

На правах рукописи

ФОМИН ВИКТОР НИКОЛАЕВИЧ

**ФОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ВОЛНОВОГО
МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук



МОСКВА – 2006

Работа выполнена в Научном Центре нелинейной волновой механики и технологии
Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук Будницкий Геннадий Алфеевич
доктор технических наук Забористов Валерий Николаевич
профессор, доктор химических наук Прут Эдуард Вениаминович

Ведущая организация: Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

Защита состоится « 8 июня » 2006 г. в « 11 » час. на заседании Диссертационного
Совета Д 002.012.01 при Институте химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук по адресу: 117977, Москва, ул. Косыгина, д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХФ РАН.

Автореферат разослан « 26 апреля » 2006 г.

Ученый секретарь Диссертационного Совета



к.х.н. Т.А. Ладыгина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Постоянно возрастающие требования современной науки и техники к полимерным материалам, опережающие возможности синтеза новых высокомолекулярных соединений, обуславливают необходимость поиска материалов, обладающих новыми свойствами, путем комбинирования уже известных полимеров. Получение материалов с заданными свойствами остается традиционной задачей материаловедения, поэтому дальнейшая научная разработка принципов создания новых полимерных композиций является важнейшей задачей исследований в области физико-химии и технологии высокомолекулярных соединений. Эти принципы, базирующиеся также на исследованиях по физике и механике композитов, реологических основах переработки полимеров, включают в себя предпосылки и концепции, связанные с решением инженерных проблем технологии полимеров, обусловленных в значительной степени тенденциями интенсификации традиционных технологий и применением новых технологий. Для установления влияния механических воздействий и процессов переработки на формирование комплекса свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ) необходимо применение методов прогнозирования свойств ПКМ, моделирования и оптимизации процессов их переработки, системного анализа химико-технологических процессов.

При анализе основ и принципов создания полимерных композиционных материалов как модифицированных полимерных систем с заданными свойствами можно отметить, что наиболее распространенным взглядом на полимерные композиционные материалы является представление о них как усиленных материалах, что обусловлено главным образом необходимостью разработки конструкционных и армированных материалов. В то же время полимерное материаловедение не может не заниматься проблемами обеспечения пониженной горючести разрабатываемых материалов, получением покрытий со специальными (в том числе электромагнитными, бактерицидными и т.д.) свойствами и др. При

решении подобных задач наряду с использованием новых и современных методов химической технологии (полимеризационное наполнение, микрокапсулирование и т.д.) полезным оказывается поиск композиций с необходимым сочетанием свойств с помощью традиционных рецептурно-технологических способов. Существенно, что ПКМ являются многокомпонентными дисперсными системами, к которым может быть применен коллоидно-химический подход. При этом основополагающую роль играют фазовое состояние, степень дисперсности дисперсной фазы, межфазная поверхность и межфазное взаимодействие. Наряду с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ) для стабилизации и регулирования неравновесной фазовой структуры (физико-химический фактор) может быть использован метод повышения интенсивности тепло- и массопереноса при смешении и диспергировании компонентов (механический фактор).

Одним из таких методов является механическое волновое воздействие, позволяющее возбуждать в многофазных средах в резонансном режиме нелинейные колебания. Теоретические основы этого метода базируются на изучении проблем волновой механики и устойчивости движения, созданы математические модели многофазных сред, построены замкнутые системы уравнений движения смесей. Для конкретизации этих моделей и анализа механизма волнового влияния необходимо установление взаимосвязи между параметрами и свойствами дисперсной полимерной системы, подвергнутой волновому воздействию, с ее структурно-морфологическими особенностями.

Это должно способствовать использованию волновой технологии для получения и переработки полимерных композиционных материалов и создания ПКМ с новым комплексом ценных свойств.

Цель работы

Цель работы состояла в изучении закономерностей влияния волнового механического воздействия на полимерные композиции, содержащие жидкую фазу, дальнейшем развитии принципов создания полимерных композиционных материалов и разработке рекомендаций по технологии их получения.

Научная новизна

- Выявлены закономерности влияния нелинейных колебаний в звуковом диапазоне частот на свойства многофазных гетерогенных систем на основе эмульсий и полимерных суспензий. Отмечено, что нелинейный характер зависимостей свойств ПКМ от параметров волнового воздействия обусловлен многоуровневой неоднородностью таких многофазных систем и соответствующими изменениями структурно-морфологической организации и релаксационных свойств при воздействии нелинейных колебаний.
- С помощью структурно-чувствительных методов (электронно-зондовый микроанализ, ИК-спектроскопия, ЯМР-релаксация, диэлектрические и механические потери, оценка электропроводности и степени дисперсности) влияние волнового воздействия отмечено на разных уровнях структурной организации полимерных композиций – интенсификация массообменных процессов, изменение степени дисперсности и распределения частиц по размерам, межфазного взаимодействия, морфологии пленок.
- Впервые показано, что волновое воздействие оказывает влияние на процессы химических превращений (синтез бифункциональных олигомеров на основе олигобутадиедиола и полиоксипропиленгликоля, эмульсионная полимеризация акриловых мономеров), сопровождающееся изменением свойств конечных полимеров, что позволило использовать волновое воздействие на формирование свойств полимерных композиционных материалов на стадии синтеза полимеров.
- Научно обоснованы преимущества применения волнового воздействия на свойства полимерных композиций, содержащих жидкую фазу, на различных этапах формирования сложных многокомпонентных систем от получения полимеров до создания ПКМ.

- Предложен алгоритм расчета и критерий оптимизации технологического процесса диспергирования в многофазных средах под влиянием волнового воздействия.
- Дана интерпретация эффекта экстремальной зависимости упругопрочностных свойств пленок на основе латексных композиций, подвергнутых волновому воздействию, от состава, отмечена аналогия с характером кривых состав–свойства для систем полимер–полимер, полученных при твердофазном смешении.
- Установлены особенности формирования комплекса свойств термодинамически несовместимых композиций полимер–полимер при рассмотрении их как концентрированных дисперсных систем, в том числе при переработке эластомеров на основе полисилоксанового и других каучуков.

Практическая значимость работы

- С помощью волнового воздействия осуществлена интенсификация технологических процессов получения лакокрасочных материалов: пентафталевