас. %.

Залежність електричного опору від концентрації ТРГ також описується перколяційною моделлю. Епоксидні композити наповнені ТРГ мають досить низькі пороги протікання і перколяційний перехід відбувається у вузькому інтервалі концентрацій (близько 5 мас. % ТРГ).

При використанні ТРГ в якості електропровідного наповнювача можна отримати епоксидні композиції з більшими значеннями електричної провідності, бо введення ВНТ в кількостях більше 2,5 мас. % буде недоцільним, оскільки при таких концентраціях собівартість збільшується при зниженні фізико-механічних показників.

#### Література:

1. Технические свойства полимерных материалов: Учеб.-справ. пособие/ В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб.: Профессия, 2005. – 248 с.
2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др.; под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
3. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие; Пер. с англ./Под ред. П. Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981. – 736с.
4. Чернин И.З. Эпоксидные полимеры и композиции / И.З. Чернин, Ф. М. Смехов, Ю. В. Жердев. – М., Химия, 1982. – 232 с.
5. Мошинский Л.Я. Эпоксидные смолы и отвердители / Л.Я. Мошинский. – Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. – 370 с.
6. Физико-химические свойства графита и его соединений / И.Г. Черныш, И.И. Карпов, В.П. Приходько, В.М. Шай. – Киев: Наукова думка, 1990. – 200 с.
7. Григорьев А.Е. Получение композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера и нанонаполнителей [Электронный ресурс] / А. Е. Григорьев. – Режим доступа: <http://nano-world.ulstu.ru>
8. Дячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П.Н. Дячков. – М.:БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 293 с.
9. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Нове материалы ХХІ века / под ред. Л.А. Чернозатонского. – М.:Техносфера, 2003. – 336 с.

Д.О. БУДЯ, Л.І. МЕЛЬНИК, к.т.н., О.О. ВАСИЛЬЄВА

Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”, м. Київ

МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЕВИХ  
НАНОТРУБОК І ЕПОКСИДНОГО ЗВ'ЯЗУЮЧОГО

У роботі представлено результати дослідження впливу вмісту вуглецевих нанотрубок на міцність та жорсткість епоксидних композицій.

*Ключові слова:* вуглецеві нанотрубки, епоксидна смола, межа міцності при розтягу, межа міцності при вигині, модуль пружності

Одним з важливих напрямків розвитку індустрії полімерних матеріалів є створення нових композиційних матеріалів, в тому числі при введенні в них нанонаповнювачів [1-2].

Найбільш перспективними нанонаповнювачами, які дозволяють створювати матеріали з принципово новими властивостями, вважаються вуглецеві нанотрубки (ВНТ) [2-3]. Їх застосування дає змогу замінити традиційні матеріали на нові — більш високої якості і технологічності, а також стимулює створення перспективних наукових напрямків, нових технологій та розробку виробів нового покоління.

Навіть невеликі кількості ВНТ (до 2 мас. %) здійснюють сильний вплив на механічні, електричні, теплофізичні та інші властивості [4-5]. Важливу роль при цьому відіграє характеристика ВНТ, їх розподіл і орієнтація в полімерній матриці, а також наявність на поверхні ВНТ функціональних груп.

Не дивлячись на велику зацікавленість до наповнення полімерних матеріалів ВНТ, питання зміцнення композитів наночастинками при їх малому вмісті залишається актуальним.

Метою даної роботи є дослідження впливу невеликих концентрацій ВНТ (до 2 мас. %) на механічні властивості епоксидних композитів. В роботі використовували очищені багат шарові вуглецеві нанотрубки. В якості полімерного зв'язуючого використовували епоксидну смолу ЕД-20. Дослідження проводили згідно ГОСТ 11262-80 та ГОСТ 4648-71 на прямокутних зразках розміром 70×15×3 мм.

На рисунку 1 приведені залежності межі міцності при розтягу та при вигині епоксидних композицій зі збільшенням вмісту вуглецевих нанотрубок.

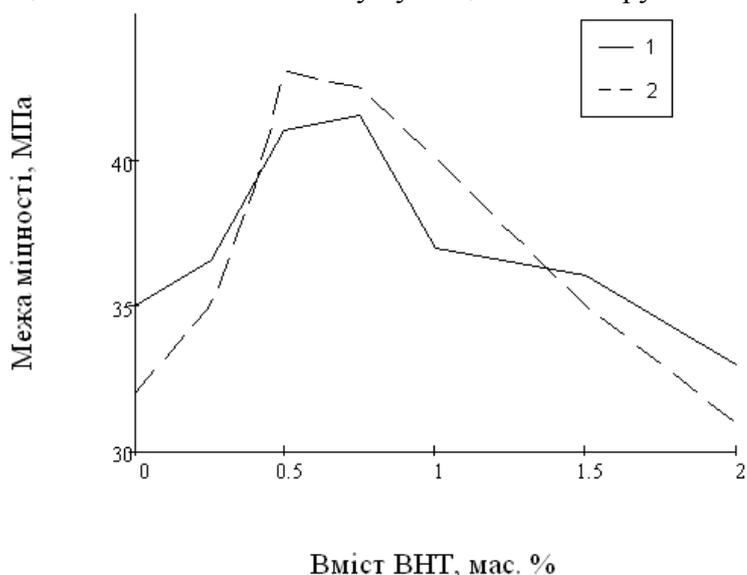


Рис. 1. Залежність межі міцності при розтягу (1) та межі міцності при вигині (2) від вмісту вуглецевих нанотрубок.

Спостерігаємо збільшення межі міцності при розтягу та межі міцності при вигині зі збільшенням концентрації ВНТ до 0,5 і 0,75 мас. % відповідно. При введенні ВНТ в епоксидну матрицю можна очікувати утворення на поверхні, яка має високу енергію, граничних шарів, які мають структуру відмінну від структури в об'ємі, що впливає на збільшення міцності. Жорсткі частинки ВНТ, на відміну від епоксидної матриці, практично не розтягуються. Області полімера, які контактують з наповнювачем, при прикладанні навантаження зазнають набагато більші розтягуючі напруження, ніж полімер у об'ємі.

При збільшенні концентрації ВНТ можливість передачі напруги від матриці до наповнювача настільки знижується, що його внесок в збільшенні міцності композиту починає конкурувати зі зниженням міцності матриці, через що виникають нерівномірності напруг і розвиваються дефекти. При цьому міцність композиту починає знижуватись.

Модуль пружності (рисунок 2) зростає зі збільшенням вмісту ВНТ. Також розвиваються дефекти, збільшується розмір та кількість мікротріщин, які виникають у процесі навантаження зразків під прикладеною напругою. При вмісті вуглецевих наночастинок більше 1,5 мас. %, модуль пружності зменшується. При збільшенні концентрації частинок наповнювача виникає достатня кількість дефектів, яка може призвести навіть до подальшого зменшення адгезійної міцності композиції, відшарування частинок наповнювача від матриці. Вірогідність утворення крупних дефектів значно зменшується при зменшенні вмісту наповнювача, розосередженні частинок наповнювача в об'ємі матриці.

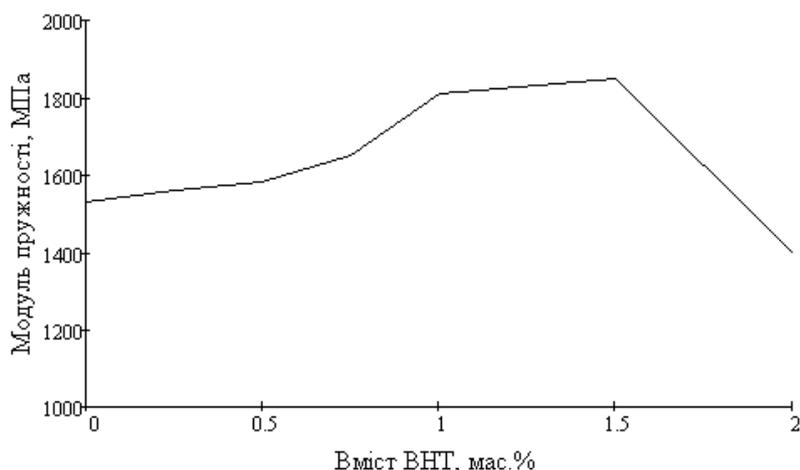


Рис. 2. Залежність модуля пружності від вмісту вуглецевих нанотрубок.

Міцність та жорсткість є важливими експлуатаційними характеристиками. При концентрації близько 0,5 – 0,75 мас. % ВНТ проявляють значний зміцнюючий ефект, що складає 30 – 35%.

#### Література:

1. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику / Ю.И. Головин. – М.: Машиностроение, 2007.– 496 с.
2. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Нове материалы XXI века / под ред. Л.А. Чернозатонского. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
3. Кац Е.А. Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры: Родословная форм и идей / Е.А. Кац. – М.: Издательство ЛКИ, 2008.– 296 с
4. Дячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П.Н. Дячков. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 293 с.
5. Сухно И.В. Углеродные нанотрубки / И.В. Сухно, В.Ю. Бузько – Краснодар, КубГУ, 2008. - 55 с.

В.А. РУДАКОВА, Є.М. ВОЙЦЕХОВСЬКА, А.Д. ПЕТУХОВ, д.т.н.,  
В.В. ЛУКАШОВА, к.т.н.

Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”, м. Київ

## ВИКОРИСТАННЯ ВТОРИННИХ ТЕРМОПЛАСТІВ ПРИ ВИГОТОВЛЕНІ ЕКСТРУЗІЙНИХ ПІНОПОЛІМЕРІВ

Авторами проведено експериментальні дослідження з виготовлення спінених полімерів при використанні у якості сировини вторинних полімерів. Представлені основні висновки за результатами дослідження та подано технічні пропозиції, щодо організації процесу виготовлення спінених полімерів методом екструзії.

*Ключові слова:* екструзія, вторинні полімери, пінополімери

Зі зростанням масштабів виробництва та асортименту перероблюваних полімерів і матеріалів на їх основі, а також необхідністю утилізації промислових і побутових відходів на основі полімерів, широкого використання набувають все нові термопластичні композиційні матеріали. При цьому майже кожний полімер чи композиційний термопласт потребують певної конструкції робочих органів технологічного обладнання й режимів переробки, за яких досягається раціональне використання енергетичних і матеріальних ресурсів, а також необхідна якість виробів. Особливого значення це питання набуває під час одержання й переробки термопластичних матеріалів на основі вторинної сировини.

Авторами проведено експериментальні дослідження з визначення граничних значень ступеня наповнення для таких промислових спінювальних агентів як: хладони, бутан та пентан, при одержанні легких пін на основі композицій термопластів із застосуванням вторинної полімерної сировини. Відпрацьовано ряд рецептур та доведено ефективність застосування в якості спінювального агента ізобутану з додаванням діоксиду титану у якості нуклезіату. Результати досліджень дозволили відслідкувати вплив технологічних параметрів на структуру піновиробів, зокрема при 141,4 °С спостерігається задовільна суцільна структура. Рекомендована частка нуклезіату складає 1–2 %  $\text{TiO}_2$ , при використанні вторинної сировини – до 0,5 %, оскільки забруднення, що присутні у вторинній сировині, є додатковими центрами пороутворень.

Проведено експериментальні дослідження теплопровідності, міцності, уявної густини та лінійної усадки полімерних виробів із додаванням вторинних полімерів.

Експериментальні дослідження доводять можливість перероблення вторинної сировини з очищених побутових відходів до 7 %, чистих промислових відходів до 25 % із задовільними споживчими характеристиками, таких як теплопровідність, уявна густина, лінійна усадка тощо.

В цілому за проведеними дослідженнями можна узагальнити наступне:

- якість вторинної сировини має бути задовільною (якісне сортування, очищення), оскільки наявність значної кількості побічних домішок впливає на процес піноутворення та може спричинити розриви комірчастої структури;

- для забезпечення процесу подачі, вторинну сировину варто подавати на екструзію у вигляді гранул (розміри співрозмірні з розмірами гранул основного матеріалу), щоб уникнути неоднорідності подачі первинного та вторинного матеріалів.

- вторинна сировина, як правило, має нижчу в'язкість що потребує коригування технологічних параметрів;

- при переробці вторинної сировини, за рахунок домішок у ній, можливі інтенсивні дисипативні тепловиділення, що потребує потужної системи охолодження при виготовленні спінених полімерів;

- при переробці сировини із вторинними відходами варто враховувати наявність домішок в ній, а отже зменшити кількість пороутворювальних домішок (до 1 %);

- для покращення якості піновиробу із використанням вторинної сировини необхідно вжити шляхів до підвищення міцності розплаву, що характеризує здатність полімеру стабілізувати тонкі плівки розплаву. При одержанні легкої піни висока міцність розплаву перешкоджає розриву стінок комірок та покращує самий спінювання полімеру. Підвищення міцності розплаву дозволяє досягти більш низької густини виробів. Існують різні шляхи підвищення міцності розплаву, які пов'язані із підбором стабілізуючих добавок;

- експериментально встановлено, що при переробці вторинного полімеру додавання у композицію лінійного поліетилену, підвищує міцність розплаву та забезпечує якісну структуру виробу. При цьому кількість вторинної сировини може бути збільшеною. При переробці композицій із вторинним полістиролом міцність розплаву можна задовільно підвищити додаванням удароміцного полістиролу;

- для забезпечення задовільної структури комірок у розплав полімеру необхідно вводити нуклезіати – центри утворення комірок. У якості нуклезіатів задовільно застосовуються дрібнодисперсні речовини: крейда, тальк, диоксид титану, 4-дифеніл карбонова кислота, тимін, дибензиліден сорбітол (DBS), бензонат натрію, тощо;

- для перероблення первинних полімерів найкращим у співвідношенні ціна-якість є тальк (1,5 % мас.), проте застосування його при наявності вторинної сировини призвело до втрати якості виробу: при зменшенні кількості утворюються крупні комірки, при збільшенні – чисельні розриви комірчастої структури.

За результатами проведених досліджень найкращі показники якості структури пін при додаванні вторинної сировини одержано при додаванні диоксиду титану (1,1 %). Збільшення кількості приводить до розривів коміркової структури, і, як наслідок, втрати споживчих властивостей. Проте введення його в певному співвідношенні з полімером у зону подачі викликає ряд ускладнень: здатність просипатись між гранулами, налипання стінках пристрою подачі. Для розв'язання цієї проблеми необхідно попередньо (на додатковому обладнанні – грануляторі) одержувати концентрат: гранули з композиції наповнювача і полімеру основи. Такий підхід (реалізовано на ФОП Романюк, м. Одеса) дозволяє якісно дозувати  $TiO_2$  у відповідному співвідношенні. Для цих цілей можна також застосовувати промисловий суперконцентрат на основі лінійного поліетилену.

При одержанні спінених полімерів із використанням вторинних полімерів процес старіння піновиробу (зменшення геометричних розмірів після процесу спінювання, що обумовлюється швидкістю дифузії спінювального агента) є більш суттєвим, ніж для первинних виробів. Для запобігання цьому існує ряд модифікувальних домішок. У промисловому впровадженні доцільне застосування у якості модифікаторів: стеарилстеадаміду або моностеарат гліцерину. Промисловість випускає декілька марок моностеарату гліцерину, серед яких GMS, який містить значну кількість моностеарату і являється одночасно ефективним антистатичним наповнювачем.

Отже, при одержанні пінополімерів із використанням вторинної сировини у композицію необхідно ввести нуклезіат, модифікатор. Експериментально визначена задовільна рецептура за наявності вторинного поліетилену:  $TiO_2$  – 1,1 % (мас.), моностеарату гліцерину – до 7 % (мас.).

А.Д. ПЕТУХОВ, д.т.н., В.В. ЛУКАШОВА, к.т.н., Є.М. ВОЙЦЕХОВСЬКА,  
В.А. РУДАКОВА

Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”, м. Київ

### ДОСЛІДЖЕННЯ ФОРМУВАННЯ ПІНОПОЛІМЕРІВ

Для визначення конфігурації отворів формувальних пристроїв екструзійного обладнання для виготовлення пінополімерів запропоновано новий підхід, що базується на ідеї поступової зміни конфігурації перетину: від перетину вихідного отвору до круглого перетину, який відповідає умові «ідеального» спінювання. Подано результати визначення конфігурації формувальних отворів для виготовлення спінених профілів квадратного та трикутного перетину.

*Ключові слова:* пінополімер, спінювання, екструзія, формувальний пристрій

Якість будь-яких екструдованих виробів значною мірою залежить від профілю отвору формувальної головки: поперечний перетин каналу головки на виході повинен мати таку форму, щоб одержаний виріб мав вказані розміри після розбухання екструдату, яке відбувається після виходу матеріалу із головки, коли перестає діяти обмежувачий вплив стінок каналу [1].

При одержанні спінених полімерів, форма і геометричні розміри вихідної щілини формувальної головки значно відрізняються від форми профілю готового виробу і залежать від ступеня спінювання  $\beta$ , який у свою чергу залежить від природи спінювального агента, його концентрації, тиску та температури у формувальній головці, тощо. І, якщо для круглого та трубного перетинів, визначення геометрії не викликає значних ускладнень, то для профілів відмінних від круглих, ця задача вимагає професіоналізму проектувальника.

Існуючі моделі з визначення форми вихідної щілини спрямовані, як правило, на пошук деформування монолітного полімерного виробу в наслідок розбухання екструдату та непридатні до визначення геометрії за умови значної зміни форми профілю внаслідок спінювання. Тому проблема визначення конфігурації та розмірів форми вихідної щілини формувальної головки при екструзійній переробці спінених полімерів є актуальною.

Для розв'язання вказаної задачі запропоновано новий підхід, що базується на ідеї поступової зміни конфігурації перетину: від перетину вихідного отвору з площею  $F_0$  до круглого перетину площею  $F_\infty$ , який відповідає умові «ідеального» спінювання.

Для визначення ступеню лінійного розширення (спінювання) за реальних умов, запропонована залежність [2]:

$$\beta_l = \left( \frac{22,4 \cdot \rho}{M} \cdot \frac{p}{p_f} \left[ 1 + \frac{t}{273} \right] \right)^{1/3} \quad (1)$$

де  $\rho$  – густина спінювального агента у рідкому стані кг/м<sup>3</sup>;  $M$  – молекулярна маса спінювального агента;  $t$  – температура при якій відбувається випаровування рідини, С;  $p$  – атмосферний тиск, Па;  $p_f$  – тиск спінювального агента у замкненій комірці при формуванні, Па.

Для визначення тиску  $p_f$  був використаний підхід, запропонований у роботі [3], за якою тиск у комірці при спінюванні визначався за умовою міцності одиначної сферичної бульбашки:

$$p_f < \frac{2S[\sigma]}{r}$$

де  $S$  – товщина комірки, м;  $r$  – радіус комірки, м;  $\sigma$  – міцність на розрив, Па.

Для визначення ступеню спінювання за ідеальних умов  $\beta_\infty$  покладено, що у рівнянні (1)  $p_f=p$ .

Отже площа перетину за ідеальних умов (коло), становить,  $m^2$ :

$$F_\infty = \beta_\infty^2 F_0,$$

де  $F_0$  – площа перетину вихідної щілини,  $m^2$ .

А площа перетину, що утворюється за реальних умов спінювання,  $m^2$ :

$$F_p = \beta_l^2 F_0$$

Таким чином, можна розв'язувати пряму задачу: визначення профілю перетину, який буде утворений за заданою геометрією щілини. Зворотна задача дозволить визначити конфігурацію формувального отвору за заданим профілем.

Розв'язок прямої задачі може бути представлено наступним чином: відстані між контуром перетину отвору та кола  $C_i D_i$  розбито на  $n$  частин; поєднання відповідних точок розбиття дозволить визначити зміну конфігурації виробу (промені, за якими заміряно відстані, виходять із центра мас фігур – точка  $O$  (рисунок 1 а). Конфігурація перетину із площею  $F_p$ , який утвориться в результаті спінювання, відповідатиме тому із обчислених профілів, у якого площа збігатиметься із обчисленою. У програмній реалізації запропоновано використання методу поступових наближень: якщо розрахована площа обчислюваного перетину стає більшою за кінцеву, проте не відповідає збігу із заданою точністю – кількість проміжків  $n$  зменшується а розрахунок починається з попереднього кроку.

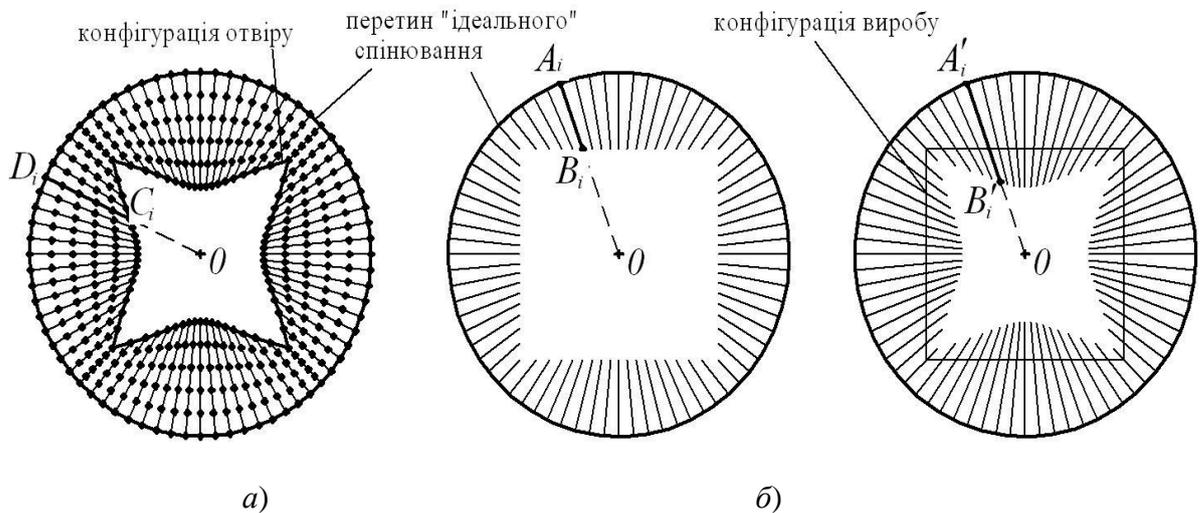


Рис. 1. Схема розв'язку задачі:

а – пряма задача пошуку конфігурації профілю за заданою конфігурацією отвору отвором;

б – зворотна задача пошуку конфігурації отвору за заданим перетином виробу

Розв'язок зворотної задачі можна представити наступним чином: відрізки  $A_i B_i$ , обмежені з одного боку колом, що відповідає умовам ідеального спінювання, а з іншого боку заданим контуром спіненого виробу треба пропорційно збільшити на коефіцієнт  $k$ :  $A'_i B'_i = k \cdot A_i B_i$ . Обчисли площу фігуру, одержану при послідовному поєднанні точок  $B'_i$ .

Варіюючи коефіцієнтом  $k$  проводити розрахунок поки фігура не матиме площу:

$$F_0 = F_p / \beta_l^2$$

Приклади розв'язків такої задачі одержані для квадратного та трикутного перетину виробу при подвійному збільшенні площі перетину виробу при спінюванні ( $\beta_l^2=2$ ) наведено на рисунку 2 (цифрами вказані коефіцієнти зміни площі розглядуваного перетину  $\beta^2$ ). Проведено експериментальне моделювання процесу зміни форми виробу при спінюванні: процес відтворено за стаціонарних умов та обмеженому об'ємі виробу (на відміну від екструзії), проте якісна картина дозволяє вважати даний підхід придатним до інженерних розрахунків (рисунок 3).

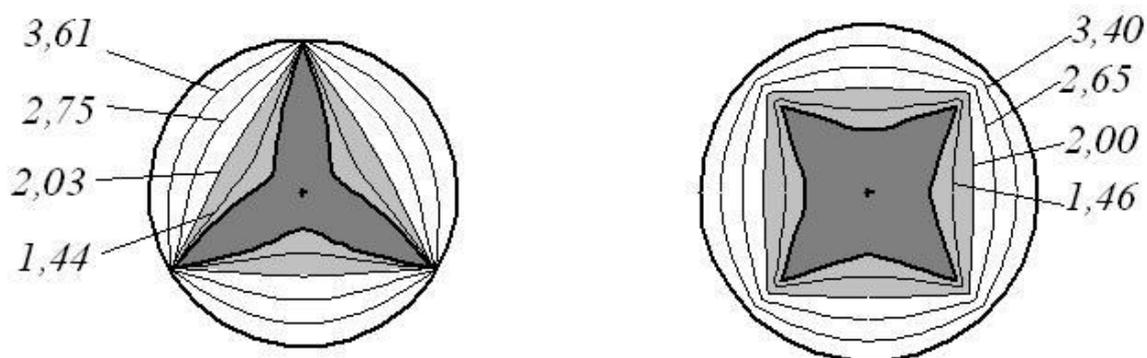


Рис. 2. Визначення профілю спіненого виробу:

- 1 – профіль формувального отвору;
- 2 – профіль спіненого виробу;
- 3 – профіль за умови «ідеального» спінювання

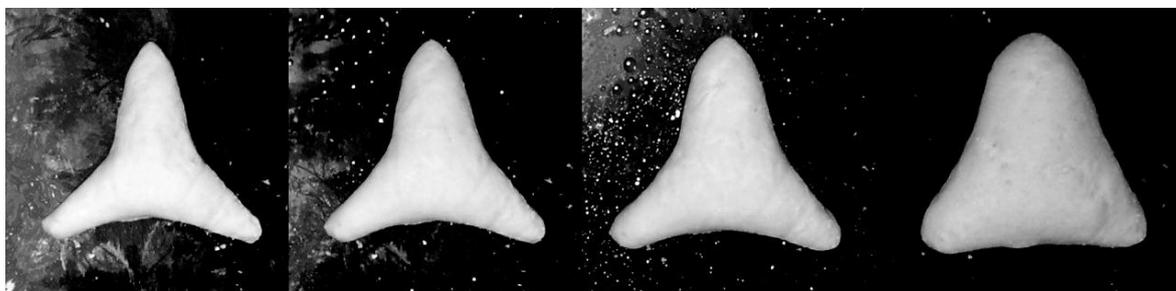


Рис. 3. Зміна форми виробу при спінюванні

Пропонований підхід є простим для інженерних задач та дозволяє із достатньою точністю визначати конфігурацію вихідного отвору формувального пристрою при екструзійному виготовленні погонажних пінополімерних виробів за заданим профілем.

#### Література:

1. Микаэли В. Экструзионные головки для пластмасс и резины: Конструкции и технические расчеты / Пер. С англ. яз.; Под ред. В.П.Володина. – СПб.: Профессия, 2007. – 472 стр.
2. Энциклопедия полимеров / Под ред. В. А. Каргин - Т.1 М.: Советская энциклопедия, 1977 – 1224 с.
3. Лукашова В.В. Экструзия пінополімерів: монографія // В.В. Лукашова, І.О. Мікульонк, Л.Б. Радченко. - К.: НТУУ «КПІ».- 2011.-222 с.

Л.И. РУЖИНСКАЯ, к.т.н; А.А. ФОМЕНКОВА  
Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт», г. Киев

## ПОЛИМЕРНЫЕ НОСИТЕЛИ МИКРОФЛОРЫ В АНАЭРОБНЫХ БИОФИЛЬТРАХ

В работе рассматривается конструкция анаэробного биофильтра с закрепленной на неподвижном носителе биопленкой. Анализ материалов носителей показывает, что полимерные материалы, в частности полистирол, поливинилхлорид, полипропилен, полиэтилен и другие термопласты полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к носителям микрофлоры.

*Ключевые слова:* полимерные носители микрофлоры, биопленка, анаэробный биореактор.

Современные технологии, используемые в микробиологической, фармацевтической и пищевой промышленности характеризуются образованием больших объемов сточных вод с высокой концентрацией органических веществ. Важным этапом производственного цикла является очистка сточных вод в соответствии с существующими нормативными требованиями перед сбросом стоков в канализационную сеть или поверхностные воды. Использование для решения этой задачи анаэробных методов очистки позволяет не только значительно снизить показатели стоков по ХПК, но и обеспечивает возможность получения дополнительных энергоресурсов.

Эффективность работы анаэробных биореакторов в значительной степени определяется количеством и жизнеспособностью активной биомассы в реакторе, зависящей от ряда конструктивных и технологических решений.

Известно, что использование носителей микрофлоры внутри реактора позволяет повысить его производительность за счет удержания биомассы (т.е. увеличения ее концентрации) и повышения ее активности.

Как показано в [1], значительное влияние на производительность реактора имеет выбор материала и конфигурации носителя микрофлоры. Так, например, использование в качестве носителя синтетической бахромистой ткани позволяет в 4 раза повысить производительность реактора по биогазу по сравнению с носителем из гранул активированного угля.

Для удержания биомассы в биореакторах используют так называемые носители, которые изготавливаются из различных материалов. К материалу носителя предъявляются следующие требования:

- биосовместимость с микроорганизмами биопленки, не вызывая ингибирования процессов их роста и метаболизма;
- отсутствие взаимодействия с субстратом, продуктами жизнедеятельности микроорганизмов активного ила, а так же химическая стойкость к продолжительному воздействию агрессивной среды;
- высокая пористость, удельная поверхность и шероховатость, обеспечивающие наилучшую адсорбцию клеток активного ила, при чем размер пор должен превышать средний размер микроорганизмов, т.е. 1-4мкм, так как при меньших значениях размера пор биопленка образуется сугубо на поверхности носителя, делая бесполезным его микропористую структуру. Необходимое значение пористости носителя для снижения риска заиливания должно быть выше 90%;
- механическая прочность, обеспечивающая надежность конструкции при увеличении количества биомассы на носителе.

В качестве материала носителя может использоваться металлическая сетка, капроновые волокна, пенька, стекловолокно, активированный уголь и другие материалы, однако последние исследования показывают перспективность использования полимерных материалов в качестве носителя [2]. В современных биореакторах широкое использование

получили носители, изготовленные из пластических масс в виде колец, волокон (так называемая неупорядоченная загрузка), плоских и гофрированных листов, труб, сеток (ориентированная загрузка) и др. Хорошие результаты показывают носители из полистирола, поливинилхлорида. На рисунке 1 представлены наиболее распространенные типы носителей микрофлоры в анаэробных биореакторах.

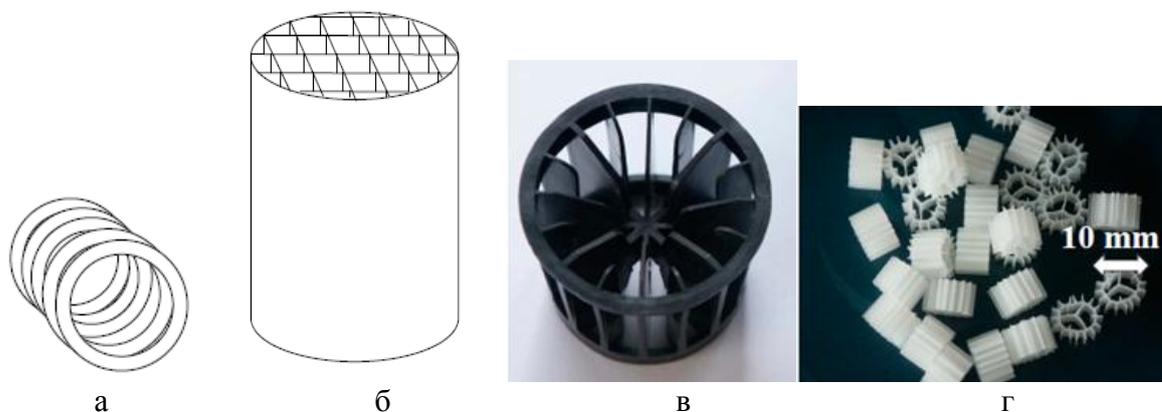


Рис. 1. Пример загрузок, которые используются в качестве носителей микроорганизмов: а – Floccor ®; б – Cloisonyle ®; в – Bioflow 30, Raushert ®; Bioflow 9, Raushert ®

Гидродинамические и тепловые режимы работы биореакторов в значительной степени влияют на эффективность очистки воды и на производительность анаэробных биореакторов по биогазу. Так, при мезофильном процессе перепад температур в биореакторе не может превышать 1°C. Учитывая, что биodeградация органических загрязнений воды протекает со значительным выделением тепловой энергии, обеспечение эффективного теплообмена в аппаратах с неупорядоченной загрузкой проблематично. Использование ориентированной загрузки в виде плоских листов позволяет регулировать гидродинамические и тепловые режимы работы биореактора. На рисунке 2 предложена принципиальная схема конструкции биореактора с иммобилизированной на неподвижных носителях микрофлорой.

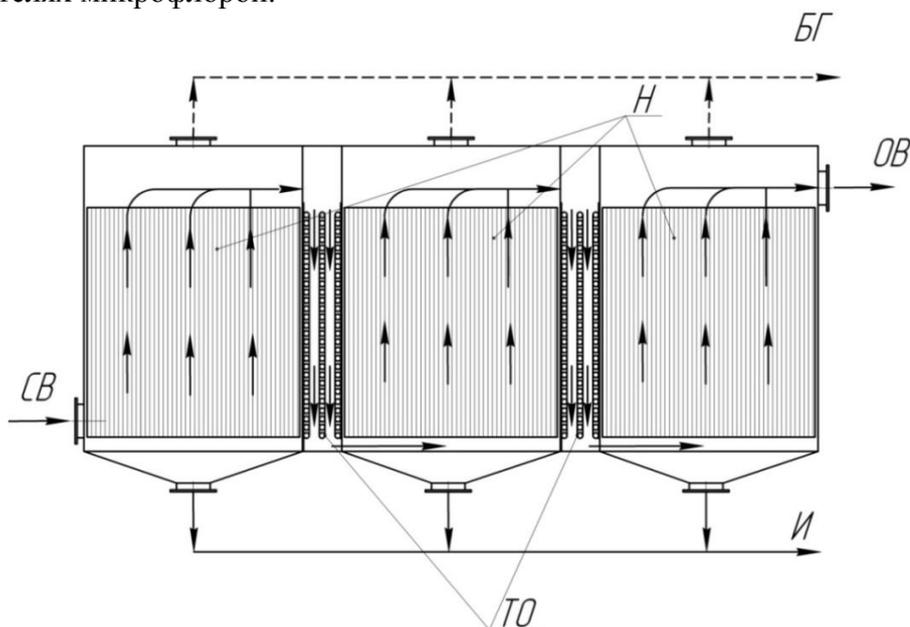


Рис. 2. Принципиальная схема работы биореактора с иммобилизированной на неподвижных носителях микрофлорой:

CB – сточная вода; OB – очищенная вода; БГ – выход биогаза; Н – блоки носителей; ТО – теплообменное устройство; И – спуск отработанного активного ила.

Сточная вода очищается, поступая в каждую из секций снизу и восходящим потоком проходя через загрузку с фиксированной на ней микрофлорой. Между секциями установлены перетоки, которые, в свою очередь, играют роль теплообменных устройств. Разделение реактора на несколько секций позволяет распределить различные бактериальные популяции по длине реактора. Реакционное пространство может впоследствии рассматриваться как 2-х ступенчатый анаэробный процесс с ацетогенезом в первой секции и метаногенезом в конце реактора. Такая организация реактора позволяет активной биомассе лучше противостоять залповым нагрузкам [1].

Литература:

1. Cresson, Romain. Etude du démarrage de procédés intensifs de méthanisation. Impact des conditions hydrodynamiques et de la stratégie de montée en charge sur la formation et l'activité du biofilm: дис. док. техн. наук/ Romain Cresson. – Montpellier II, 2006. – 272 с.
2. Бадмаев, Ю. Ц. Интенсивная технология анаэробной переработки навозных стоков свиноводства в условиях Республики Бурятия: автореф. дис. к.т.н : 05.20.01 / Ю.Ц.Бадмаев – Улан-Уде., 2006. – 22 с.

УДК 674.816.3

П.В. ЛЮТИЙ, к.т.н.

Національний лісотехнічний університет України, м. Львів

### ВИГОТОВЛЕННЯ ДВОШАРОВИХ І ТРИШАРОВИХ ДЕРЕВИННО-ПОЛІМЕРНИХ ПЛИТ ПОЛОСКИМ СПОСОБОМ

У цій роботі здійснено експериментальні дослідження щодо виготовлення двошарових і тришарових деревинно-полімерних плит плоским способом пресування. Дослідження фізико-механічні властивості отриманих деревинно-полімерних плит. Встановлено, що отримані плити характеризуються досить високими показниками міцності та водостійкості. Тришарові деревинно-полімерні плити характеризуються дещо вищим показником межі міцності під час статичного згинання порівняно з двошаровими, а водопоглинання та набрякання за товщиною таких плит є значно меншими. Отримані матеріали, повноцінно можуть замінити стружкові та волокнисті плити в багатьох сферах застосування, зокрема в будівництві. Окрім того, такі плити можна застосовувати в агресивних середовищах.

*Ключові слова:* деревинно-полімерні плити, межа міцності під час статичного згинання, водопоглинання, набрякання за товщиною.

**Постановка завдання.** Щорічно в Україні утворюється близько 1,5 млрд тонн твердих побутових відходів, з яких 8,5% (понад 12,7 млн тонн) – полімерні. Близько 77% полімерних відходів викидаються на звалища після одноразового використання, з яких понад 50% – це пакувальні відходи, а решта – пластикова тара, 80% якої становлять поліетилентерефталатні пляшки [1,2]. У процесі деревообробки утворюється приблизно 2,8-3,0 млн м<sup>3</sup> деревинних відходів на рік. Окрім того, в Україні нерентабельно використовується близько 0,8-1,0 млн м<sup>3</sup> дров, сюди ж можна додати ще 1,0-1,2 млн м<sup>3</sup> технологічної сировини, яка не задіяна у виробництві деревинних плит [3].

Отже, ефективно вирішення проблеми використання деревинних та полімерних відходів є нагальним завданням і від його розв'язання значною мірою буде залежати екологічна ситуація в країні. Захоронення або вивезення на сміттєзвалища – малопридатні заходи для утилізації таких відходів. Їх спалювання супроводжується забрудненням

атмосфери отруйними газами, що характеризуються високою температурою, необхідністю відводу великої кількості тепла і значною корозією технологічного обладнання. Тому одним із перспективних напрямків утилізації деревинних і полімерних відходів є їх повторне використання шляхом виготовлення композиційних матеріалів.

**Мета роботи** – довести можливість виготовлення тришарових деревинно-полімерних плит плоским способом пресування.

**Методика експериментальних досліджень.** Для виконання експериментальних досліджень було використано такі матеріали: подрібнені відходи поліетиленової плівки та деревини змішаних порід, фракційний склад яких наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Фракційний склад деревинної стружки та подрібнених відходів поліетиленової плівки

Частинки	Фракційний склад						
	-/5	5/4	4/2	2/1	1/0,63	0,63/0,315	0,315/0
Подрібнені деревинні відходи	4,75	12,2	15,79	40,28	15,67	9,13	2,18
Подрібнені відходи термозбіжної поліетиленової плівки	9,53	3,04	53,14	32,45	1,83	0	0

Виготовляли двошарові (рис. 1,а) та тришарові (рис. 1,б) деревинно-полімерні плити товщиною 8 мм плоским способом пресування у гарячому гідравлічному пресі за таких режимних параметрів пресування: тиск – 3,5 МПа, температура – 180°C, тривалість – 8,0 хв, тиск допресування (охладження) – 1,5 МПа. Зовнішніми шарами виступали подрібнені відходи поліетиленової плівки, внутрішнім шаром – суміш деревинних відходів та подрібнені відходи поліетиленової плівки за співвідношення між компонентами композиції 60:40.

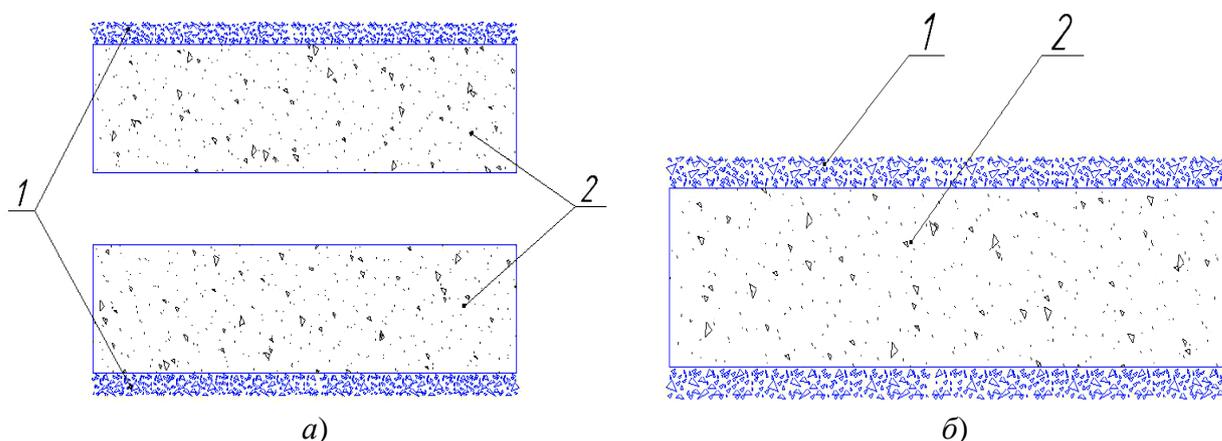


Рис. 2. Конструкція деревинно-полімерних плит: а) двошарові; б) тришарова: 1 – подрібнені відходи поліетиленової плівки; 2 – суміш деревинних відходів та подрібнені відходи поліетиленової плівки

Критеріями оцінювання якості деревинно-полімерних плит обрано такі показники: межа міцності під час статичного згинання, водопоглинання та набрякання за товщиною.

**Результати експериментальних досліджень.** Розглядаючи результати фізико-механічних випробувань отриманих плит, необхідно зауважити, що вони характеризуються досить високими показниками міцності та водостійкості (табл. 2).

Таблиця 2. Властивості двошарових та тришарових деревинно-полімерних плит

Показники	Запропонований спосіб	
	Личкування шаром подрібненого вторинного поліетилену	
	двостороннє	одностороннє
Межа міцності під час статичного згинання, МПа	13,2	10,3/10,0
Водопоглинання, %	7,4	19,6
Набрякання, %	5,4	13,3

\*Примітка. Значення міцності під час статичного згинання, визначені прикладанням навантаження зі сторони личкувального матеріалу (чисельник) або зі сторони деревинно-полімерної композиції (знаменник).

Зокрема, такі деревинно-полімерні плити можуть конкурувати з стружковими та волокнистими плитами та значною мірою замінити їх на будівництві та в інших сферах використання. Зовнішні шари отриманого композиційного матеріалу за нормальних умов не володіють адгезією до будівельних матеріалів, зокрема цементу та піску, що дає змогу використовувати їх у будівництві, а саме як опалубку під бетонування. Окрім того, такі матеріали є нетоксичними, що є значною перевагою їх над стружковими плитами, які в процесі пресування та експлуатації виділяють значну кількість токсичних речовин, зокрема формальдегід, який є канцерогенною речовиною і викликає ракові захворювання. Необхідно також зауважити підвищену водостійкість отриманих деревинно-полімерних плит, що дає змогу використовувати його в агресивних (вологих та навіть мокрих) середовищах, що є неможливим для стружкових та волокнистих плит та інших подібних матеріалів. Необхідно також зауважити, що тришарові деревинно-полімерні плити характеризуються досить вищим показником межі міцності під час статичного згинання порівняно з двошаровими, а водопоглинання та набрякання таких плит є значно меншими. Відповідно тришарові плити можна застосовувати в більш агресивних середовищах із значно вищими навантаженнями на згин. Ще однією з багатьох переваг отриманих матеріалів є можливість їх повторного використання, що значно знижує витрати на сировинні матеріали.

Окрім високих показників міцності та водостійкості отриманий матеріал сприяє й утилізації полімерних відходів, накопичення яких несе негативні екологічні наслідки. Тому можна зауважити, що виготовлення композиційних матеріалів на основі полімерних та деревинних відходів є перспективним і актуальним напрямком та вимагає подальших наукових досліджень.

#### Література:

1. Кучеренко О.А. Проблеми організації збору та переробки використаної тари і пакувальних матеріалів в Україні / О.А. Кучеренко. // Упаковка – 1997, №2 – С. 8–18.
2. Ільченко А.В. Визначення властивостей вторинного поліетилентерефталату, що зберігається на звалищах Житомира / А.В. Ільченко, І.Г. Коцюба. // Науковий вісник ЖДТУ: Збірник науково-технічних праць. – Житомир: 2009. – № 1 (48). – С. 209-214.
3. Лісове господарство України. – Київ: Державний комітет лісового господарства України.–2009. – 71 с.

М.П. ШВЕД к.т.н., В.А.РУДАКОВА, Є.М. ВОЦЕХОВСЬКА, Д.М. ШВЕД  
Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”, м. Київ

## ВИГОТОВЛЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ БІОПОЛІМЕРІВ

В зв'язку з незадовільним станом навколишнього середовища та обмеженістю джерел сировини для одержання синтетичних полімерів, виникає необхідність пошуку альтернативних полімерних композицій на основі природних полімерів, які мають здатність до біорозкладу. Одним із найбільш дешевих видів сировини для виробництва біополімерів є крохмаль. Авторами досліджено можливість отримання композиційних полімерних матеріалів з крохмалю та севілену у відношенні 1:1 (мас.)

*Ключові слова:* полімерні композиції, біополімер, біодеструкція, реологічні дослідження.

На сучасному етапі виготовлення полімерних виробів масового споживання виник новий підхід до розробки полімерних композицій: одержання матеріалів, які зберігають експлуатаційні характеристики тільки протягом періоду споживання, а потім піддаються фізико-хімічним та біологічним перетворенням під дією факторів навколишнього середовища.

За оцінками фахівців, найбільш перспективним та економічно вигідним напрямом є розробка матеріалів, одержаних із використанням відновлюваних біологічних ресурсів, у зв'язку з тим, що традиційні джерела сировини для синтезу полімерів стають обмеженими.

Наразі широко досліджуються можливості використання природних полімерів для виробництва матеріалів, здатних до біорозкладу. У пакувальній галузі поширені плівки на основі целюлози, хітину та хитозана, желатину, поліпептидів. Зріс інтерес до крохмалю, як до одного з найбільш дешевих видів сировини для організації промислового виробництва біопластиків. Однак, через складність організації промислового процесу такі вироби не виготовляються великими партіями, та вважаються нерентабельними. Проте, з огляду на екологічну ситуацію, вироби з таких матеріалів займуть відповідну нішу у ринку пакувальних виробів.

У чистому вигляді крохмаль не придатний до виготовлення тонких плівок, тому його переробка на стандартному технологічному обладнанні (екструдерах, пресах) можлива тільки при додаванні пластифікаторів. Оскільки крохмаль є типовим гідрофільним полімером, він може містити до 30-40 % зв'язаної вологи. Ця властивість дозволяє використовувати воду як один з найбільш доступних пластифікаторів крохмалю. Такого роду пластифікація проводиться при одночасному впливі температури та механічних напруг. У результаті відбуваються значні зміни фізичних і механічних властивостей крохмалю.

Через складність одержання виробів із чистого крохмалю, перспективними є композиції крохмалю з різними синтетичними полімерами. Такі композиції вдало поєднують технологічність і високі експлуатаційні характеристики, властиві синтетичного компоненту зі здатністю до біодеструкції, обумовленої наявністю в складі композиції природного полімеру - крохмалю.

Авторами досліджено можливість одержання композиційних полімерних матеріалів на основі крохмалю. Методом двочерв'ячної екструзії виготовлені стренги та гранули співполімеру севілену із крохмалем у співвідношенні 1:1 (за масою).

Особливістю процесу переробки такої композиції є можливе «спінювання» матеріалу при температурах переробки вище 150°C, обумовлене наявністю зв'язаної вологи в крохмалі. При цьому одержано твердий матеріал зі спіненою структурою. При більш низьких температурах (у межах 130°C) отримані еластичні гладкі стренги з монолітною структурою. Дослідження довели можливість повторної переробки та формування такого матеріалу без відчутних втрат якості виробу.

З метою визначення раціональних технологічних режимів переробки та формування такого матеріалу проведені реологічні дослідження композиції методом капілярної віскозиметрії. У якості матеріалу використовувалися отримані монолітні зразки.

Показник текучості розплаву становить 0,5 г/10 хв при температурі 130 °С, що підтверджує доцільність переробки даної композиції методом екструзії.

Ефективна в'язкість розплаву в діапазоні температур від 100 до 130 °С практично не залежить від ефективного градієнта швидкості та становить:

$$\mu = 19356 \text{ Па}\cdot\text{с при температурі } 115 \text{ }^\circ\text{С};$$

$$\mu = 32233 \text{ Па}\cdot\text{с при температурі } 130 \text{ }^\circ\text{С}.$$

При температурах від 140 °С спостерігається спінювання матеріалу. При цьому залежність ефективної в'язкості від градієнта швидкості носить степеневий характер. Для температури 140 °С отримана наступна залежність для визначення ефективної в'язкості, Па·с:

$$\mu = 1408,7\gamma^{2,1}.$$

Можливість одержання композиційних полімерних матеріалів на основі крохмалю із задовільними споживчими якостями дозволяє частково вирішити проблему заощадження синтетичних пластиків та є привабливою з економічної точки зору.

Оскільки дотепер не вирішено проблему деструкції синтетичного залишку, що утворюється після повного руйнування природного полімеру, актуальною задачею подальших досліджень є дослідження процесу деструкції одержаних зразків та пошук шляхів впливу на інтенсивність розкладання матеріалу.

УДК 678.842

Л.А. МЕЛЬНИК<sup>1</sup>, Е.А. БОГАТЫРЕНКО<sup>1</sup>, Н.Г. ПУПКОВА<sup>1</sup>,  
А.П. ПОДНЕБЕСНЫЙ<sup>1</sup>, О.Г. ОСЬМАКОВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Государственный научно-исследовательский институт «Эластик», Украина, г. Киев,

<sup>2</sup> Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт» г. Киев

### ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СИЛОКСАНОВЫХ РЕЗИН, ПОЛУЧЕННЫХ РАДИАЦИОННОЙ ВУЛКАНИЗАЦИЕЙ

Целью настоящей работы является изучение влияния рецептуры на свойства силоксановых резин, подвергнутых радиационной вулканизации.

В последнее время особое значение приобретают изделия из силоксановой резины, что обусловлено комплексом ее уникальных свойств. Однако силоксановая резина имеет существенный недостаток – необходимость двухстадийной вулканизации, что в некоторых случаях делает ее применение технически невозможным и экономически невыгодным.

Проблема трудоемкой вулканизации силоксановых резин может быть решена путем использования радиационного облучения для сшивания силоксанового каучука. Научные исследования в этом направлении проводились, однако существует много вопросов, которые не нашли отражения в публикациях [1, 2].

Целью настоящей работы является изучение влияния рецептуры на свойства силоксановых резин, подвергнутых радиационной вулканизации. Радиационное облучение проводилось на ускорителе электронов ИЛУ-6 дозой 5 Мрад. Физико-механические показатели вулканизатов иллюстрирует таблица.

Таблица. Физико-механические показатели радиационных вулканизатов силоксановых резин

Показатели	Шифры резин					
	1	2	3	4	5	6
1. Относительное удлинение, %	$\frac{250}{215}$	$\frac{797}{388}$	$\frac{323}{208}$	$\frac{195}{210}$	$\frac{152}{210}$	$\frac{356}{300}$
2. Условная прочность, МПа	$\frac{4,3}{5,2}$	$\frac{6,9}{6,5}$	$\frac{5,4}{4,9}$	$\frac{1,8}{1,2}$	$\frac{1,3}{1,4}$	$\frac{4,9}{5,5}$
3. Относительное удлинение, %	0	0	0	0	0	0
4. Твердость по Шору, у.е.	61	40	65	41	42	44
5. Коэффициент старения при 200 <sup>0</sup> С:						
- по относительному удлинению	0,86	0,49	0,64	1,08	1,38	0,84
- по условной прочности	1,21	0,94	0,91	0,67	1,08	1,12
Примечание. Значения относительного удлинения и условной прочности даны до старения (числитель) и после старения (знаменатель).						

Анализ полученных результатов показывает, что при введении в смесь каучука с наполнителем аэросилом (шифр 1) добавки НД-8 (шифр 2) повышаются относительное удлинение и прочность радиационных вулканизатов, что можно объяснить улучшением распределения аэросила в каучуке и усилением его структурирующего действия. Твердость падает за счет наличия низкомолекулярного компонента НД-8. Уменьшается также теплостойкость, потому что при старении преобладает структурирование, а НД-8 способствует структурированию и образованию связей полимер-наполнитель за счет лучшего распределения аэросила.

При введении перекиси (шифр 3) образуются дополнительные поперечные связи, поэтому происходит перевулканизация, вследствие чего уменьшаются относительное удлинение и условная прочность, а также повышается твердость. Так как старение начинается уже при вулканизации (в момент облучения), то при термообработке этот процесс продолжается и резкого изменения свойств не наблюдается.

Резины шифров 4 и 5 имеют в качестве наполнителя белую сажу, физико-механические свойства очень низкие, что наблюдается и для традиционных перекисных вулканизатов и может быть объяснено тем, что белая сажа, в отличие от аэросила, является слабым усиливающим наполнителем. Характерно, что после старения у радиационных вулканизатов с белой сажой увеличивается относительное удлинение. Это вызвано тем, очевидно, что за счет наличия щелочи в белой саже идет деструкция полимерных цепей и уменьшается плотность сшивки.

В резине шифра 6 в качестве антиструктурирующей добавки использован дифенилсиландиол (ДФСД). Сравнение ее с резиной шифра 2, где введен продукт НД-8, показывает, что резина с ДФСД имеет более низкие физико-механические показатели, чем резина с НД-8. ДФСД является менее активной антиструктурирующей добавкой, поэтому резина с ДФСД после радиационной вулканизации по свойствам приближается к резине №1, где нет добавок.

Необходимо отметить, что резина шифра 3, полученная по традиционной двухстадийной технологии, имеет показатели, близкие к таковым для радиационных вулканизатов.

Таким образом, при радиационной вулканизации получают силиконовые резины, обладающие высокими физико-механическими характеристиками; они могут быть с успехом использованы в разных отраслях. Результаты проведенных исследований позволяют разрабатывать рецептуры резин, соответствующие предъявляемым требованиям в зависимости от назначения конкретных изделий.

УДК 678.057

В.І. СІВЕЦЬКИЙ, к.т.н., проф., Д.Д. РЯБІНІН, к.т.н., доц.,  
О.Л. СОКОЛЬСЬКИЙ, к.т.н., доц., І.М. ПИГА

Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”, м. Київ

### ПОШУК КРИВОЇ ТЕЧІЇ ПОЛІМЕРУ ДЛЯ ПРЯМОКУТНОГО КАНАЛУ

Криві течії полімерів, необхідні при гідравлічних розрахунках полімерного устаткування, визначають методами капілярної віскозиметрії на круглих або плоскощільних каналах. У гідравлічних розрахунках рекомендується використовувати гідравлічний радіус як адекватний спосіб переходу від каналів некруглого поперечного перетину до круглих каналів, що при дослідженні течії полімерів в некруглих каналах підтверджується рідко, і криві течії в цьому випадку виявляються неінваріантними відносно гідравлічного радіусу каналу. Пропонується метод пошуку кривих течії полімерів, неінваріантних відносно гідравлічного радіусу каналу, для використання віскозиметричних даних при розрахунках некруглих каналів.

*Ключові слова:* криві течії, гідравлічний розрахунок, віскозиметрія, полістирол.

Використання гідравлічного радіусу при розрахунку каналів як способу переходу від каналів прямокутного поперечного перерізу до круглих каналів при течії розплавів полімерів призводить до кривих течії, які неінваріантні відносно гідравлічного радіусу каналу [1]. Для пошуку кривих течії розплаву полімеру, які неінваріантні відносно гідравлічного радіусу каналу, запропоновано використовувати реологічну змінну, яку умовно називають реологічним радіусом і яка залежить від реологічних властивостей неньютонівських рідин [1]. Розрахунок прямокутних каналів при течії розплавів полімерів являє значний практичний інтерес у зв'язку із розповсюдженням таких каналів у обладнанні для виготовлення виробів із полімерів та інших процесах хімічної технології.

Для випадків течії розплавів полімерів в круглих і плоскощільних каналах в роботі [2] запропонований метод визначення швидкості ковзання і істинної кривої течії полімерів за неінваріантними реологічними характеристиками. Цей метод дозволяє визначити залежність швидкості ковзання на стінках круглого і плоскощільного каналів від напруження зсуву і істинну криву течії за неінваріантними відносно поперечних розмірів каналів залежностями ефективного градієнту швидкості від напруження зсуву, які були отримані звичайними методами, що дозволяє урахувати специфічні властивості матеріалу типу композицій на основі ПВХ.

Для каналів з прямокутним поперечним перерізом в роботі [1] встановлено неінваріантність кривих течії розплавів полімерів відносно гідравлічного радіусу каналу, отримані співвідношення, які дозволяють визначити уточнений радіус каналу  $R_R$ , який умовно названо реологічним [1]. Розміри досліджуваних каналів були вибрані сумірними

із промисловими. Висоту прямокутних каналів було вибрано 2 мм, 4 мм, 6 мм, 8 мм, 16 мм та 32 мм, а ширина залишається сталою і дорівнює 32 мм.

Застосування реологічного радіусу каналу  $R_R$  для пошуку кривих течії полімерів, неінваріантних відносно гідравлічного радіусу каналу інваріантного виду необхідно для забезпечення можливості використання даних капілярної віскозиметрії при гідравлічному розрахунку каналів з некруглим поперечним перерізом.

Алгоритм розв'язання задачі пошуку кривих течії полімерів, неінваріантних відносно гідравлічного радіусу каналу, згідно пропонованого методу здійснюється у два етапи. На першому етапі з використанням гідравлічного радіусу  $R_{\Gamma \times 32}$  отримуємо криві течії полімерів, неінваріантні відносно гідравлічного радіусу каналів. Другий етап проводиться з використанням реологічного радіусу каналу  $R_{Ri \times 32}$  і завершується пошуком кривих течії, неінваріантних гідравлічного радіусу каналів.

На першому етапі з використанням співвідношень [1] розраховуємо гідравлічний радіус  $R_{\Gamma \times 32}$ , напруження зсуву на стінці каналу  $\tau_{R_{\Gamma \times 32}}$  та ефективний градієнт зсуву  $\Gamma_{R_{\Gamma \times 32}}$ .

На другому етапі алгоритм вирішення задачі складається із наступних операцій.

1. Для гідравлічного радіусу  $R_{\Gamma \times 32}$  визначаємо ефективний градієнт швидкості  $\Gamma_{R_{\Gamma \times 32}}$ .
2. З використанням ефективного градієнту швидкості  $\Gamma_{R_{\Gamma \times 32}}$ , на кривій течії каналу  $2 \times 32$  знаходимо величину напруження зсуву  $\tau_x$ .
3. Знаходимо напруження зсуву на стінці  $i$ -го каналу, враховуючи, що  $\tau_{R_{\Gamma \times 32}} = \tau_{R_{Ri \times 32}}$ :

$$\tau_{R_{\Gamma \times 32}} = \tau_x \left( \frac{R_{\Gamma \times 32}}{R_{Ri \times 32}} \right)^{3n},$$

де  $n$  – індекс течії.

4. Відмічаємо величину напруження зсуву  $\tau_{R_{\Gamma \times 32}} = \tau_{R_{Ri \times 32}}$  на кривій течії каналу  $2 \times 32$ .
5. Величину ефективного градієнту швидкості  $\Gamma_{R_{Ri \times 32}}$  визначаємо за допомогою кривої течії  $2 \times 32$  і перевіряємо її величину за співвідношенням роботи [1]

$$\Gamma_{R_{Ri \times 32}} = \Gamma_{R_{\Gamma \times 32}} \sqrt[n]{\frac{\tau_{R_{\Gamma \times 32}}}{\tau_x}},$$

6. Шукана точка консистентної кривої течії  $i$ -го каналу знаходиться як точка перетину прямих, одна з яких перпендикулярна до осі ефективних градієнтів швидкості у точці  $\Gamma_{R_{\Gamma \times 32}}$ , а друга пряма перпендикулярна до осі напружень зсуву у точці  $\tau_{R_{\Gamma \times 32}}$ .

В таблиці наведені розрахункові дані для пошуку кривої течії розплаву удароміцного полістиролу, неінваріантної відносно гідравлічного радіусу каналу  $8 \times 32$ .

Таблиця. Параметри течії удароміцного полістиролу марки УП-1ЛА у каналі 8×32 за температури 150 °С

Температура розплаву T, °С	Гідравлічний радіус $R_{\Gamma 8 \times 32}$ , см	Реологічний радіус $R_{R 8 \times 32}$ , см	$\tau_{R_{\Gamma 8 \times 32}}$ , Н/см <sup>2</sup>	$\tau_x$ , Н/см <sup>2</sup>	$\Gamma_{R_{\Gamma 8 \times 32}}$ , с <sup>-1</sup>	$\Gamma_{R_{R 8 \times 32}}$ , с <sup>-1</sup>	$n$
150	0,323	0,1565	4,5	2,13	8	70,24	0,3443
	0,323	0,1546	5,2	2,43	12	109,36	0,3443
	0,323	0,1629	7,4	3,65	38	297,16	0,3443
	0,323	0,165	9	4,5	70	524,3	0,3443
	0,323	0,1506	10,02	5,2	100	985,5	0,2867
	0,323	0,1574	10,5	5,42	120	1210,8	0,2867
	0,323	0,1517	11,5	6	160	1556,8	0,2867
	0,323	0,151	12,3	6,4	200	1946	0,2867

На рисунку суцільними лініями показані консистентні криві течії для каналів 2×32 та 8×32 за температури 150 °С, отримані в результаті дослідів, які порівнюються із розрахунковими даними.

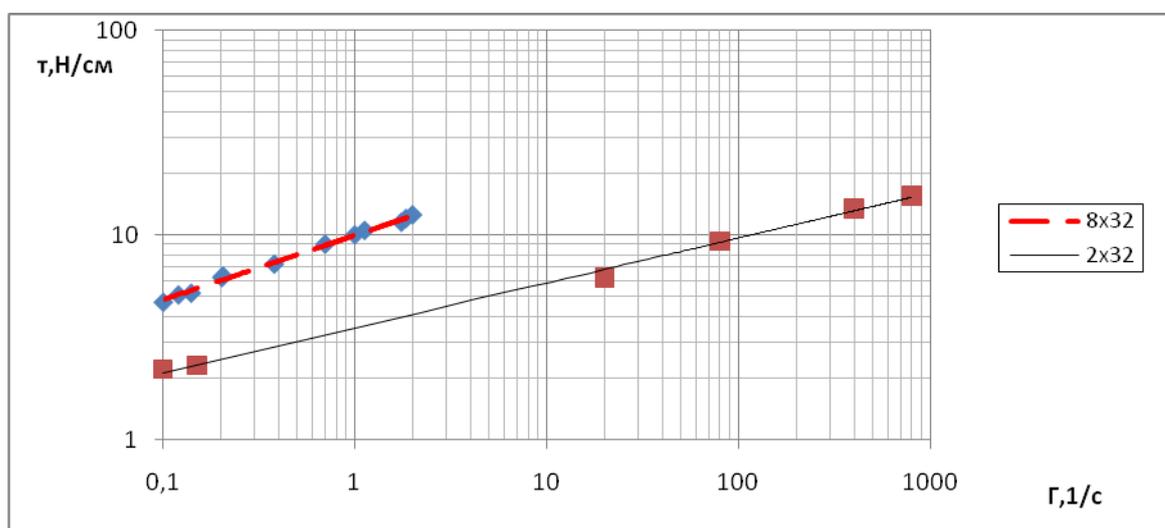


Рис. Консистентні криві течії удароміцного полістиролу марки УП-1ЛА для каналів 2×32 та 8×32 за температури 150 °С: криві течії – суцільні лінії; розрахункові дані для 150 °С - ■

Наведений метод пошуку кривих течії, неінваріантних відносно гідравлічного радіусу каналу, дає змогу підвищення точності визначення реологічних характеристик розплаву удароміцного полістиролу і можливість використання результатів віскозиметричного експерименту для розрахунку опорів прямокутних каналів довільного перетину.

#### Література:

1. Сівецький В.І., Сахаров О.С., Сокольський О.М., Рябінін Д.Д. Пристинні ефекти в процесах переробки полімерних матеріалів. – К.: НТУУ «КПІ», 2009. – 140с.
2. Жданов Ю.А., Иванов Л.А., Рябинин Д.Д., Метод определения скорости скольжения и истинной кривой течения полимеров по неинвариантным реологическим характеристикам. – Респ. межв. научно-техн. сб. «Химическое машиностроение», вып. 18. – К.: Техніка, 1973. – С. 50-57

А.О. ГАВРИЛЕНКО, О.А. ПЕТРОЧЕНКО, Ю.Р. ЕБІЧ, проф., О.Ю. ПОЛОЗ, к.т.н.  
Державний вищий навчальний заклад «Український державний  
хіміко-технологічний університет», Україна, м. Дніпропетровськ

## ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСОВИХ РЕЖИМІВ ТЕРМООБРОБКИ ЗНОСОСТІЙКИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ НА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

Встановлено вплив температурно-часових режимів термообробки епоксидних композитів на основі смоли ЕД-20 на завершення формування їх тривимірної структури та властивості. Запропоновано оптимальний режим термообробки з поступовим підвищенням температури від 80 до 100°C. Розроблено наповнений карбідом кремнію зносостійкий епоксидний композит, який за основними характеристиками не поступається епоксидному композиту Silaplate (Канада).

Ключові слова: *епоксидна смола ЕД-20, ПЕПА, карбід кремнію, термообробка, газоабразивне зношування*

Довговічність деталей і вузлів обладнання, пов'язаного з переробкою і транспортуванням абразивних матеріалів на гірничозбагачувальних підприємствах, кольорової і чорної металургії, промисловості будівельних матеріалів і ряду інших галузей, визначається, в першу чергу, зносостійкістю їх робочих поверхонь. Аналіз досвіду експлуатації показує, що термін роботи великої групи деталей машин в цих умовах дуже малий і становить одну або кілька робочих змін (лопатки дробометів, поворотні коліна пневмотранспорту, робочі колеса ґрунтових насосів та ін.).

Жорсткість режимів експлуатації машин, що обумовлена тенденцією до підвищення їх продуктивності, а отже, навантажень, швидкостей, температур та інших параметрів, потребує збільшення зносостійкості деталей і вузлів. Подальше розширення номенклатури деталей машин з композиційних матеріалів, насамперед епоксидних, вимагає виходу на новий, більш високий рівень їх зносостійкості.

З метою зменшення енерговитрат перспективними є зносостійкі матеріали, які отримують при звичайних температурах. З цих позицій використання епоксидних композицій холодного отвердження є виправданим з урахуванням їх високих міцносних, адгезійних, зносостійких характеристик. Найбільше застосування у фактичних складах зносостійких композитів знайшла багатотоннажна епоксидна діанова смола ЕД-20, яку застосовували в дослідженні при її отвердженні (20°C) поліетиленполіаміном (ПЕПА – 10 мас.ч.).

На завершення процесу отвердження, формування відповідної тривимірної структури та властивості епоксидних композитів впливають температурно-часові режими їх термообробки, які зумовлюють утворення матеріалу у стані зовнішніх поверхневих шарів наповнювача, що впливає на ступінь зшивання епоксидної матриці. З урахуванням цього вивчено вплив температури і тривалості термообробки композитів (основний процес отвердження: 20°C×24 год) на завершення процесу отвердження (за вмістом золь-фракції) та зносостійкість ненаповнених композитів при газоабразивному зношуванні (абразив – річковий пісок з розміром часток 0,5-0,9 мм, швидкість потоку часток 76 м/с) під кутами атаки абразиву 15, 30, 45, 60, 90° згідно ГОСТ 23.201-78.

Встановлено, що із підвищенням температури термообробки композитів від 60 до 120°C протягом 3 годин їх отвердження відбувається більш повно, про що свідчить зменшення вмісту золь-фракції до 2%. Подальше підвищення температури термообробки (140°C) недоцільне внаслідок зростання внеску деструкції в процес доотвердження композитів і, як результат, збільшення вмісту золь-фракції (до 4%), а також з урахуванням збільшення енерговитрат. Дані золь-гель аналізу узгоджуються з результатами фізико-механічних властивостей композитів та їх зносостійкістю.

З урахуванням цих результатів із застосуванням методу математичного планування експерименту (метод Бокса-Уілсона) встановлено оптимальний режим термообробки епоксидних композитів з поступовим підвищенням температури від 80 до 100°C. При цьому враховували також зменшення температурних напружень при термообробці в таких умовах виробів, що мають значну товщину та габаритні розміри (гідроциклони, піскові насадки та ін.).

Розроблено наповнений карбідом кремнію, що має високу твердість за шкалою Мооса, зносостійкий епоксидний композит, який термооброблюється за встановленим оптимальним режимом і за основними фізико-механічними показниками не поступається значно дорожчому ремонтному епоксидному композиту Silaplate фірми Wear Solution Inc., Канада (таблиця), має практично однакову зносостійкість при газоабразивному зношуванні під різними кутами атаки абразиву (рисунок) та характеризується більш рівномірним зношуванням поверхні.

Таблиця. Властивості епоксидних зносостійких композитів

Епоксидний композит, країна розробник	Міцність при розтягуванні, МПа	Міцність при стисненні, МПа	Міцність при статичному згині, МПа	Ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м <sup>2</sup>	Максимальна інтенсивність зношування, см <sup>3</sup> /кг
Silaplate, Канада	16,4	96,8	49,8	3,6	13,23
Дослідний з карбідом кремнію, Україна	15,7	136,9	45,8	4,4	13,18

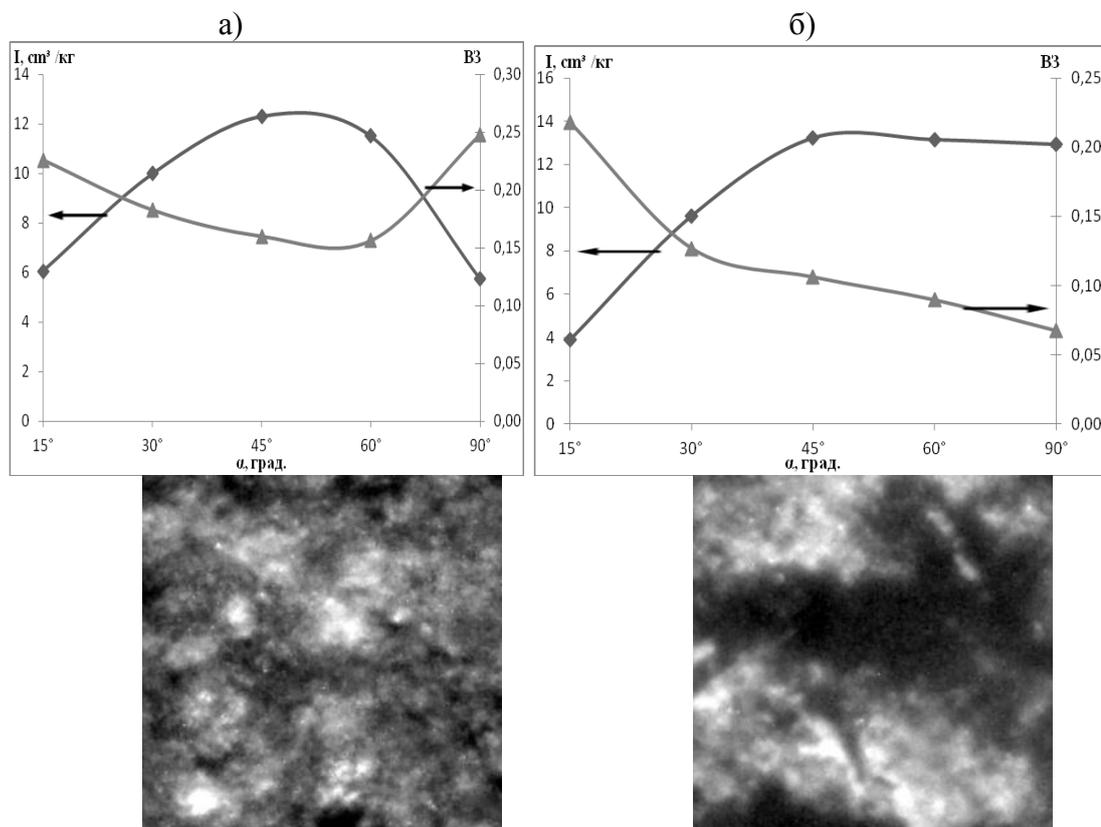


Рис. Вплив кута атаки абразиву ( $\alpha$ ) на інтенсивність зношування ( $I$ ), відносно до сталі Ст.3 зносостійкість ( $B3$ ) та структуру ( $\times 100$ ) максимально зношеного (кут атаки 45°) поверхнього шару епоксидних композитів: а) – на основі ЕД-20 з наповнювачем карбід кремнію; б) – Silaplate фірми Wear Solution Inc., Канада

А. А. ГРУБСЬКИЙ, Ю. В. ГУСАРЬ  
Державний науково-дослідний інститут «Еластик», Україна, м. Київ

## ПРОБЛЕМИ ВИЗНАЧЕННЯ ЯКІСНИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРІВ

На сучасному етапі розвитку полімерної галузі виробництва постає задача не тільки у створенні матеріалів із заданими властивостями, а також у визначенні цих властивостей. Україна знаходиться на шляху Євроінтеграції і у випробувальній сфері все частіше лунають такі терміни як «гомогенність», «невизначеність», «прецизійність» і т.д.

Оскільки будь-який композиційний матеріал являє собою складну систему «полімерна матриця – дисперсійна фаза» досить складним є процес аналізу отриманих характеристик матеріалу. Систематичні чи випадкові відхилення можуть бути закладені як у комплексній взаємодії системи, так і у кожному із компонентів системи окремо. Тому важливим є комплексний підхід до оцінки отриманих у ході випробувань результатів.

Розглядаючи будь-яку якісну величину чи параметр, що описує довільну характеристику композиційного матеріалу необхідно зважати на те, що числове значення результату ( $y$ ) може бути подане наступним чином:

$$y = m + B + e,$$

де  $m$  - математичне очікування;  $B$  - можлива систематична похибка в умовах відтворюваності;  $e$  - випадкова складова в умовах кожного результату вимірів в умовах відтворюваності.

З іншого боку, будь-яке отримане значення ( $y$ ) завжди може бути описане рівнянням, що пов'язує його із факторами впливу:

$$y = f(x_1, x_2, x_3 \dots x_n)$$

Сприймання числового значення у вищезазначеній формі дає можливість більш широко аналізувати фактори, що впливають на результат визначення якісних характеристик для кожного окремого фактору. Величина (коефіцієнт впливу  $c_i$ ) може бути розрахована як:

$$c_i = \frac{\partial y}{\partial x_i}$$

Перспективним є дослідження зміни статистики розподілу отриманих результатів в залежності від таких параметрів як часу, умов навколишнього середовища, складу композиту та інших.

Практична цінність адекватного визначення якісних характеристик полягає не тільки у можливості подавати отриманий результат за вимогами міжнародних стандартів, а також, користуючись статистичними інструментами, впливати на небажані фактори, зменшуючи їхній вплив чи взагалі їх нівелювати.

М.М. ЯЦИШИН, к.х.н., Ю.М. ГРИНДА, асп., О.В. РЕШЕТНЯК, д.х.н.,  
Н.Я. ДУМАНЧУК, к.б.н.

Львівський національний університет імені Івана Франка, Україна, м. Львів

## Х-ПРОМЕНЕВИЙ ФАЗОВИЙ АНАЛІЗ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОГО МАГНІТНОГО КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ПОЛІАНІЛІНУ

Синтезовано і досліджено мінерал-полімерний композит на основі природного мінералу кремнезем-глауконіту та поліаніліну за різного співвідношення компонентів. Проведений Х-променевий фазовий аналіз підтвердив композитний характер одержаних зразків. Виявлено, що збільшення вмісту мінералу у композиційному матеріалі призводить до зростання кристалічності у ньому полімерного компонента. Результати досліджень впливу електромагнітного поля на питому намагніченість показали, що введення у полімерну матрицю мінерального наповнювача призводить до надання парамагнітних властивостей зразкам поліанілін-мінерального композитного матеріалу, що свідчить про перспективність їхнього застосування в електронній промисловості.

Ключові слова: *поліанілін, кремнезем-глауконіт, композит, Х-променевий фазовий аналіз, намагніченість*

Окрім метал-полімерних композитів сьогодні великий інтерес викликають полімер-мінеральні композити, коли дисперсним середовищем виступає електропровідний полімер (ЕПП) з системою спряжених  $\pi$ -зв'язків, а дисперсною фазою (наповнювачем) – дрібнодисперсні частинки природного (мінерального) походження. Зокрема було запропоновано поліанілін-мінеральні композити, де як наповнювач використовували  $\text{SiO}_2$  [1],  $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [2], монтморилоніт [3], вермікуліт [4], каолініт [5] тощо. Однак, для досягнення запропонованими матеріалами достатнього рівня електропровідності, вміст полімеру у ньому повинен складати понад 40 % мас. До інших недоліків таких композиційних матеріалів можна також віднести зменшення, в більшості випадків, їхньої термічної стійкості композитів зі збільшенням вмісту мінерального наповнювача, а також відсутність феромагнітних властивостей.

Водночас композитні матеріали, що містять поліанілін (ПАН) часто стають джерелом нових синергічних властивостей, які не виявляються в окремо взятих матеріалах [3]. Тому було сформульоване завдання створити струмопровідний магнітний композиційний матеріал на основі поліаніліну шляхом використання природного мінералу, результатом чого могло б стати забезпечення композиту величини електропровідності, властивої ПАН без додатків, надання йому магнітних властивостей, підвищення впорядкованості (кристалічності) ПАН та здешевлення матеріалу. Таке завдання було нами вирішене шляхом використання як наповнювача природного мінералу кремнезем-глауконіту (КзГ) – глинистого мінералу класу силікатів, групи гідролюд. Кремнезем-глауконіт вирізняється цілим комплексом унікальних властивостей і використовується як сорбент нафтопродуктів, радіонуклідів і важких металів.

Нами було використано КзГ (родовище Адамівське-2 Хмельницької обл.) такого складу (у перерахунку на оксиди,  $\pm 1,0$  % мас.):  $\text{SiO}_2$  – 69,5;  $\text{FeO}$  – 2,5;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 6,3;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 4,1;  $\text{MgO}$  – 1,9;  $\text{K}_2\text{O}$  – 1,5;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 1,4;  $\text{H}_2\text{O}$  – 12,8. Синтезовано зразки композитів у яких масове співвідношення компонентів ПАН : КзГ становило 8:1; 4:1; 2:1; 1:1; 1:2 та 1: 4. Використовували високодисперсний порошок КзГ з розміром частинок мінералу 0,01–20 мкм. Зразки композитних матеріалів синтезували згідно з описаними раніше методиками шляхом окиснювальної поліконденсації аніліну у 0,5 М водному розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  за наявності мікросуспензії мінерального наповнювача [6]. Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі Дрон-3 з  $\text{Cu K}\alpha$  випромінюванням ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ). Для визначення розмірів синтезованих металевих наночастинок та вивчення морфології одержаних композитів використовували растровий електронний мікроскоп-мікроаналізатора РЕММА-102-02 шляхом нанесення проби об'ємом 10 мкл на графітовий стержень (товщина – 0,5 см, діаметр – 0,5 см). Прискорювальна напруга електронного пучка становила 30 кВ, тиск у

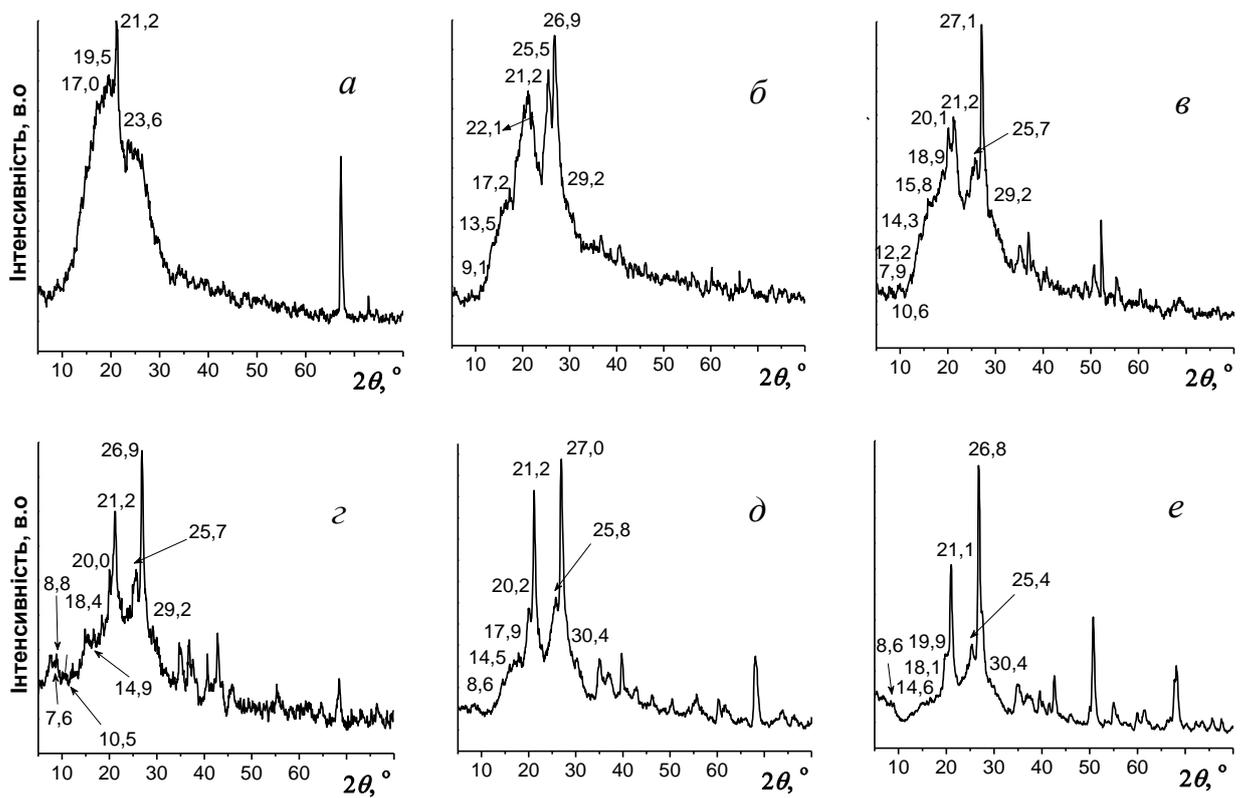


Рис. 1. X-променеві дифрактограми зразків композитів при співвідношенні між компонентами ПАН : КзГ, що становить: 8 : 1 (а); 4 : 1 (б); 2 : 1 (в); 1 : 1 (з); 1 : 2 (д); 1 : 4 (е) камері –  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Па. СЕМ-зображення отримували зі збільшенням від 10500 до 17000 разів.

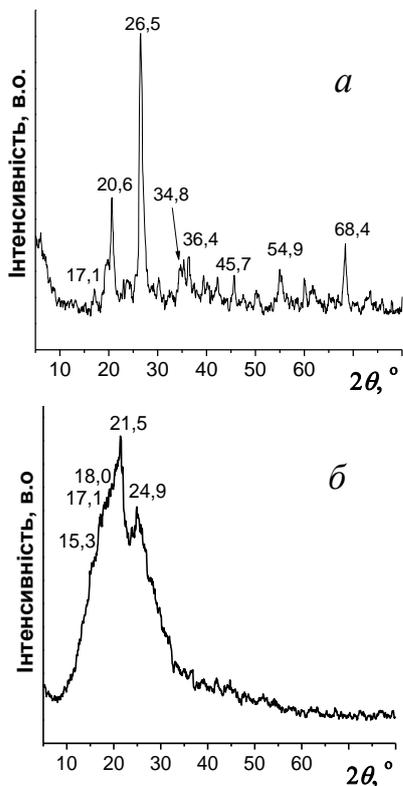


Рис. 2. X-променеві дифрактограми зразків вихідних компонентів композиту: КзГ (а) та ПАН (б)

Питому намагніченість зразків визначали методом Фарадея за температури  $20^{\circ}\text{C}$  у магнітних полях напруженістю від 80 до  $840 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$  з точністю до 0,5 %.

X-променеві дифрактограми зразків композиційного матеріалу ПАН-КзГ наведено на рис. 1. Для порівняльного аналізу нами також отримано дифрактограми вихідних компонентів композиту, а саме КзГ та ПАН (рис. 2). Характер наведених дифрактограм підтверджує композитний характер зразків, що яскраво проявляється при масовому співвідношенні ПАН/КзГ 1:1 або 1:2 та 1:4 (рис. 1, з–е). Два піки середньої інтенсивності при  $2\theta \sim 20,0^{\circ}$  та  $2\theta \sim 24,9^{\circ}$  належать ПАН, а два інтенсивних піки при  $2\theta \sim 20,6^{\circ}$  та  $2\theta \sim 26,5^{\circ}$  – кремнезем-глауконіту у складі композиційного матеріалу (рис. 2, в–е). Водночас збільшення вмісту КзГ у композиційному матеріалі призводить до зменшення аморфного галу у межах значень  $2\theta$  від 10 до  $35^{\circ}$ , що засвідчує зростання ступеня впорядкованості ПАН на поверхні дисперсних частинок мінерального наповнювача.

Нами також досліджено вплив електромагнітного поля на питому намагніченість досліджених зразків. Як свідчать отримані результати (рис. 3), зразок мінералу характеризується намагніченістю, тоді як вихідний ПАН є немагнітним. Введення у полімерну матрицю мінерального наповнювача (при співвідношенні ПАН / КзГ 2:1) призводить до появи, а зі збільшенням вмісту КзГ у ком-

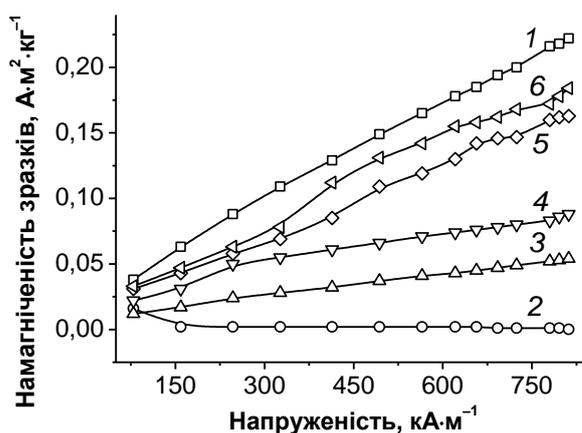


Рис. 3. Залежність намагніченості зразків вихідних компонентів (КзГ (1); ПАН (2)) та синтезованих композитів (при масовому співвідношенні ПАН / КзГ – 2:1 (3), 1:1 (4), 1:2 (5), 1:4 (6)) від напруженості прикладеного магнітного поля

сплавів, наповнювача до захисних покриттів (екранів) від електромагнітного випромінювання тощо.

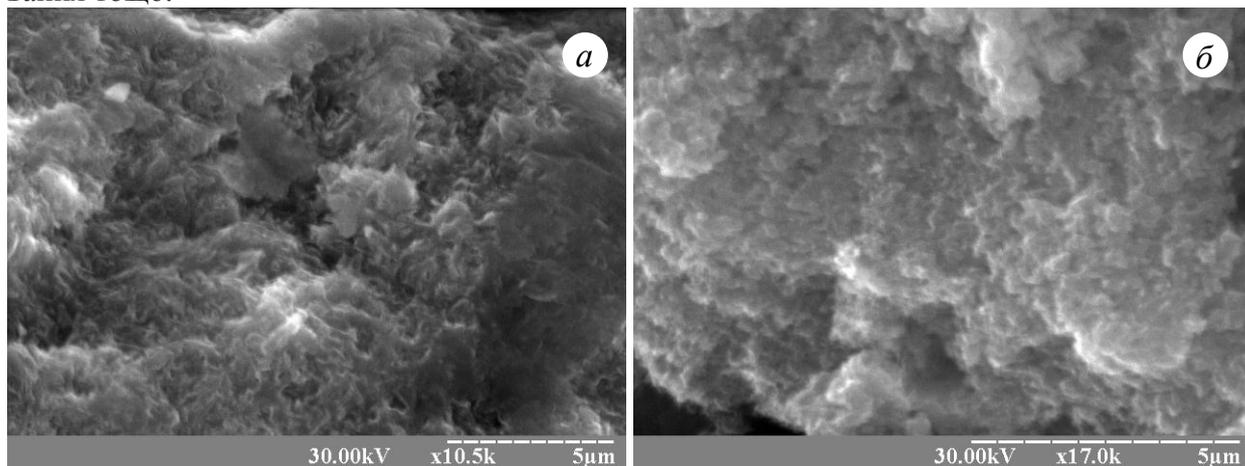


Рис. 4. СЕМ-зображення зразків КзГ (а) та синтезованого композиту зі співвідношенням компонентів ПАН : КзГ, що становить 1 : 1 (б)

#### Література

1. Li X. Surface modification of nano-SiO<sub>2</sub> particles using polyaniline / Xingwei Li, Gengchao Wang, Xiaoxuan Li // *Surf. Coat. Technol.* – 2005. – Vol. 197, Is. 1. – P. 56– 60.
2. Synthesis and electromagnetic properties of polyaniline-coated silica/maghemite nanoparticles / Tar-Hwa Hsieh, Ko-Shan Ho, Xiaotao Bi [et al.] // *Eur. Polym. J.* – 2009. – Vol. 45, Is. 3. – P. 613–620.
3. Binitha N. N. Polyaniline/Pillared Montmorillonite Clay Composite Nanofibers / N. Narayanan Binitha, Sankaran Sugunan // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2008. – Vol. 107. – P. 3367–3372.
4. Liu P. Preparation and characterization of conducting polyaniline/silica nanosheet composites / Peng Liu // *Curr. Op. Sol. Stat. Mater. Sci.* – 2008. – Vol. 12, Is 1. – P. 9–13.
5. Conducting polyaniline/kaolinite composite: Synthesis, characterization and temperature sensing properties / Nesligül Gonca Duran, Meral Karakışla, Levent Aksu, Mehmet Saçak // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 118, Is. 1. – P. 93–98.
6. Полімеризація аніліну за наявності глауконіту / Яцишин М., Гринда Ю., Кунько А., Кулик Ю. // *Вісник Львів. ун-ту. Серія. хім.* – 2010. – Вип. 51. – С. 395–406.

### ВПЛИВ РЕЖИМІВ ПРЕСУВАННЯ НА СТУПІНЬ СПРЕСУВАННЯ ФАНЕРИ З БЕРЕЗОВОГО ТА ВІЛЬХОВОГО ШПОНУ

У даній роботі проаналізовано вплив режимних параметрів пресування (тиск пресування, температура, тривалість п'єзотермічної обробки та витрата клею) на ступінь спресування фанери з березового та вільхового шпону. Обґрунтовано вибір раціонального режиму пресування з метою отримання фанери, яка б за товщиною відповідала стандарту.

*Ключові слова:* фанера, пакет шпону, ступінь спресування, режим пресування.

**Постановка питання.** Одним із основних показників якості фанери є її товщина. На точність виготовлення фанери по товщині в значній мірі впливає величина спресування.

Як відомо, деревина є пружно-в'язким матеріалом. Під впливом діючої на неї сили вона неминуче деформується. У процесі склеювання фанери гарячим способом відбувається перехід пружних деформацій у пластичні. Величину пластичної деформації, виражену у відсотках від початкової товщини пакета шпону називають спресуванням фанери. Величина спресування клеєної шаруватої деревини залежить від ряду факторів (породи деревини, тиску, температури та тривалості пресування пакета, його вологості, витрати клею та ін.) та призводить до збільшення витрати сировини на одиницю виготовленої продукції, її собівартості. Тому пошук методів, які б дозволили зменшити втрати деревини за рахунок цього фактору є беззаперечно важливим.

Виготовлення фанери з використанням вільхового шпону за режимів пресування, розроблених для березової фанери призводить до значного спресування, а також зменшення товщини готової продукції. Це пояснюється тим, що деревина вільхи дещо поступається за технічними показниками березовій (таб.).

Таблиця. Технічні властивості деревини берези та вільхи [1, 2, 3]

Фізико-механічні показники	Порода деревини	
	Береза	Вільха
Щільність, кг/м <sup>3</sup> (W=12%)	640	525
Межа міцності, МПа при		
-розтягу вздовж волокон	137	97
-розтягу поперек волокон	11,1	7,2
-сколюванні вздовж волокон в напрямі:		
а) радіальному	9,02	7,97
б) тангентальному	10,9	9,80
-статистичному згині	109,5	78,9
Статистична твердість, Н/мм <sup>2</sup>		
-торцева	46,3	39,2
-радіальна	35,9	26,5
-тангентальна	32,1	28,2
Коефіцієнт об'ємного всихання, %	0,56-0,65	<0,45
Модуль пружності при згині, ГПа	14,2	9,33

Проведені пошукові дослідження показали, що одним із перспективних напрямків у вирішенні поставленого питання є виготовлення комбінованої фанери на основі вільхового та березового шпону. А також необхідність розроблення режимів виготовлення такої фанери.

**Мета роботи** – дослідити вплив режимів пресування на ступінь спресування фанери з березового та вільхового шпону.

**Методика проведення експериментальних досліджень.** Для проведення експериментальних досліджень виготовляли п'ятишарову фанеру з використанням вільхового та березового шпону. Розміри листів шпону 500×500×1,5 мм, вологість 4-6%. Листи шпону склеювали клеєм на основі карбамідоформальдегідної смоли марки КФС-01-МУУ. Як затверджувач до карбамідоформальдегідної смоли додавали технічний алюміній сульфат  $Al_2(SO_4)_3$  у вигляді водного розчину кількістю 1,0% від маси смоли.

Пакети шпону формували за наступним варіантом комбінування: б-в-б-в-б (б - листи березового шпону(60%), в - листи вільхового шпону(40%)).

При проведенні досліджень приймали: тиск пресування – 1,0 МПа, 1,4 МПа, 1,8 МПа; температура пресування – 115, 130, 145°C; тривалість п'езотермічної обробки – 6, 8, 10 хв; витрата клею – 120, 135, 150 г/м<sup>2</sup>.

Товщину шпону та фанери замірювали у чотирьох точках з точністю ±0,01.

**Результати експериментальних досліджень.** На рис. 1 наведені графічні залежності величини спресування фанери, виготовленої з поєднанням березових та вільхових листів шпону від тиску, температури та витрати клею при тривалості пресування 6 хв.

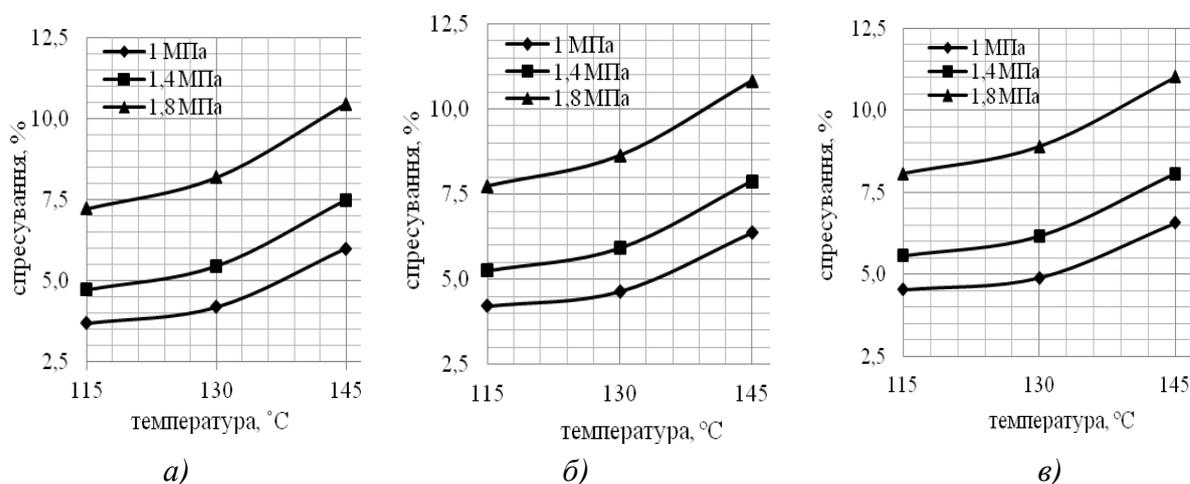


Рис. 1. Залежність спресування фанери з березового та вільхового шпону від тиску та температури пресування: а) – витрата клею 120 г/м<sup>2</sup>; б) – 135 г/м<sup>2</sup>; в) – 150 г/м<sup>2</sup>

Як показують графічні залежності, при збільшенні температури від 115 до 130°C спресування збільшується всередньому на 8-15%, тоді як в інтервалі температур 130 - 145°C інтенсивність зростання досягає порядку 33-40%. Найінтенсивніше збільшення спресування пакета шпону (порядку 46-52%) відбувається при піднятті тиску від 1,4 до 1,8 МПа та температури від 115 до 130°C при витраті клею 120-135 г/м<sup>2</sup>. Зі збільшенням температури пресування та витрати клею інтенсивність хоч і менша, однак величина спресування найбільша.

Для встановлення впливу тривалості витримки пакета шпону під тиском на величину спресування за результатами експериментальних досліджень побудовано наступні графічні залежності (рис.2).

Аналіз цих залежностей показав, що значне збільшення спресування відбувається при тривалості пресування 6-8 хв. Тоді як зі збільшенням тривалості до 10 хв при тиску 1,0 та 1,4 МПа спресування зменшується: інтенсивніше при тиску 1,0 МПа, та з меншою інтенсивністю при 1,4 МПа. Збільшення тривалості до 10 хв при тиску 1,8 МПа суттєво на величину спресування не впливає. Звідси випливає, що тиску пресування 1,0 та 1,4 МПа достатньо для забезпечення двохстороннього контакту між клеєвим шаром та поверхнями, які склеюються, при цьому не перешкоджаючи проникненню клею у пори деревини на необхідну глибину. Заповнення внутрішніх порожнин у деревині шпону (судини, пори, порожнини клітин) перешкоджає стисненню висоти виступів і зменшенню об'єму порожнин при пресуванні. А тривалості пресування 10 хв при температурі 115°C є

достатньо для закінчення фізико-хімічних перетворень у клеєному шарі. Внаслідок цього величина спресування зменшується.

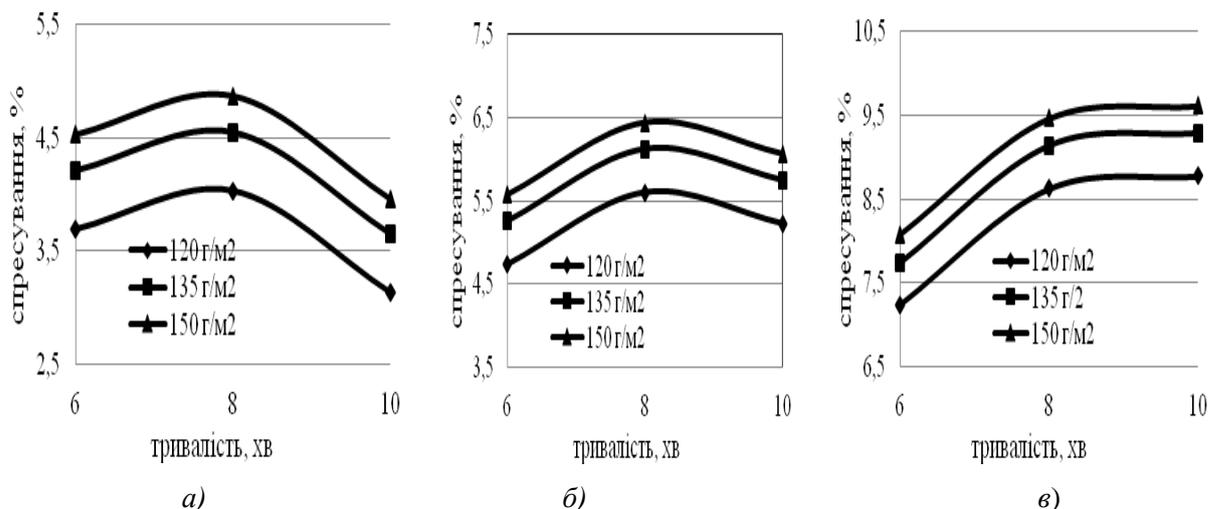


Рис. 2. Вплив тривалості п'єзотермічної обробки пакета з березового та вільхового шпону на спресування фанери: а) – тиск пресування 1,0 МПа; б) – 1,4 МПа; в) – 1,8 МПа

Отже, як показують дослідження, критичними для пакета шпону з березового та вільхового шпону з використанням карбамідоформальдегідного клею є тиск 1,8 МПа при тривалості пресування 8-10 хв, температурі – 130-145°C та витраті клею - 150 г/м<sup>2</sup>. Чим більші тиск та температура пресування, тим більша буде величина спресування.

Література:

1. Ванин С. И. Древесиноведение / Ванин С. И. – [3-е изд.]. - М. –Л.: Гослесбумиздат, 1949. - 581 с.
2. Уголев Б. Н. Древесиноведение и лесное товароведение: [учебник для серед. проф. образования] / Борис Наумович Уголев. – [2-е изд., стер.]. - М.: Издательский центр “Академия”, 2006. – 272 с.
3. Справочное пособие по деревообработке / [под ред. В. В. Кислого]. – Екатеринбург: Бриз, 1995. – 346 с.

УДК 678.7:551.763

Т.С. БОЖЕНКО, С.Д. ПЕТРЕНКО, к.х.н., В.А. СВИДЕРСЬКИЙ, д.т.н., проф.  
 Національний технічний університет України  
 «Київський політехнічний інститут», м. Київ

### ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ КРЕЙДОВОЇ ДОБАВКИ НА ОСНОВНІ МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ПОЛІОЛЕФІНІВ ВИСОКОГО ТА НИЗЬКОГО ТИСКУ

У роботі представлено результати дослідження впливу концентрації крейдової добавки на основні механічні властивості плівок на основі поліетилену високого тиску (ПЕВТ) та поліетилену низького тиску (ПЕНТ).

*Ключові слова:* поліолефіни, ПЕВТ, ПЕНТ, крейдова добавка, крейда, відносне видовження при розриві, міцність при розриві.

Сучасний розвиток ринку полімерних виробів характеризується постійним зростанням цін на полімерну сировину та потребує, на ряду з гарантуванням споживчих

властивостей, забезпечення екологічності при виробництві, експлуатації та утилізації цих продуктів.

Глобальна і внутрішньо-українська кризи активізували додаткові вимоги до товарів і їх упаковки – економічність, тобто забезпечення необхідних споживчих властивостей при мінімально можливій ціні.

В ланцюзі виробництва полімерної упаковки: матеріал-технологія-обладнання, властивості першого визначають найважливішу роль, так як в її собівартості ціна сировини досягає 80 %.

Необхідність рішення цих проблем змушує виробників шукати альтернативні напрямки розвитку бізнесу.

Одним з таких перспективних напрямків як зниження вартості сировини, являється застосування композиційних полімерних матеріалів, тому числі поліолефінів, наповнених екологічно чистими, досить дешевими неорганічними наповнювачами, замість традиційних «чистих» полімерів.

Одним з найбільш поширених таких продуктів являється крейда в різних формах. Крейда у вигляді тонкодисперсних і середньодисперсних фракцій широко застосовується для наповнення поліолефінів. В кількості до 80 % його вводять, наприклад, в ПП, ПЕ, які використовуються для виробництва пластмасових меблів і плівок. Недолік крейди – гідрофільність і наявність кристалізаційної води [1].

Головна роль карбонатних наповнювачів – зниження собівартості продукції. Наповнювачі на основі природної крейди знайшли широке застосування на українських виробництвах за рахунок широкого поширення крейдових кар'єрів в Україні і в ближньому зарубіжжі (йдеться про Білгородські кар'єри в Російській федерації), і зручності постачань наповнювачів з Туреччини, а, відповідно, і відносної дешевизни сировини [2].

Застосування наповнених композицій приводить до зміни технологічних і експлуатаційних властивостей виробів, і тому потребує проведення досліджень, які дозволять проводити науково-основані зміни технології виробництва і експлуатації виробів, що і являється надзвичайно актуальними.

Для дослідження були виготовлені зразки плівки з ПЕВТ та ПЕНТ з різною концентрацією наповнення крейдовою добавкою, за допомогою лінії для виробництва рукавної плівки.

Вимірювання механічних властивостей проводилось відповідно до ГОСТ на машині РИП-10 для одноосового розтягування полімерних плівок [3].

На рисунках 1 та 2 показано залежності поздовжнього і поперечного відносного видовження при розриві плівок на основі ПЕВТ та ПЕНТ від концентрації крейдової добавки (вміст крейди турецького виробництва Omyacarb® 1T-KA ~80% маси).

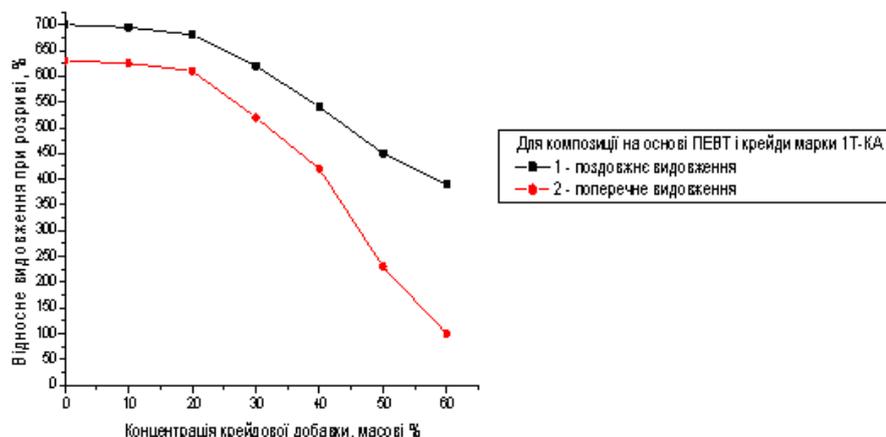


Рис. 1. Залежність відносного видовження при розриві в поздовжньому та поперечному напрямках від концентрації крейдової добавки для плівок на основі ПЕВТ та Omyacarb® 1T-KA

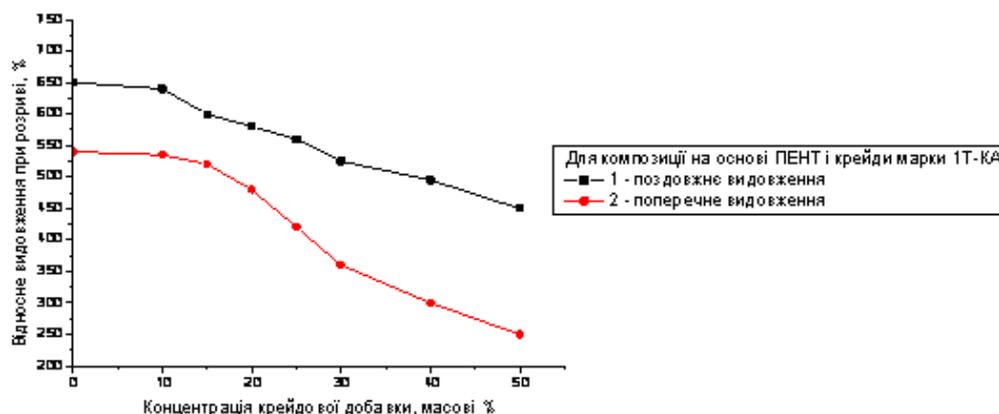


Рис. 2. Залежність відносного видовження при розриві в поздовжньому та поперечному напрямках від концентрації крейдової добавки для плівок на основі ПЕНТ та Omyacarb® 1Т-КА

З рисунку 1 та 2 можемо бачити, що введення крейдових добавок в ПЕВТ та ПЕНТ до 10-15 % не суттєво змінює значення відносного видовження при розриві в поздовжньому та поперечному напрямках.

На рисунках 3 та 4 показано залежності міцності при розриві в поздовжньому та поперечному напрямках плівок на основі ПЕВТ та ПЕНТ від концентрації крейдової добавки.

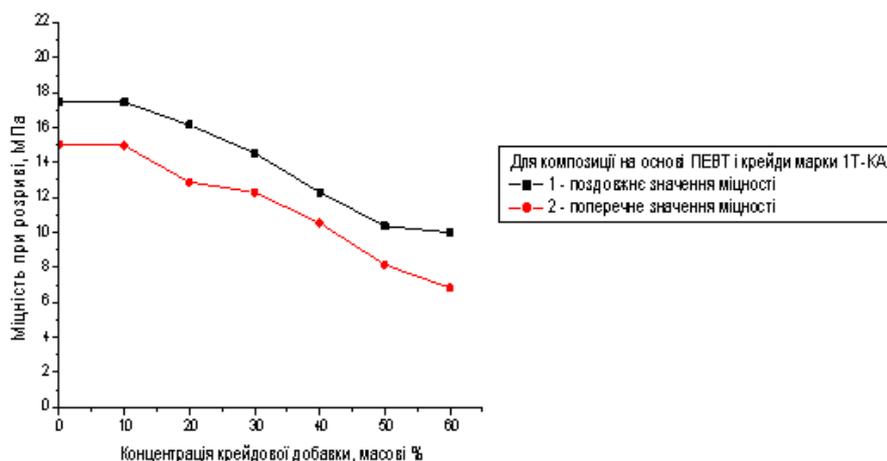


Рис. 3. Залежність міцності при розриві в поздовжньому та поперечному напрямках від концентрації крейдової добавки для плівок на основі ПЕВТ та Omyacarb® 1Т-КА

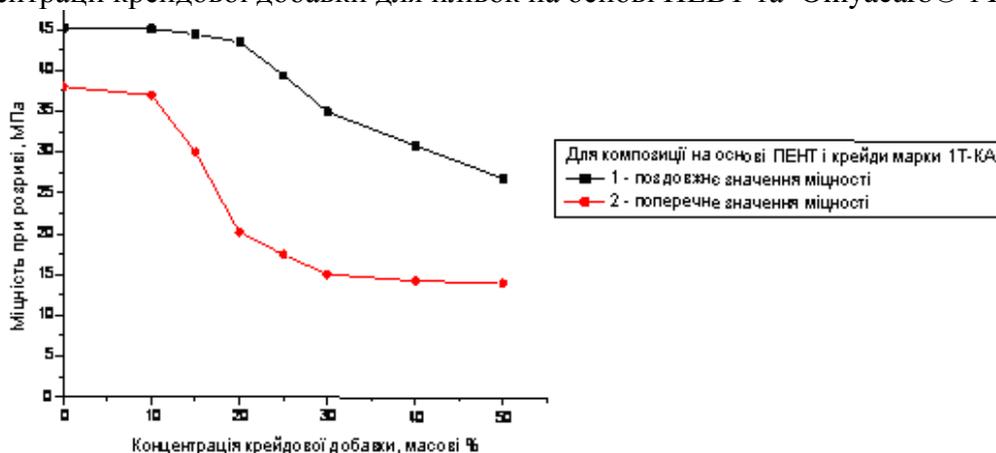


Рис. 4. Залежність міцності при розриві в поздовжньому та поперечному напрямках від концентрації крейдової добавки для плівок на основі ПЕНТ та Omyacarb® 1Т-КА

З рисунку 3 та 4 можемо бачити, що введення крейдових добавок в ПЕВТ та ПЕНТ до 10 % не суттєво змінює значення міцності при розриві в поздовжньому та поперечному напрямках.

Література:

1. Бабич Р. Наполнители для полимеров // Полимеры-деньги, 3/17/июнь, 2006. - 50-52с.
2. Химические добавки к полимерам (справочник). – 2-е изд., перераб. - М.: Химия, 1981. – 264 с.
3. ГОСТ 14236-81 Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. – М.: Издательство стандартов, 1982.

УДК 678.02:678.5.059

E. NICOL<sup>1</sup>, maître de conference, L. BENYAHIA<sup>1</sup>, prof., T. NICOLAI<sup>1</sup>, prof.,  
F. PUAUD<sup>1</sup>, PhD., A. ZAITSEV<sup>2</sup>, L. MELNIK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>University of Maine, Le Mans, France

<sup>2</sup>The National technical university of Ukraine the „Kievan polytechnic institute”, Kyiv

### SYNTHESIS, AUTO-ASSEMBLING AND PHOTO CROSS-LINKING OF THE AMPHIPHILE DIBLOCK COPOLYMERS

In this paper the process of the single electron transfer living radical polymerization is described, leading to the well-defined block-copolymers capable to jamming in the concentrated solutions. Obtained samples are studied by the techniques of static light scattering, spectrofluorimetry and their rheological properties are investigated.

*Keywords:* block-copolymers, jamming, micelles, rheological properties

It's well known that the amphiphile block-copolymers undergo a self-assembling in the solutions with concentration beyond critical micellar concentration (CMC). Then, when the concentration of the micelles becomes high (typically 150-200 g/L) these solutions are capable to jamming – they form a gel because of the interpenetration of the “arms” of micelles. This gel has a body-centered crystalline lattice but if we try to get this lattice with the star-polymers, we couldn't because of the absence of the dynamic exchange between the micelles and its absence in the stars. This work shows a possibility to get such lattice with star-polymer, which are a product of reticulation of the cores of micelles.

The polymer was obtained from a commercial poly(ethylene oxide) of Mn=5000 g/mol by a single electron transfer living radical polymerization (SET-LRP) with hydroxyethyl acrylate. A kinetic plot of this polymerization is presented below.

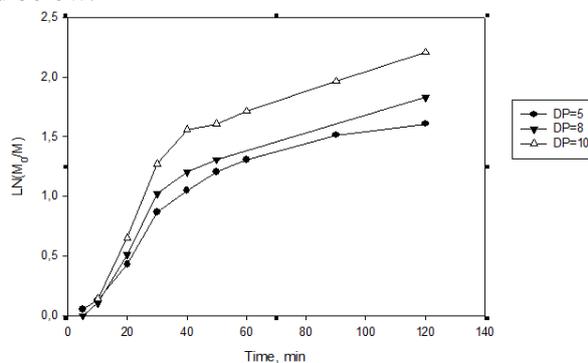


Figure 1. Kinetical plots of the synthesis of the block-copolymer.

Then, this copolymer was functionalized by methacryloyl chloride to bring a hydrophobic character to the HEA block and an unsaturated group. A jamming of the solutions of these polymers has occurred at the concentration about 150 g/L.

To determine a critical micellar concentration a technique of spectrofluorimetry was used. The determination is shown below.

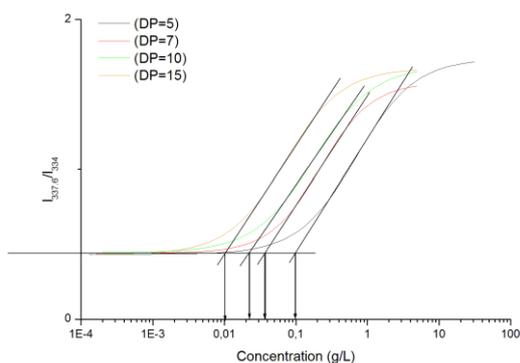


Figure 2. Determination of the critical micellar concentration by the spectrofluorimetry technique

From the plot the one can notice that the CMC decreases by the factor 10 with the increasing of hydrophobic units by factor 3. Using these data we know that for the determination of the aggregation number by static light scattering we can descend down to 0,1 g/mol.

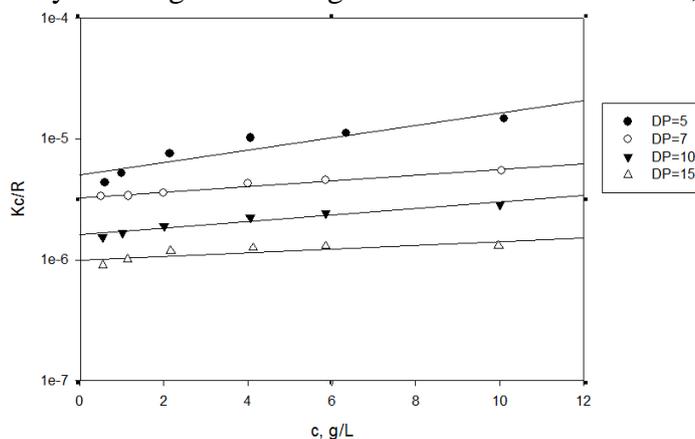


Figure 3. Determination of the aggregation number by the light scattering technique.

The aggregation number extrapolated to zero concentration was determined. We can see it's linear growth with the degree of polymerization (see a plot below):

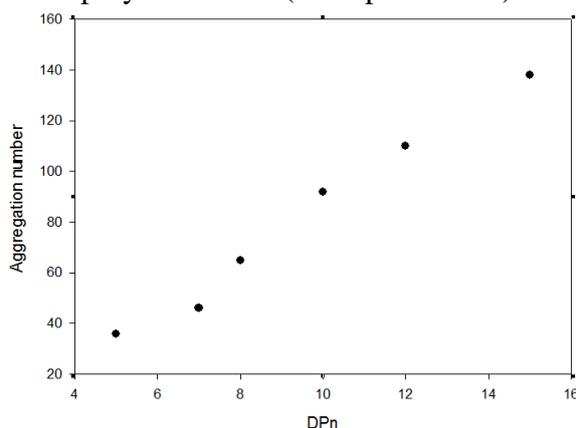


Figure 4. Dependence of the aggregation number on the degree of polymerization of the hydrophobic block.

There is a signature in a rheological behavior of the jamming and cristallization – it's a fall in the storage modulus  $G'$ . The rheological tests have shown the difference between micelles and stars – we can see from the plot below that for the micelles  $G'$  fall instanly while for the stars it's more smooth.

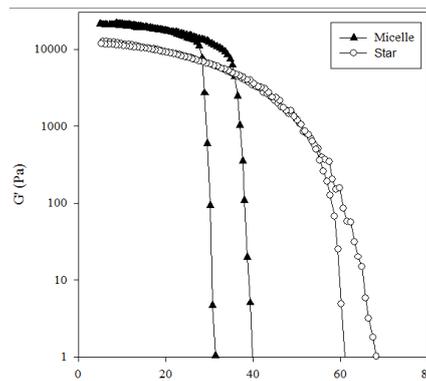


Figure 5. Rheological behaviour of the micelles and star-polymers.

It means that the cristallization of micelles is easier than those of stars because of presence of the dynamic exchange of unimers between the micelles.

Also we can demonstrate a formation of the base-centered cubic lattice by X-rays diffraction:

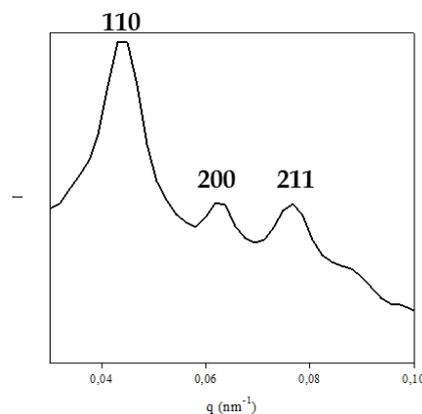


Figure 6. Evidence of the crystallization investigated by the Small Angle X-Ray Scattering.

So we have demonstrated for the first time that the crystallization can occur with the star-polymers obtained from the micelles. This phenomenon is supposed to be due to the capability of adaptation of the aggregation number by the micelles that leads to the favorable conditions for crystallization.

УДК 678.7:551.763

А.С. МЕРКУЛОВА, Т.С. БОЖЕНКО, С. Д. ПЕТРЕНКО, к.х.н.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут», Україна, м. Київ

### ВПЛИВ КРЕЙДОВИХ ДОБАВОК НА ДЕФОРМАЦІЮ ТА МОДУЛЬ ПРУЖНОСТІ ПОЛІЕТИЛЕНОВИХ ПЛІВОК

У роботі представлено результати дослідження впливу вмісту крейдового наповнювача на модуль пружності поліетиленових плівок високого тиску при розтягу.

*Ключові слова:* поліетилен, крейда, карбонатні наповнювачі, деформація, модуль пружності, зсідання.

У числі численних вимог до поліетиленових плівок важливе значення мають перевірка фактичних показників механічних, фізичних та інших властивостей матеріалів. Фізико-механічні властивості матеріалу повинні забезпечити його зручну, якісну і продуктивну обробку на обладнанні та якісну експлуатацію.

Релаксаційні явища в полімерах - це зміна стану полімерних тіл в часі, обумовлене встановленням в них термодинамічної рівноваги Релаксаційний перехід відбувається

внаслідок теплового руху структурних елементів макромолекул, і його швидкість істотно залежить від температури і гнучкості ланцюга. Явище механічної релаксації в полімерах вперше описано Вебером ще в 1835 році при дослідженні повзучості шовкових ниток. Подальший розвиток уявлень про це явище привела до створення різних моделей, що описують процес механічної релаксації.

Властивості аморфних полімерних матеріалів визначаються природою ланок в молекулярному ланцюгу, їх розмірами, формою, просторовою конфігурацією. Ланцюг поліетилену звичайно закручується і згортається у випадкових напрямках подібно волокнам в джгуті. Макромолекула може легко деформуватися, виявляючи гнучкість. Ланцюг поліетилену міцний, тому що відношення поверхні до довжини ланцюга досить велике.

Реологічна модель в'язко-пружного полімерного матеріалу відрізняється наявністю як послідовно, так і паралельно з'єднаних пружних і в'язких ланок. Особливість поведінки такого полімеру полягає в тому, що, починаючи з певного рівня напруги, званого межею вимушеної еластичності, подальше навіть незначне збільшення навантаження викликає непропорційне зростання деформації. Це явище називається повзучістю матеріалу. Подальшим розвитком і появою повзучості є релаксація напружень - мимовільна зміна напружень у часі при незмінній деформації.

На діаграмі розтягування полімеру є відрізок прямої пропорційності напруг і деформацій. Але при цьому через прояви в'язко-пружних реологічних особливостей модуль пружності полімеру, який є дуже важливим показником, тому що є фізичною константою матеріалу, що характеризує його жорсткість і здатність до витяжки, має розмірність напруги, не є постійною величиною, а залежить від часу і температури і може змінюватися в дуже широких межах.

Унікальність макромолекулярної будови полімерної речовини призводить до співіснування в них пружних і в'язких властивостей. Загальна деформація таких речовин під дією напруги зсуву дорівнює сумі його пружної деформації і в'язкої течії. Так процес відносної деформації абсолютно пружного тіла може бути описаний законом Гука і зображатися кривою.

Під час випробувань було здійснено зсідання плівки залежно від кількості наповнення її крейдовою добавкою і за результатами цього дослідження побудовано графік, який зображено на рисунку 1.

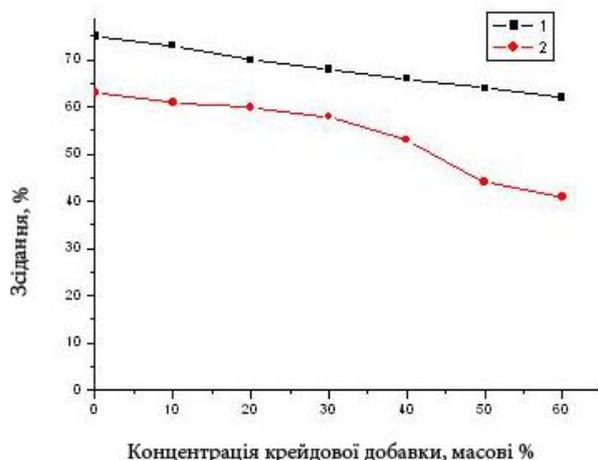


Рис. 1. Залежність зсідання від концентрації крейдової добавки:  
1 – поздовжнє значення зсідання; 2 – поперечне значення зсідання

У ході випробувань була досліджена поведінка кривої розтягу поліетиленових плівок, в залежності від наповнення поліетилену крейдовою добавкою. Були отримані 2 криві процесу розтягу плівки, одна з яких – чистий поліетилен, а друга – з додаванням 10% крейдової добавки (рис. 2).



Рис. 2. Діаграма розтягу поліетиленових плівок

З рисунку ми бачимо, що відрізок прямої пропорційності напруг і деформацій однієї кривої відрізняється від іншої. Крива, яка характеризує наповнений поліетилен більш крута. Це можна побачити провівши дотичні до цих пропорційних ділянок. Так як модуль пружності геометрично визначається, як тангенс кута нахилу прямолінійної ділянки діаграми деформацій, для наповненого поліетилену модуль пружності буде більшим. Тобто опір матеріалу розтягуванню при пружній деформації буде більше і у експлуатації такі плівки поведуть себе краще.

Саме ця прямолінійна ділянка пропорційності напруг і деформацій характеризує зворотні деформації і релаксаційні процеси. Після її проходження деформації стають незворотними.

Література:

1. Реология. Концепции, методы, приложения: / А. Я. Малкин, А. И. Исаев - Москва, Профессия, 2007.- 560 с;
2. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. - М., 1977. 440 с.
3. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. - М.:Химия, 1968, 545 с.

УДК 678.7:551.763

А.С. МЕРКУЛОВА, Т. С. БОЖЕНКО, С. Д. ПЕТРЕНКО, к.х.н.

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

### МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНУ ВИСОКОГО ТИСКУ, НАПОВНЕНОГО КРЕЙДОЮ

У роботі представлено результати дослідження впливу відсоткового вмісту крейдового наповнювача на механічні властивості плівок на основі поліетилену високого тиску.

*Ключові слова:* поліетилен, крейда, карбонатні наповнювачі, механічні властивості, міцність при розриві, відносне видовження при розриві.

В даний час існує більше 200 видів наповнювачів для полімерів. І це число з кожним роком зростає, це пов'язано з розширенням областей застосування полімерних матеріалів. Одним з таких наповнювачів є крейда. Крейда – світлий наповнювач. Полімерні композиції, в склад яких входить крейда, забарвлюються в будь-який колір. Крейда являється не токсичним, не підсилюючим наповнювачем, підвищує температуру

силування поліетилену, кислотостійкість покриттів. Використання крейди в полімерних композиційних матеріалах знижує димовиділення.

Крейда у вигляді тонко- і середньодисперсних фракцій широко застосовується для наповнення поліетиленів. У виробництві пластмас використання тонкодисперсної крейди покращує окремі властивості, наприклад підвищує твердість, теплостійкість, кислотостійкість, знижує хрупкість, збільшує довговічність. Роль мінеральних наповнювачів в полімерній композиції полягає не тільки в забезпеченні механічного і специфічного зв'язків з полімерною матрицею, але і в створенні найбільш сприятливих умов для переробки.

Одним із шляхів зниження виробничих витрат для виробників являється застосування наповнених полімерних композицій – суперконцентратів (високонатованих поліолефінів до 87% маси). При цьому виділяються наступні технологічні і експлуатаційні переваги готової продукції:

- підвищення однорідності кристалічної структури полімеру і стабільності рукава плівки при її виготовленні з ПЕ;
- покращення зварювання плівок і розкривання пакетів з ПЕ;
- гарна здатність до нанесення друку;
- зменшення усадки і підвищення стабільності розмірів виробів при виготовленні їх литтям під тиском;
- покращення антифібриляційних властивостей при виробництві орієнтованих ниток з ПП;
- підвищена теплопередача і зменшений цикл виготовлення виробів литтям під тиском;
- мінімальні забруднення навколишнього середовища при розкладі відходів виробів, їх біодеградація;
- зменшення собівартості виробів.

При використанні певної масової кількості крейдових концентратів - відносно видовження при розриві в плівках може збільшуватись. При застосуванні суперконцентратів - плівка легше зварюється і міцність шва вище, через те що у крейди хороша теплопровідність. Стабільність рукава при рукавній екструзії вище, рукав рівномірніше охолоджується. Продуктивність обладнання збільшується. А якщо концентрат вироблений на основі тонкодисперсної крейди, то прозорість плівки майже не знижується.

На рисунках 1 та 2 показано залежності міцності при розриві плівок та їх відносного видовження при розриві на основі поліетилену високого тиску та крейдового суперконцентрату з концентрацією крейди 80% від маси.

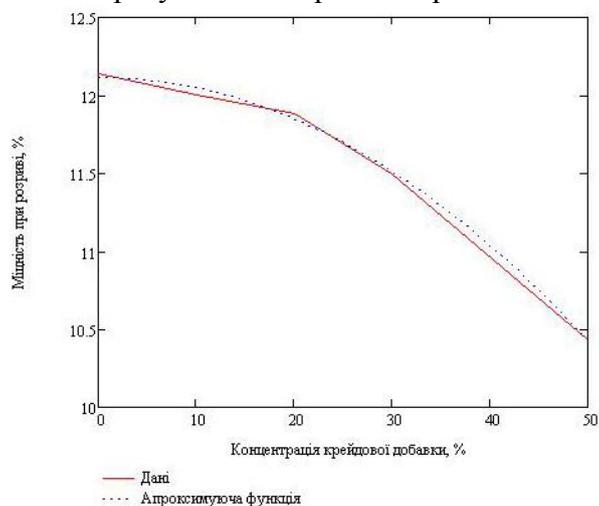


Рис. 1. Залежність міцності при розриві від вмісту крейдової добавки

Наведені дані свідчать про те, що введення крейдової добавки в полімерну матрицю призводить до порушення монолітності полімерного матеріалу та знижує міцність. Міцність всіх зразків, що модифіковані наповнювачем, нижча ніж у чистого поліетилену. І чим більший відсоток наповнення, тим менша міцність.

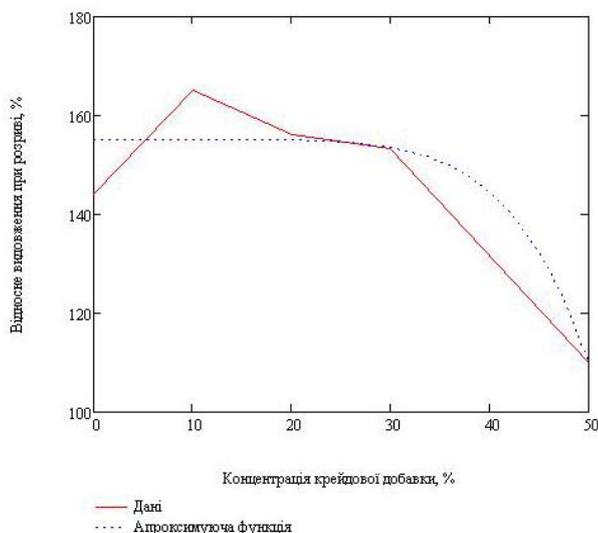


Рис. 2. Залежність відносного видовження при розриві від вмісту крейдової добавки

При наповненні поліетилену до 40 % крейдовою добавкою спостерігається збільшення відносного видовження, пік якого припадає на 10 %. З подальшим наповненням відносне видовження зменшується.

Література:

1. Крыжановский В. К. и др. Технические свойства полимерных материалов. – К.: Профессия, 2005, 280 с.
2. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
3. Химические добавки к полимерам (справочник). – 2-е изд., перераб. М.: Химия, 1981. – 264 с.

УДК 522.648

Р.В. МІЛОЦЬКИЙ, О.А. КРАМАРЕНКО,  
О.В. МИРОНЮК к.т.н., В.А. СВДЕРСЬКИЙ д.т.н.

Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”, м. Київ

### РЕОЛОГИЯ РОЗЧИНІВ ГІДРОКСИЕТИЛЦЕЛЮЛОЗИ

В роботі досліджується в загальному вигляді реологічна поведінка розчинів широкоживаного загусника гідроксиетилцелюлози в залежності від концентрації, рівня рН та композиційних водних дисперсій з додаванням промислового латексу.

Загусники в складі воднодисперсійних лакофарбових матеріалів широко використовуються для надання цим напівпродуктам необхідних технологічних параметрів. Найбільш широко використовуваними в цій якості сполуками на даний час є складні ефіри целюлози, зокрема гідроксиетилцелюлоза (ГЕЦ). Остання дозволяє з високим ступенем точності регулювати реологічні властивості лакофарбових продуктів, в

той же час, питання взаємодії цього загусника з іншими компонентами композиції є носить важкопрогнозований характер і, як правило, визначається експериментально.

Метою даної роботи є встановлення загальних особливостей регулювання реологічних характеристик водних розчинів гідроксиетилцелюлози та композиційних систем розчин ГЕЦ/дисперсія полімера.

В якості об'єктів дослідження обраний полімер типу ГЕЦ з молекулярною масою 40 000 та синтетичний латекс бутадієн-стирольного типу. Дослідження виконувалися з використанням реометру Rheotest II.

Встановлено, що структурно-реологічні властивості розчинів ГЕЦ змінюються не прямо пропорційно по відношенню до концентрації (табл.), значення меж текучості досягають умовного максимуму при вмісті цього полімеру на рівні 0,75-0,8 мас. % при збереженні рівномірності розчину.

Таблиця. Залежність реологічних характеристик розчинів ГЕЦ від концентрації

Концентрація ГЕЦ, мас. %	<b>0,32</b>	<b>0,75</b>	<b>1,00</b>
Статична межа текучості $P_{к1}$ , Па	0,05	0,21	0,55
Статична в'язкість $\eta_0$ , мПа·с	7,80	27,11	76,60
Динамічна межа текучості $P_{к2}$ , Па	0,44	2,59	2,98
Динамічна в'язкість $\eta^x$ , мПа·с	0,80	2,20	10,00

Встановлено, що розчини ГЕЦ виявляють рН-селективну поведінку. Взаємодія ГЕЦ з водою з утворенням структурованого розчину відбувається за рівня рН вище 6,5, збільшення міцності структури відбувається до рН=9,0, після чого ця міцність зменшується. Даний факт добре ілюструється рядом значень динамічної межі текучості: 1,80; 2,59; 2,80; 2,32; 1,95 для рН 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0 відповідно.

При введенні в розчин ГЕЦ латексу (було замінено 25 % рідкої фази при збереженні концентрації загусника 0,75 мас. %) спостерігається підвищення  $P_{к1}$  до 0,53 Па;  $\eta_0$  до 98,77 мПа·с,  $P_{к2}$  до 3,05 Па;  $\eta^x$  до 10,67 мПа·с. Це свідчить про суттєве зміцнення структури в статичному стані, що є сприятливим ефектом з технологічної точки зору: збільшується стійкість нанесеного шару до зтікання з вертикальних поверхонь, підвищується ефект седиментаційної стабілізації систем по відношенню до диспергованих в ньому пігментів та наповнювачів.

Таким чином, розглянуто вплив основних факторів, які визначають реологічні характеристики розчинів загусника в складі лакофарбових систем, та визначено межі їх оптимальності.

УДК 522.648

О.А. КРАМАРЕНКО, Р.В. МІЛОЦЬКИЙ,  
О.В. МИРОНЮК к.т.н., В.А. СВІДЕРСЬКИЙ д.т.н.

Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”, м. Київ

### РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАГУСНИКІВ В ПРИСУТНОСТІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

В роботі досліджується реологічна поведінка гідроксиетилцелюлозного та ксантанового загусників в залежності від присутності ПАР у водних розчинах. Показано, що зміна реологічних властивостей розчинів носить в цьому випадку немонотонний характер.

Загусники в складі лакофарбових систем на водній основі виконують функцію регулювання реологічних властивостей систем. За рахунок комплексності останніх, ефект від введення загусника є кількісно важкопрогнозованим. Таким чином, практичну цінність

має встановлення характеру впливу окремих типових компонентів подібних систем на реологічні властивості водних розчинів загусників.

Метою даної роботи є встановлення впливу поверхнево-активних речовин на реологічні характеристики промислових загусників лакофарбових матеріалів.

Об'єктами дослідження обрано гідроксиетилцеллюлозу (ГЕЦ) та ксантанову камідь (КК). Дослідження проводилися з використанням реометра Rheotest II. Враховуючи рН-селективність загусників, дослідження проводилися при значенні рН розчинів = 7,0. В якості поверхнево-активної речовини використано поліакрилат натрію. Концентрація розчинів загусників – 3 мас. %.

Встановлено, що гідроксиетилцеллюлозний загусник виявляє немонотонну зміну реологічних властивостей в залежності від вмісту ПАР в системі (рис.). У випадку ксантанового загусника ця зміна монотонна. Вцілому, міцність структури розчину загусників збільшується при введенні ПАР.

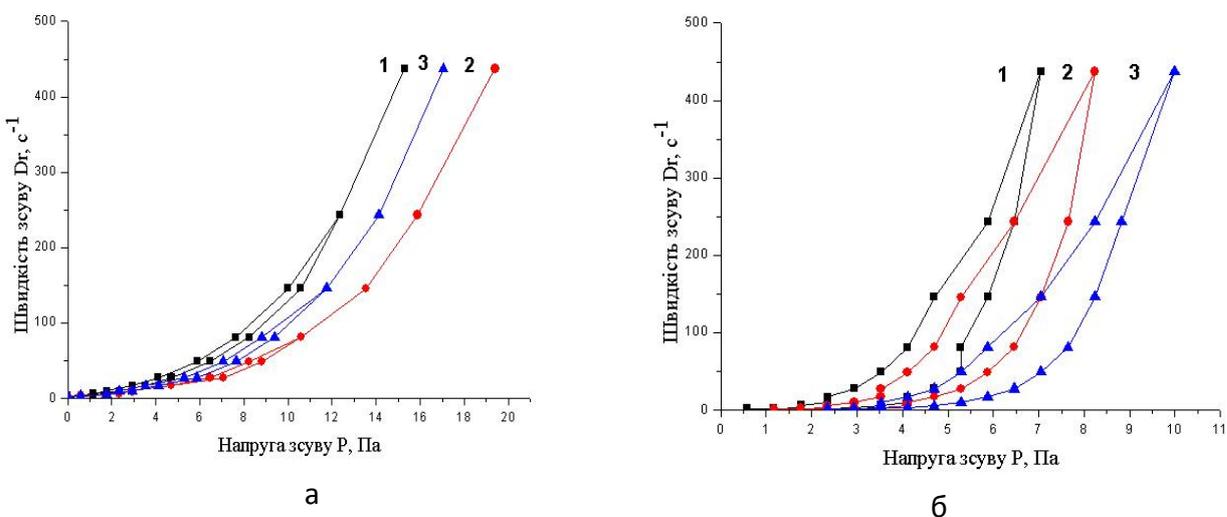


Рис. Реологічні криві розчинів загусників: а – ГЕЦ; б – КК;  
1 – без ПАР; 2 – 0,2 % ПАР; 3 - 1,0 % ПАР

При цьому, ступінь тиксотропності розчинів на основі ксантанового загусника змінюється також немонотонно: максимального значення вона досягає за концентрації ПАР 0,2 %.

Таким чином, введення ПАР призводить до підвищення міцності структури водних розчинів загусників. Оптимальна концентрація вільного ПАР в системі знаходиться в межах 0,4-0,6 мас. %.

УДК 678.027.3

А. О. КЛЄЩОВА, О.М. ШНИРУК, В.В. БАСАЛКЕВИЧ

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

### КУТОВА КІЛЬЦЕВА ГОЛОВКА ТА ЕКСТРУЗІЯ І СПІНЮВАННЯ ПЛІВКИ

Досліджено вплив течії розплаву поліетилену високого тиску в зоні кутової кільцевої головки, концентрації спінювача на процес хімічного спінювання, його ступінь.

*Ключові слова:* спінювання, плівка, поліетилен високого тиску, азодикарбонамід, екструзія, кутова кільцева головка, круглограми.

Пінопласти набувають все більше ринкове значення в якості теплоізоляційного, віброзахисного, пакувального, парникового матеріалів, особливо актуальні в цих

напрямок спінені плівки. Спінювання дає також змогу наблизитись до прискореної утилізації плівок у зв'язку з їх розвинутою внутрішньою поверхнею. Діючі технології одержання звичайних екструзійних рукавних плівок являються реальною основою їх хімічного спінювання.

Хімічне спінювання характеризується використанням речовин, які в процесі теплової обробки розкладаються з вилученням газів (рис. 1). Для одержання піни рівномірної структури необхідно суворо додержуватися 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, що і стало метою наших досліджень.

Дослідження здійснювалися при спінюванні поліетилену високого тиску (ПЕВТ) марки 15813-020 (ГОСТ 16337-77) азодикарбонамідом (АДКА) марки 204680-8 з розміром часток 3,5 мм, на екструдері черв'ячно-дисковому (ЕЧД) при одержанні рукавної плівки. Оптимальна температура, при котрій розкладається АДКА, лежить в межах 205°C...215°C.

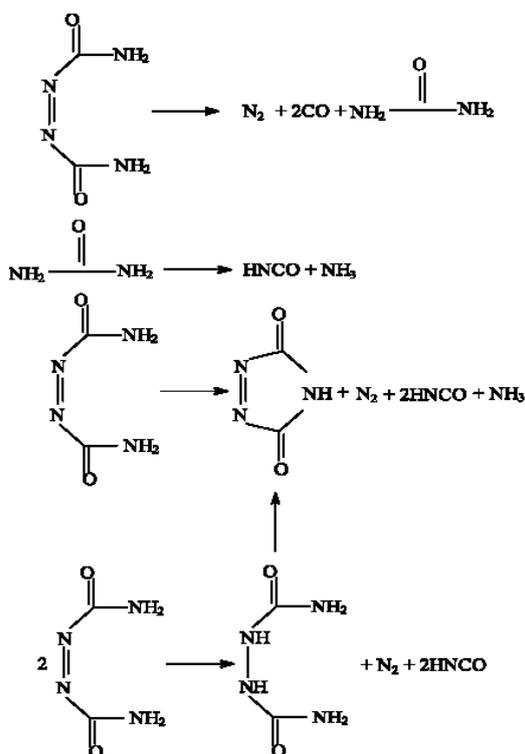


Рис. 1. Реакція розкладання азодикарбонаміду

Основний газ, що виділяється при спінюванні – азот. Матеріал не розкладається повністю до газоподібних продуктів. При розкладанні утворюється 35% газу, 40% твердого залишку і 25% сублимату. 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.

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.

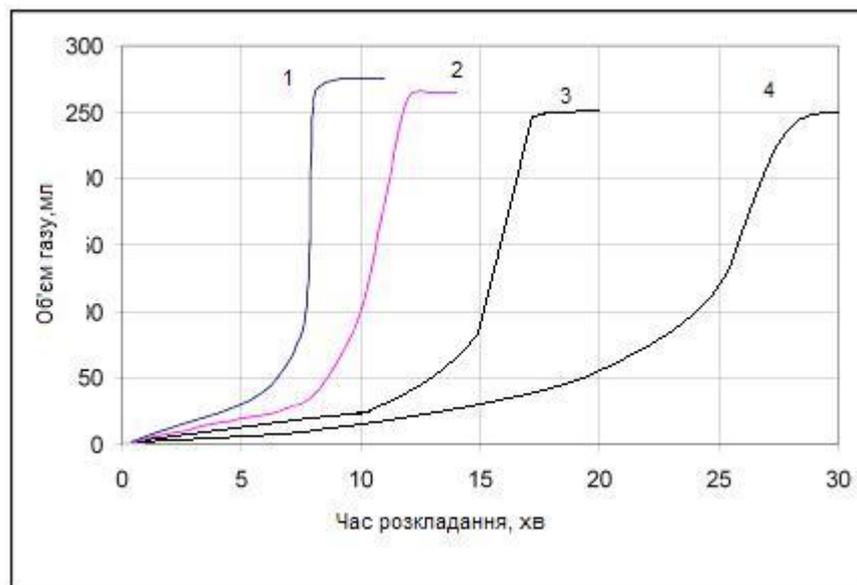


Рис. 2. Залежність виходу газу від температури і часу на прикладі порошку АДКА з розміром часток 3,5 мкм : 1- 230 С, 2- 220 С, 3 – 210 С, 4-200С

Розплав суміші ПЕВТ і АДКА готується на ЕЧД і під тиском подається в формуючу головку, схема котрої приведена на рис. 3. 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 регульовальними 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. Інший недолік – 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.

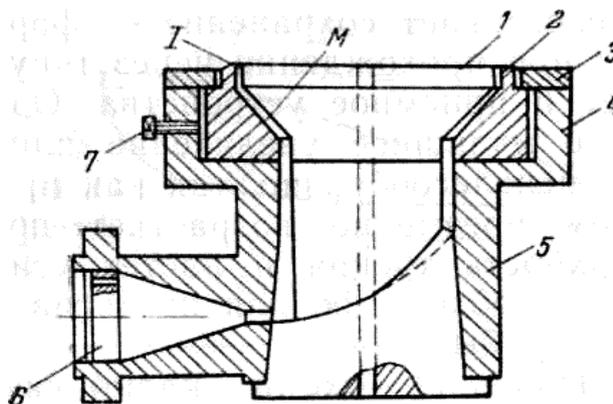


Рис. 3. Схема кутової головки з боковим введенням розплаву: 1 – дорн; 2 – матриця; 3 – кільце; 4 – корпус; 5 – дорноутримувач; 6 – решітка; 7 – регульовальні гвинти; Т – формуючий зазор; М – дифузорний канал

Розглянемо результати досліджень. Температура по зонах ЕЧД, °С: завантаження – 135; плавлення і стискування – 180; гомогенізації – 222; головка – 225. Частота обертання черв'яка/диска, хв.<sup>-1</sup> – 36. Діаметр формуючого зазору, мкм – ....., його величина, мкм – .... Висота лінії кристалізації, мм – 340.

Ступінь спінення полімеру можна варіювати змінюючи концентрацію АДКА. Були досліджені концентрації 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 2,0%% (таблиця).

Маючи при виконанні експериментальних робіт кільцеві циліндричні в перерізі формуючий канал, плівковий рукав, знаючі особливості течії розплаву в кутових головках з боковим введенням розплаву, ми використовуємо метод аналізу з застосуванням круглограм.

Таблиця. Результати дослідів

Концентрація АДКА, %%	0	0,3	0,5	0,7	1,0	2,0
Середня товщина плівки, мкм	83	271	150	173	208	450
Тривалість перебування матеріалу в ЕЧД, хв	2,5	2,0	3,0	4,5	4,0	4,0
Швидкість прийому рукава, см/хв	201	202	191	197	201	326
Ступінь спінення за зміною товщини	0	2,25	0,79	1,08	1,50	4,39
Ступінь спінення за об'ємом	0	-	0,48	0,77	1,32	-

Вид круглограм (рис. 4) відповідає розподілу розплаву на виході з формуючого зазору. Сектор 1 і 7 на круглограмах утворюють вісь, вздовж якої розміщений ЕЧД. Результати наведені для чистого ПЕВТ та для композицій з 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 та 2% АДКА.

На круглограмах спостерігається пик в секторі 2, що обумовлено розташованою в ньому зоною "застою", в котрій в більшій мірі, чим за периметром встигав спрацювати порофор, за рахунок того, що шлях у неї самий довгий, а тому товщина плівки в цієї зоні формувалась найбільша.

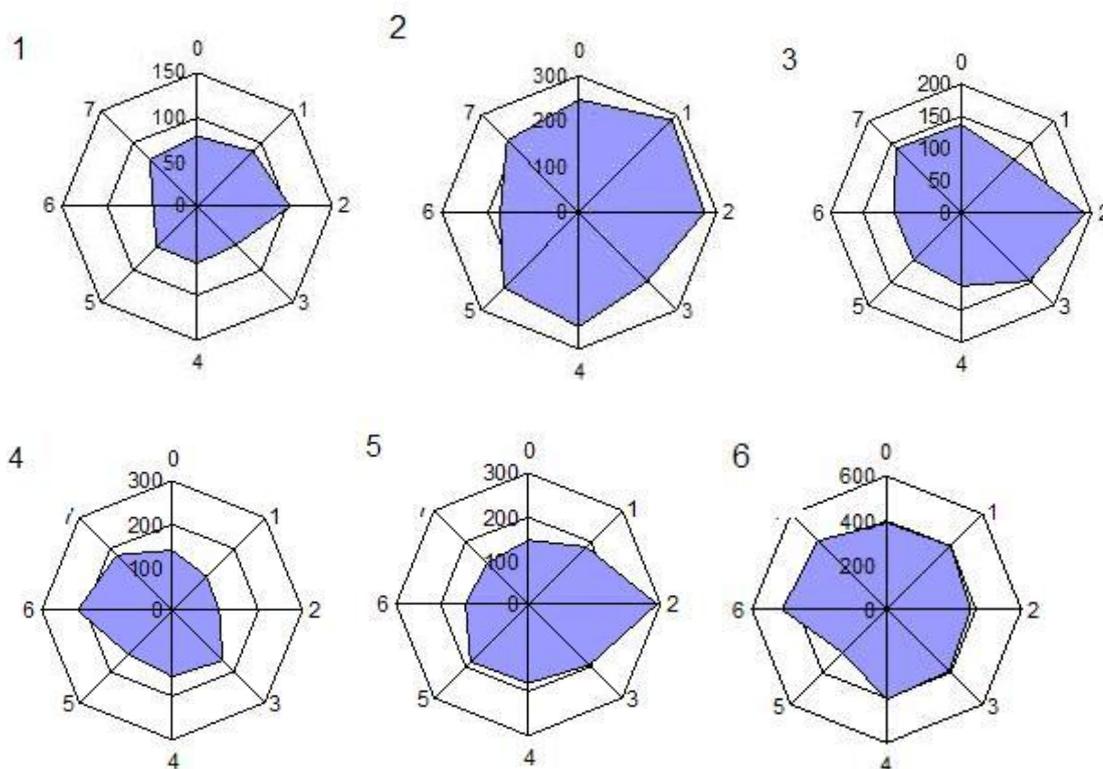


Рис. 4. Круглограми товщин плівок з різною концентрацією АДКА, %%: 1 – 0; 2 – 0,3; 3 – 0,5; 4 – 0,7; 5 – 1,0; 6 – 2,0

Розглянемо залежність ступеню спінення відсоткового вмісту порофору.

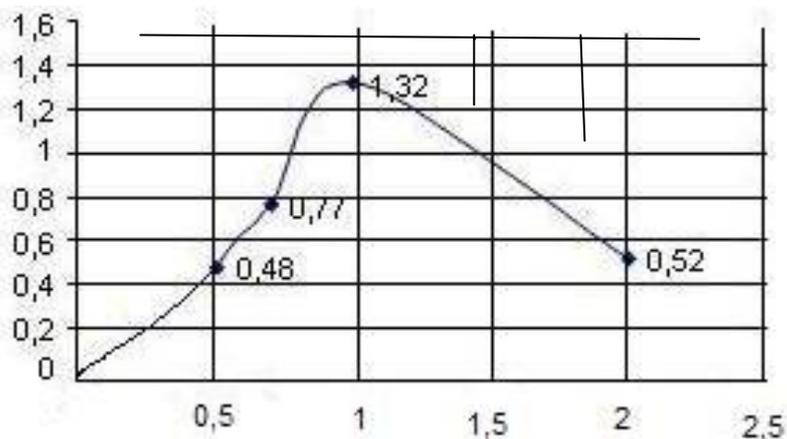


Рис. 5. Залежність ступеня спінювання плівки від концентрації АДКА

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.

У результаті виконаних досліджень проаналізована література з <http://plastichelper.ru/syre/vspenivатели/107?start=1>; визначеної марки поліетилену високого тиску, спінювача, обладнання для отримання плівки, конструкція кутової головки з боковим введенням розплаву; виконані експериментальні дослідження з отримання рукавної поліетиленової плівки з різними концентраціями порофору; визначили оптимальну концентрацію спінюючого агента, а також проаналізували поведінку розплаву при проходженні формуючої головки і ступінь спінювання в різних секторах циліндричного каналу і рукава.

З результатів досліджень витікає необхідність доробки конструкції головки для досягнення більш рівномірного спінювання по периметру рукава.

Література:

1. Компания Оптима. Химическое вспенивание термопластов [Электронный ресурс] компания Оптима Режим доступа: <http://plastichelper.ru/syre/vspenivатели/107?start=1>
2. Nortex. Вспенивающий агент ADC (Порофор) [Электронный ресурс] Nortex Режим доступа: [http://www.nortex-chem.ru/basic\\_chem/104](http://www.nortex-chem.ru/basic_chem/104)

УДК 678:544.431.12

В.В. БАСАЛКЕВИЧ, О.М. ШНИРУК, В.А. СВИДЕРСЬКИЙ, д.т.н., А.Д. ПЕСТУХОВ, д.т.н.  
Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", м. Київ

#### ВПЛИВ ДОДАТКІВ І УМОВ ПЕРЕРОБКИ НА ТЕРМОУСАДКУ ПЛІВОК З ПОЛІЕТИЛЕНУ ВИСОКОГО ТИСКУ

У роботі представлено результати дослідження впливу концентрації крейди і силанового додатку та умов переробки на термоусадкові властивості плівок групового пакування з поліетилену високого тиску.

*Ключові слова:* групове пакування, термоусадкова плівка, поліетилен високого тиску, ступінь та зусилля усадки, крейда, зшиваючий агент.

Однією з галузей господарства, що бурхливо розвивається останніми роками, є індустрія пакувальних матеріалів. Це пов'язано вперше з тим, що пакування стало

невід'ємною частиною сучасного життя і потребує постійного удосконалення з підвищенням вимог до якості зберігання продукції, котра упакується, зручності її транспортування і поліпшення товарного вигляду, екологічної безпечності у стані відходів, підвищення економічної ефективності застосування.

Значним попитом користуються термоусадкові плівки групового транспортного пакування важких упаковок на основі поліетилену високого тиску (ПЕВТ). Однак звичайні плівки на основі поліетилену, що використовуються, товстостінні, матеріалоемні. На їх зміну повинні приходити нові покоління ПЕВТ-композицій з удосконаленими покращеними властивостями, меншою вартістю.

Одним з таких матеріалів може бути наповнена крейдою композиція [1], яка в певних концентраціях позитивно впливає на фізико-механічні властивості виробів, але приводить до зміни невідомого характеру термоусадкових показників ПЕВТ. Зниження стягуючих зусиль при цьому можна компенсувати утворенням просторової структури плівки.

Відомо, що термоусадка плівок пов'язана зі здатністю окремих сегментів макромолекул полімерів орієнтуватися при течії розплавів або витягуванні полімерів при певних температурах у напрямку найбільших зсувних зусиль і залишатися в орієнтованому стані під час переходу полімеру з в'язкотекучого стану в твердий [2]. При повторному нагріванні таких плівок рухливість витягнутих сегментів макромолекул і деформованих надмолекулярних утворень збільшується настільки, що вони можуть утворювати термодинамічно більш стійкі конформації, зумовлюючи тим самим зменшення лінійних розмірів плівки. Оскільки термічна усадка плівки відбувається в часі, а швидкість її визначається температурою, то при протіканні даного процесу практично неможливо в один і той же момент забезпечити рівні ступені усадки в різних локальних ділянках плівки [3]. В умовах пакування ступінь усадки обмежується опором пакуемого об'єкта, тобто усадка відбувається не в вільному стані, і в зонах опору можливе часткове термостатування структури плівки.

Для визначення оптимальної кількості модифікуючих додатків та їх оптимального сумісного впливу на релаксаційні процеси в матеріалі були проведені експериментальні дослідження з визначенням показників усадки плівки, окремих фізико-механічних властивостей на різних стадіях її існування.

Дослідження проводились на лабораторній установці на базі черв'ячно-дискового екструдера (ЕЧД) при виготовленні рукавної плівки. Вибір дискового екструдера пов'язаний з тим, що він забезпечує кращу гомогенізацію суміші. Основні характеристики екструдера: діаметр черв'яка 45 мм, діаметр диска 120 мм, діаметр формуючої філь'єри 90 мм, конструкційна величина зазору 0,6 мм з можливістю корегування його по периметру, діаметр рукава до 190 мм. Для можливості отримання зразків плівки різної товщини на одному технологічному режимі роботи установки штучно корегувалась товщина плівки за рахунок зміни величини формуючого зазору по його периметру.

В якості вихідних компонентів використовувались ПЕВТ 15803-020; суперконцентрат КПП-0012 – суміш крейди (мармуру) з ЛПЕВТ UL814 (HYUNDAI Seetec, Корея) зі співвідношенням 80/20 відповідно; зшиваючий агент Пента-1002.

Спочатку визначався оптимальний вплив співвідношення концентрації вказаних ПЕВТ і крейди на продуктивність установки, величину усадки плівки. Дослідні зразки плівки отримували за двох режимів, які далі на графіках відображаються індексами 1 і 2. Режим 1 при температурах за зонами ЕЧД, °С: I – 135; II – 160; диск – 175; головка – 185; частоті обертання черв'яка/диска – 0,5 с<sup>-1</sup>; швидкості відводу рукава 1,4 м/хв.; ширині рукава у складеному вигляді 380 мм. На рисунках 1, 2 представлені залежності продуктивності установки G та маси погонного метра плівки m від ступеню наповнення крейдою композиції. Маємо майже рівномірне збільшення масової продуктивності, причому судячи з величини достовірності апроксимації R<sup>2</sup>, режим 2 (температура за зонами ЕЧД, °С: I – 135; II – 165; диск – 190; головка – 188; частота обертання

черв'яка/диска  $0,5 \text{ с}^{-1}$ ; швидкість відводу рукава  $2,1 \text{ м/хв.}$ ; ширина рукава у складеному вигляді  $400\text{...}420 \text{ мм.}$ ) забезпечує більш стабільну роботу екструдера: зменшення пульсацій, покращення гомогенізації розплаву та його рівномірності виходу з формуючої головки, що відобразалося на покращенні зовнішнього вигляду плівки. Аналогічний висновок і за даними рисунку 2, де режим перший – m1, другий – m2.

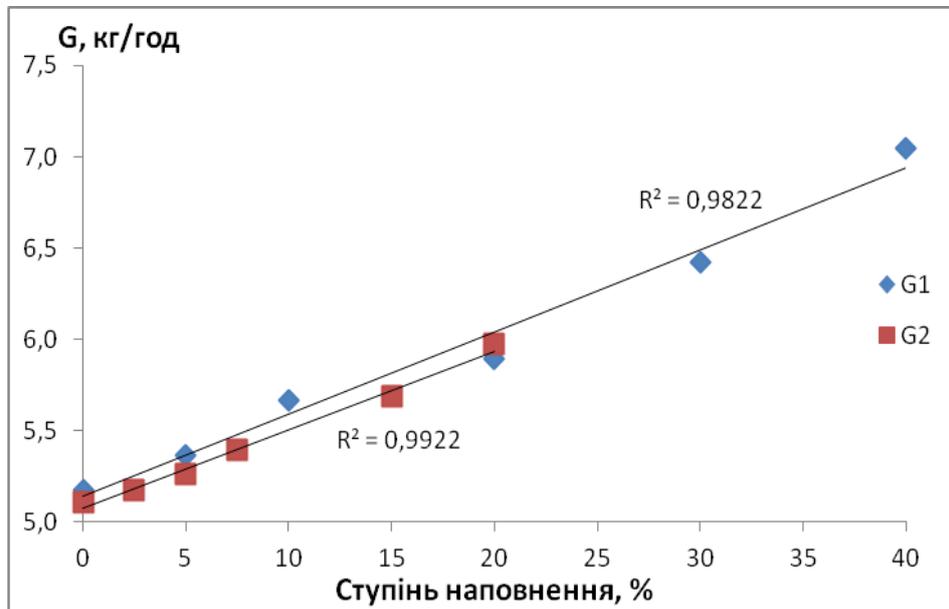


Рис. 1. Продуктивність (G) ЕЧД в залежності від міри наповнення композиції

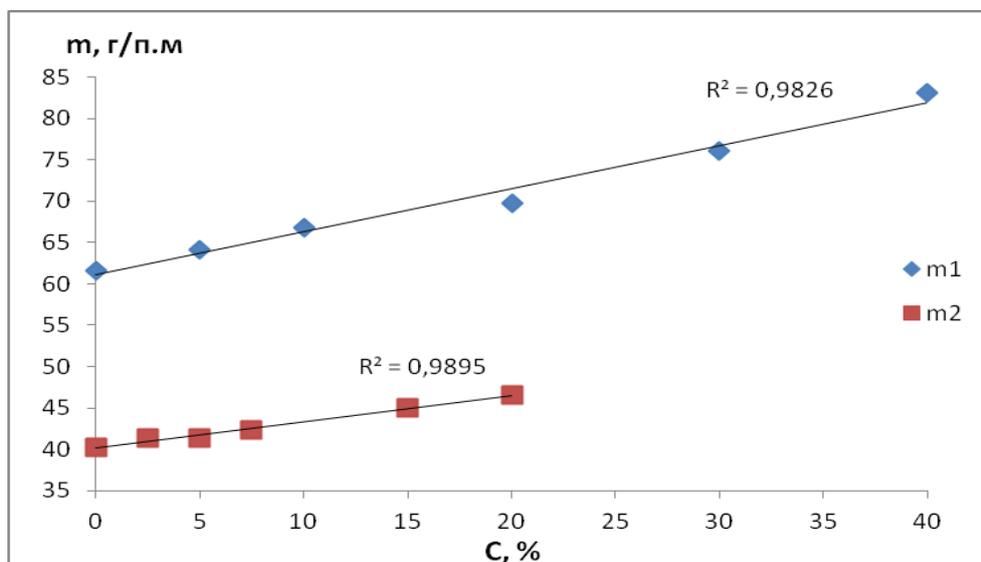


Рис. 2. Залежність маси погонного метра плівки (m) від міри наповнення композиції

Для плівок кожної композиції будувалась круглограма, визначалися ділянки по периметру плівки з різною товщиною, щоб виявити спільні зони (зони однакові по товщині) для яких можна провести порівняння за показниками, які визначаються.

Плівка отримана за режимом 1 має прогнозовану різнотовщинність для всіх композицій. Товщина по периметру коливалась в межах від  $50 \text{ мкм}$  до  $165 \text{ мкм}$ . Ці обставини дозволили з деякими припущеннями провести дослідження основних показників плівки (міцності при розриві, відносного видовження та вільну усадку) певної композиції для різних товщин та провести порівняння.

Вид круглограми (рис.3) відповідає розподілу розплаву на виході з формуючого зазору. Сектор 1 і 7 на круглограмі утворюють вісь, вздовж якої розміщений екструдер (біля сектора 1). Результати наведені для чистого ПЕВТ та для композицій з 2,5; 5; 7,5; 15 та 20% вмістом наповнювача. Негативно впливали на результати дослідів припущення, що при збільшенні товщини плівки не відбувається зниження її усадки, що більша теплоємність товстих плівок подовжує час (знижує швидкість) охолодження і тим самим призводить до посилення релаксаційних зворотних деформацій у полімері [4].

Усадку полімерної плівки проводили за методикою ГОСТ 25951-83 в повітряному середовищі при температурі 180°C. Зі збільшенням вмісту наповнювача спостерігаємо поступове зменшення усадки в обох напрямках. Зменшення усадки пов'язане з появою адгезійних зв'язків між матрицею та наповнювачем, при проведенні термообробки (охолодження рукава, нагрівання зразка) часточки наповнювача обмежують рухливість макромолекул за рахунок неможливості їх деформації, утворення міжфазного шару та виникненням флуктуаційної сітки з меншим відсотком вільного об'єму. Всі ці фактори знижують швидкість релаксаційних процесів. Тобто кристалізацію нашого полімеру визначає два протидіючих фактори. При збільшенні концентрації наповнювача його частинки починають витіснятися в аморфні області композиції, обмежуючи рухливість макроланцюгів і зменшуючи швидкість кристалізації. Теплопровідність наповнювача на порядок більше теплопровідності матриці. Це призводить до інтенсифікації процесів тепловідведення областей, що кристалізуються, і сприяє збільшенню швидкості кристалізації при концентрації наповнювача вище 5%.

Спад поперечної усадки, який призводить до збільшення долі подовжньої (рис. 4), пов'язаний з підвищенням вмісту наповнювача та зі зменшенням ступеня роздуву з 2,82 до 2,52.

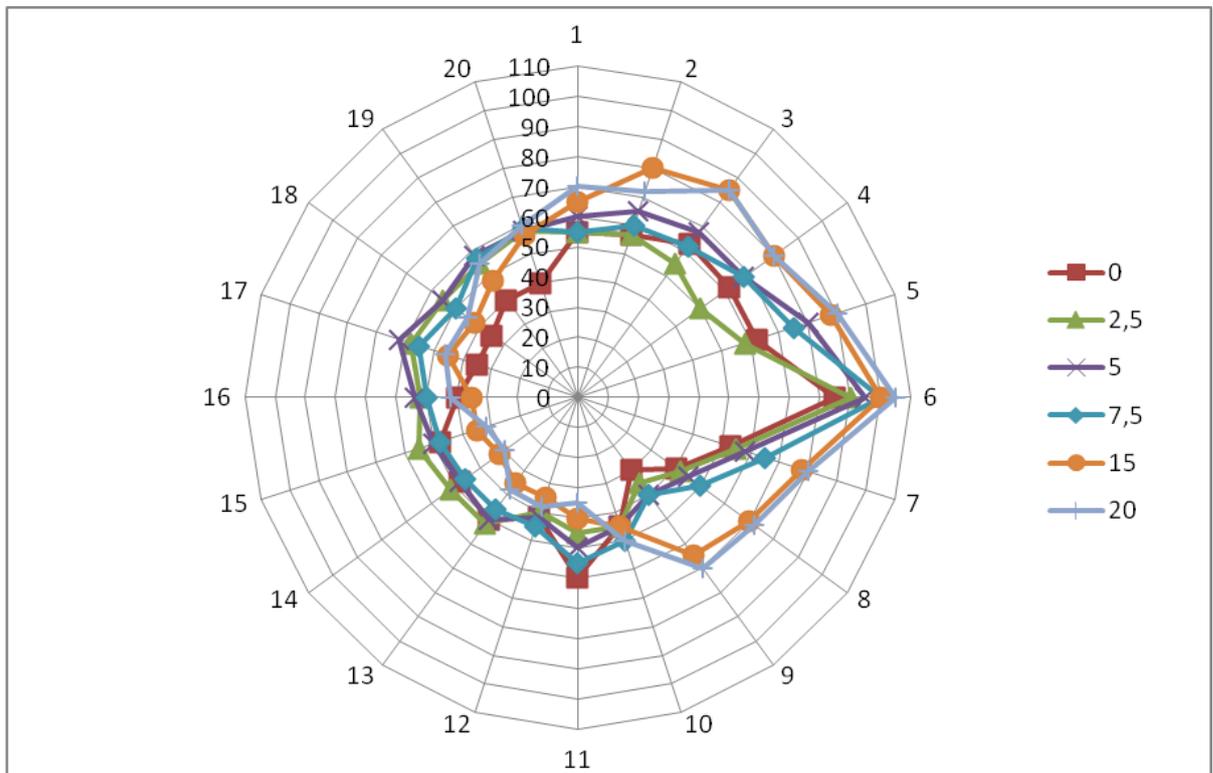


Рис. 3. Круглограма плівок композицій з різним вмістом наповнювача (режим 2)

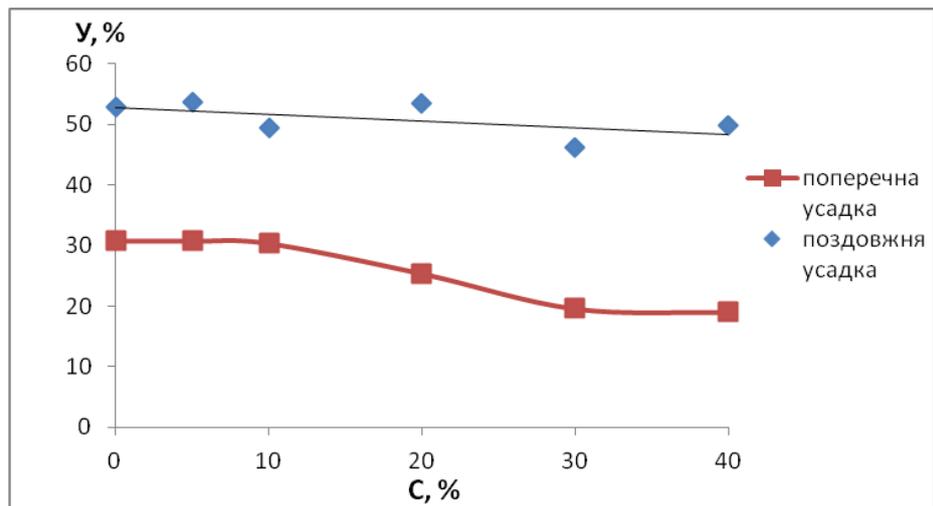


Рис. 4. Залежність подовжньої і поперечної усадки (У, %) від концентрації крейди

Для співставлення були проведені випробування термоусадкової плівки, виробленою ТОВ «Сан Рей» і яка використовується ПАТ КЗБН «Росинка» для групового пакування пляшок з напоями. Подовжня та поперечна усадка плівки становить 60,8 і 11,8% відповідно. Отримана ж нами плівка при невеликих ступенях наповнення (до 10%) має подібні величини усадки та міцнісних характеристик, що підтверджує можливість її використання як термоусадкового пакувального матеріалу.

Була досліджена також усадкова поведінка плівки ТОВ «Сан Рей» в процесі упаковки як при обмеженні усадки габаритами пакунка, так і при знятті обмежень. Товщина вихідної плівки становила 62...75 мкм, при обмеженій усадці в термотунелі товщина на виході складала 75...90 мкм. При проведенні вільної усадки як вихідної плівки, так і після її усадки в термотунелі значення величини усадки майже не відрізняються (подовжня усадка в рідинному середовищі 60,8 та 60,9%, поперечна – 12,5 та 11,1%). Товщина зразків після повної усадки складає 223 і 204 мкм.

На основі аналізу ступенів усадки на різних стадіях пакування встановлено, що в плівці зберігся великий потенціал усадкових стягуючих зусиль (до 80%). Це примусова міра при здійсненні процесу: допустимий (критичний) опір пакунка і необхідність збереження мінімально можливого потенціалу, як функції температури і часу.

При дослідженні композиції наповненої 10% крейди з вмістом зшиваючого агенту 2%, виготовленої за режимом 2, отримали доволі високі значення усадки (66,6% подовжньому напрямі та 24,5% в поперечному). Проте мали проблеми зі стабілізацією рукава, його витягуванням при ширині полотна 275 мм. Тому була збільшена продуктивність, частоту обертання черв'яка підняли до 42 хв<sup>-1</sup>, а швидкість витягування рукава до 1,7 м/хв, завдяки чому підтримувалась потрібна ширина полотна – 420 мм. Усадка становить: подовжня – 62%, поперечна – 38,8%. Збільшення поперечної усадки пов'язане зі зростанням ступеня роздуву рукава.

#### Література:

1. С.Е. Мамбиш. Карбонаты кальция в полиолефинах. Пластические массы: науч.-техн. журн. – №5, 2008, 3-6 с.
2. Власов С.В. Основы технологии переработки пластмасс: учебник для вузов / С.В. Власов, Л.Б. Кадырин, В.Н. Кулезнев. – М.: Химия, 2004. – 600 с.
3. Григоров А.О. Влияние пленочных концентратов на физико-механические свойства окрашенных пленок из ПЭВД / А.О. Григоров, В.Б. Узденский, Р.П. Козырь. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://plastinfo.ru/information/articles/155/>.
4. Компания "Ориентал Про". Термоусадочные пленки: влияние различных факторов на способность пленок к усадке [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://plastinfo.ru/information/articles/163/>.

Р.В. БРИГИНЕЦЬ

Національний технічний університет України  
“Київський політехнічний інститут”, м. Київ

ФІЗИКО-ТЕХНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СУМІШЕЙ  
ПОЛІОРГАНОСИЛОКСАНІВ І ЕПОКСИДІВ.

В роботі досліджуються фізико-технічні властивості сумішей поліорганосилоксанів і епоксидів. Показано, що кількісні і якісні зміни цих полімерів дозволяють направлено регулювати фізико-технічні властивості сумішей на їх основі.

*Ключові слова:* фізико-технічні властивості, поліорганосилоксани, епоксиди, модифікування

Відомо, що матеріали на основі епоксидних смол (покриття, ґрунтівки, емалі, компаунди, конструктивні композити, тощо) широко використовуються в багатьох сучасних технологіях. Однак ці матеріали мають обмежений температурний інтервал використання, низьку еластичність та недостатню стабільність під дією деструктивних факторів (ультрафіолетового випромінювання, підвищення вологості і температури).

З метою усунення цих недоліків було запропоновано здійснювати модифікування епоксидів кремнійорганічними сполуками різних видів, зокрема, поліметилфенілсилоксанами (ПМФС). Дослідження проводили в двох системах ЕД-20-КО-921 та ЕД-20-КО-08.

Оцінка міцності при ударі і водопоглинання вільних плівок із суміші відмічених полімерів дозволяє зробити висновок про наявність двох концентраційних зон покращеної сумісності в системах поліметилфенілсилоксан-епоксид. Це до 15 та після 80 мас.% ЕД-20.

В проміжному діапазоні плівки мають високі водопоглинання (2.0 – 3.2 мас.% в залежності від вмісту ПМФС проти 0.8 мас.% у вихідній КО-921). Міцність на удар складає до 15кг\*см при 40-60 кг\*см у вихідних полімерів. Все це являється свідченням формулювання більш пухкої структури суміші полімерів в даному концентраційному діапазоні.

Гідрофобність плівок визначається в основному кількістю ПМФС в системі, хоча введення 15-20 мас. % останнього збільшує гідрофобність вихідної ЕД-20 (краєвий кут змочування зростає приблизно на 20 градусів).

Визначення міцності властивостей епоксикремнійорганічних компонентів показано наявність покращення при вмісті ПМФС 3-7 мас.% при випробуваннях на згин та 7-12 мас.% при випробуваннях на стиск, що свідчить про зміцнюючий пластифікуючий вплив поліорганосилоксанів. Подальше збільшення концентрації поліорганосилоксанів супроводжується зменшенням міцності матеріалів, що зумовлено відносно невисокими міцностними характеристиками самих ПМФС стосовно епоксида.

Таким чином, результати виконаних досліджень в системі епоксид-поліметилфенілсилоксан дозволили встановити в системі оптимальні концентраційні області вмісту полімерів та оцінити фізико-технічні властивості (водопоглинання, гідрофобність, міцність та удар, згин і стиск) компаундів на їх основі.

Р.В. БРИГИНЕЦЬ  
Національний технічний університет України  
“Київський політехнічний інститут”, м. Київ

## ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ ПОКРИТТІВ СИСТЕМИ ПОЛІМЕТИЛФЕНІЛСИЛОКСАН-СТИРОЛАКРИЛАТ.

В роботі досліджуються експлуатаційні властивості полімерних покриттів системи поліметилфенілсилоксан (ПМФС) - стиролакрилат. Показано, що в залежності від концентрації останніх можливо суттєво поліпшити фізико-механічні властивості покриттів.

*Ключові слова:* експлуатаційні властивості, полімерні покриття, поліметилфенілсилоксан, стирол акрилат

Лакофарбові матеріали на основі поліорганосилоксанів характеризуються досить високим рівнем експлуатаційних властивостей, що якісно їх позиціонує серед інших. Разом з тим для них притаманні деякі суттєві недоліки (необхідність закріплення при високих температурах, невисокі фізико-механічні властивості, недостатня стійкість до дії деяких хімічних реагентів, тощо).

Один із шляхів усунення недоліків лакофарбових матеріалів на основі поліорганосилоксанів є модифікація їх органічними полімерами різної хімічної природи, зокрема стиролакрилатами. Наявність в останньому різних функціональних груп дає підстави для прогнозування суттєвого поліпшення експлуатаційних властивостей покриттів на основі ПМФС.

Для дослідження були вибрані механічні суміші ПМФС та стирол акрилату в яких співвідношення полімерів змінювалось в інтервалі від 90:10 до 10:90 мас. % з кроком 10 мас. %.

Встановлено, що модифікування ПМФС дозволяє суттєво підвищити твердість покриттів (від 0,06 ум. одиниць при концентрації акрилу в суміші 10 мас. % до 0,29 ум. одиниць при вмісті останнього 90 мас. %).

Дослідження адгезії та міцності при згині покриттів на основі механічних сумішей показали, що останні зі вмістом 10 та 20 мас. % стиролакрилатного співполімеру, як і вихідні ПМФС, мають максимально високі показники адгезії (1 бал) та міцності при згині (1 мм). Зі збільшенням в місту модифікатора починаючи з 30 мас. % погіршується адгезія до підкладки (до 2 балів) та різко зменшується міцність покриття при згині (> 12 мм).

Величина розривного навантаження полімерних покриттів зростає зі збільшенням модифікатора. Відмічено два максимуми при концентраціях стиролакрилатного співполімеру (30 та 80 мас. %), коли розривне навантаження більше відповідно > 1000 та > 2000 умовних одиниць у порівнянні з вихідним ПМФС.

Крайовий кут змочування водою кремнійорганічних речовин покриттів модифікованих акрилами знаходяться в межах 81-85 градусів і чіткої залежності не відсліджується.

Водопоглинання досліджених покриттів після 48 годин перебування в дистильованій воді зі збільшенням стирол акрилатного співполімеру зростає від 1.95 мас. % (вихідного ПМФС) до 6.05 мас. % в суміші з 90 мас. % модифікатора.

Таким чином, результати виконаних досліджень дозволили оцінити залежність експлуатаційних властивостей модифікованих кремнійорганічних покриттів на основі поліметилфенілсилоксану від вмісту модифікатора стиролакрилатного співполімеру.

Т.А. КАРАВАЄВ<sup>1</sup>, І.В. ЗЕМЛЯНОЙ<sup>2</sup>, О.О. СІКОРСЬКИЙ<sup>2</sup><sup>1</sup>Київський національний торговельно-економічний університет, м. Київ<sup>2</sup>Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут», м. КиївПОКРИВНІСТЬ ВОДНО-ДИСПЕРСІЙНИХ ФАРБ НА ОСНОВІ ВІТЧИЗНЯНИХ  
КАРБОНАТНИХ НАПОВНЮВАЧІВ

У доповіді представлено результати дослідження покривності водно-дисперсійних фарб на основі вітчизняних карбонатних наповнювачів.

Проведені нами дослідження ринку показали, що Україна володіє достатніми запасами карбонатів як мінеральних наповнювачів для виробництва сучасних водно-дисперсійних фарб. Обсяги виробництва тонкодисперсних карбонатних наповнювачів в Україні останні роки зростають, а їх вартість більш ніж у 2 рази нижча від закордонних аналогів, що робить їх використання економічно привабливим.[1].

Хоча природна крейда осадового походження широко використовується як наповнювач пластичних мас, гуми та інших композиційних матеріалів, проте у виробництві водно-дисперсійних фарб практично не застосовується вітчизняними підприємствами, в першу чергу через відсутність комплексних досліджень у цьому напрямі.

В органічних плівкоутворювачах, що мають близький з наповнювачами показник заломлення світла, вони практично не мають покривності, тобто є прозорими. У водно-дисперсійних фарбах, після випаровування води і заміщення пор повітрям, наповнювачі мають достатню покривність і можуть застосовуватися самостійно як пігменти [2].

Метою статті є дослідження покривності водно-дисперсійних фарб із різним ступенем наповнення на основі крейди українських виробників.

Об'єктом дослідження є водно-дисперсійні фарби на основі вітчизняних карбонатних наповнювачів. Предметом дослідження є покривність водно-дисперсійних фарб з різною об'ємною концентрацією наповнювача.

За проведеними нами дослідженнями, найбільш перспективними за показниками дисперсності (середній розмір частинок), питомої поверхні, білизни, маслоємності є карбонатні наповнювачі виробництва ПАТ "Слов'янський крейдо-вапняний завод" (марка ММС-2), ЗАТ "Новгород-Сіверський завод будівельних матеріалів" (ММС-1), а також хімічно осаджена крейда виробництва ТОВ "Реактив". Саме ці матеріали використані як карбонатні наповнювачі розроблених нами водно-дисперсійних фарб.

Покривність лакофарбових матеріалів є важливим показником, що характеризує витрату лакофарбового матеріалу для повного покриття 1м<sup>2</sup> поверхні і виражається в г/м<sup>2</sup> або л/м<sup>2</sup>. Цей показник має велике значення з точки зору економічності використання лакофарбового матеріалу.

Покривність водно-дисперсійних фарб визначали методом багаторазового покриття із застосуванням чорно-білої шахової дошки згідно з ГОСТ 8784-75 [3]. Покривність П (г/м<sup>2</sup>) розраховують за формулою:

$$P = \frac{m_1 - m_0}{S} \quad (1),$$

де  $m_0$  – маса незафарбованої пластини,

$m_1$  – маса пластини з нанесеною і висушеною фарбою,

$S$  – площа скляної пластини, м<sup>2</sup>.

Результати дослідження покривності водно-дисперсійних фарб з різним ступенем наповнення представлено на рис..

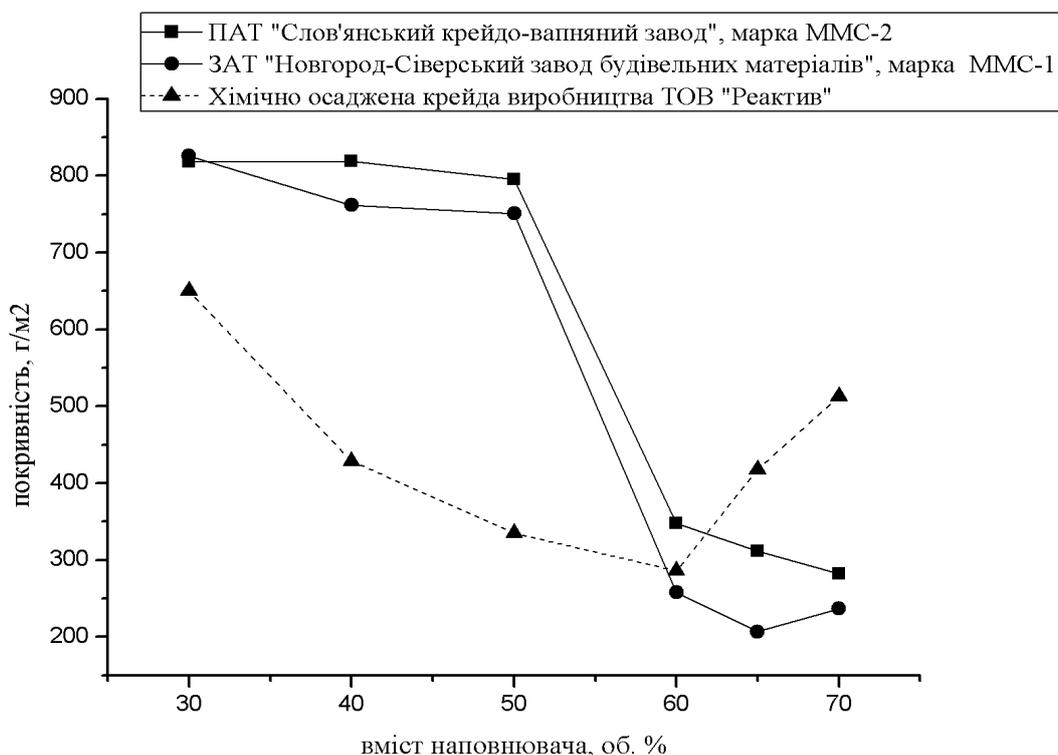


Рис. Залежність покривності водно-дисперсійних фарб від вмісту наповнювача

Аналіз наведених даних показує, що покривність водно-дисперсійних фарб є різною залежно від виду наповнювача і змінюється від 207 до 826 г/м<sup>2</sup>. Найвищу покривність мають водно-дисперсійні фарби на основі хімічно осадженої крейди ТОВ "Реактив", а найнижчу – на основі Слов'янського крейдо-вапняного заводу. Фарби з наповнювачем Новгород-Сіверського заводу займають проміжне положення. Найнижча покривність у водно-дисперсійних фарб з наповнювачем Слов'янського КВЗ – 838 г/м<sup>2</sup> при наповненні 30%, а найвища у Новгород-Сіверського заводу будівельних матеріалів – 207 г/м<sup>2</sup> при наповненні 65%. Дані щодо покривності корелюють з дисперсністю наповнювачів: чим вища дисперсність (нижчий середній розмір частинок), тим вищу покривність мають фарби на їх основі.

Покривна здатність композицій на основі природної крейди осадового походження різко зростає при вмісті наповнювача між 50% і 60%, що відображається у зниженні витрати фарби з 795 до 348 г/м<sup>2</sup> у випадку наповнювача ММС-2 Слов'янського крейдяно-вапняного заводу, та з 751 до 258 г/м<sup>2</sup> для наповнювача ММС-1 Новгород-Сіверського заводу будівельних матеріалів. Покривна здатність композицій на основі хімічно осадженої крейди зростає не так стрімко, та спадає при ступені наповнення 65%.

Отримані результати дослідження покривності будуть використані при подальшому вдосконаленні рецептур водно-дисперсійних фарб на основі вітчизняних мінеральних наповнювачів та проектуванні властивостей отриманих покриттів.

#### Література:

1. Каравасєв Т. Перспективи ринку карбонатних наповнювачів в Україні / Т. Каравасєв, В. Свідерський // Товари і ринки. - 2011. - №2(12). - С. 18 - 26.
2. Ермилов П. И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы / П. И. Ермилов, Е. А. Индейкин, И. А. Толмачев. - Л. : Химия, 1987. - 198 с.
3. ГОСТ 8784-75. Материалы лакокрасочные. Методы определения укрывистости. - М.: Изд-во стандартов, 2002. - 12 с.

## АЛФАВІТНИЙ ПОКАЗНИК

Benyahia L.	197	Дзюба Р.К.	126
Luong Duc Long	101	Домніченко Р.Г.	116
Melnik L.	197	Дорогань Н.О.	37
Nicol E.	197	Доценко Ю.В.	69
Nicolai T.	197	Дребезова Л.П.	147
Puaud F.	197	Дубровин И.В.	41
Tokarchuk V.V.	101	Дубровина Л.В.	131
Zaitsev A.	197	Дудар Ж.О.	106, 108
Бабкина Л.А.	84	Думанчук Н.Я.	189
Басалкевич В.В.	205, 209	Ебіч Ю.Р.	186
Берладир К.В.	155	Евдокименко А.Н.	142
Бех С.В.	157	Жильцова С.В.	124
Богатыренко Е.А.	181	Жовтун О.В.	126
Боженко Т. С.	194, 199, 201	Жуковская Н.В.	142
Бойчишин Л.М.	114	Заремба О.І.	12
Бондар О.О.	67	Земляной І.В.	97, 216
Боровець З.І.	100	Зыбайло С.Н.	120
Бригинець Р.В.	214, 215	Ильина Е.Ю.	142
Бричка А.В.	133	Іващенко І. А.	87
Бричка С.Я.	133	Івіцький І.І.	112
Будя Д.О.	165, 168	Йекані А.	97
Булана О.В.	74, 76	Кагляк О.Д.	47, 50, 81
Буртная И.А.	149	Караваєв Т.А.	216
Варшавец П.Г.	91	Кашин Г.Н.	41
Васильєва О.О.	165, 168	Клещова А. О.	205
Веренич А.А.	128	Ключников Ю.В.	58
Вознюк А.О.	122	Ключникова Н.В.	14
Войцеховська Є.М.	170, 172, 180	Кобрин О.В.	100
Гавриленко А.О.	186	Ковбуз М.О.	114
Гаччиладзе О.О.	149	Койчев А.А.	69
Герцик О.М.	114	Колосов О.Є.	106, 108, 110, 112
Гладишевський Р.Є.	12	Котел Л.Ю.	133
Глуховский В.В.	27, 32	Крамаренко О.А.	203, 204
Глуховский И.В.	27, 32	Кривко С.А.	163
Глуховський В.В.	21, 89,	Кривошеев В.С.	108, 112
Глуховський І.В.	21, 89,	Кричковська Л.А.	110
Головко Л.Ф.	47, 50, 58, 81	Круглицька В.Я.	72
Гончарук О.О.	47, 50, 58, 81	Кузнецов А.В.	159
Горбань І.А.	126	Кухаренко Л.М.	126
Горбик П.П.,	41	Кухаренко С.А.	43
Горєлов Б.М.	138	Кушнір М.С.	112, 157
Гречанюк В.Г.	67	Куш Л.І.	74, 76
Гринда Ю.М.	189	Лажевская О.В.	122
Гринько И.Н.	140	Левандовская Н.Ф.	91
Грубський А. А.	188	Лобанов О. Ю.	104
Гуртовой Д.В.	124	Ломаченко Д.В.	19
Гусарь Ю. В.	188	Луговая А.А.	124
Данилюк І. В.	87	Лукашев В.К.	128
Дашкова Т.С	21, 27, 32, 89	Лукашова В.В.	170, 172

Лутай А.М.	47, 50, 58, 81	Савина Л.К.	84
Луцкин Е.С.	69	Сахаров О.С.	157
Льга Р.И.	124	Свидерский В.А.	79
Лютый П.В.	177	Свідерський В. А.	97, 104, 194, 203, 204.,209
Мартыненко В.В.	84	Свідерський В.П.	135
Мельник Л.А.	181	Семірягін С.В.	56
Мельник Л.І.	165, 168	Сеньків Н.П.	114
Меркулова А.С.	199, 201	Сербін В.П.	108, 110
Миرونюк О.В.	97, 203, 204	Серган О. Є.	192
Михальчук В.М.	124	Сівецький В.І.	106, 110, 112, 157, 159, 183
Мищенко С.	147	Сідоров Д.Е.	106, 108
Мілоцький Р.В.	203, 204,	Сікорський О.О.	97, 216
Набока О.В.	131	Сіренко Г.О.	135
Нудченко Л.А.	79	Сокольський О.Л.	108, 157, 159, 183
Огар Г.О.	118	Сокольников В.Ю.	56, 64
Огенко В.М.	131	Солодка О.В.	95
Огородник И.В.	91	Солтис Л.М.	135
Олексеюк І. Д.	45, 87	Сороченко В.Г.	47, 50, 81
Олексишен В.О.	112	Ткач Н.О.	95
Онда В.И.	128	Токарев В.С.	118
Осьмаков О.Г.	72, 147, 181	Токарчук В.В.	56, 61, 64
Парасюк О. В.	45	Тургунов Т.Ш.	61
Пархомчук Ж.В.	153	Тымняк А.Б.	69
Пасько Н.И.	147	Филоненко М.Н.	41
Пахомова В.М.	72	Фоменкова А.А.	175
Пашенко Е.А.	122	Харченко О.О.	102
Петренко С.Д.	194, 199, 201	Цвиркун Е.А.	120
Петроченко О.А.	186.	Чверенчук А.І.	17
Петухов А.Д.	170, 172, 209	Черненко А.Н.	122
Пига І.М.	183	Черняк Л.П.	37
Піскач Л. В.	45	Швед Д.М.	180
Пішкало М.М.	99	Швед М.П.	180
Поднебесный А.П.	140, 142, 147, 181	Шевчук О.М.	118
Полищук Л.А.	147	Шинкевич Е.С.	69
Полоз А.Ю.	120	Шнирук О.М.	205, 209
Полоз О.Ю.	186	Шпілер Г.С.	64
Полторацька Н.В.	138	Эбич Ю.Р.,	120
Пона М.Г.	100	Яцишин М.М.,	189
Пона О.М.	17		
Примаченко В.В.	84		
Пупкова Н.Г.	181		
Пыжова Е.Д.,	140		
Решетняк О.В.	189		
Романчук В.С	72		
Рудакова В.А.	170, 172, 180		
Руденко П.В.	153, 155		
Ружинская Л.И.	149, 175		
Рябінін Д.Д.	159, 163, 183		
Савельева Н.В.	140, 147		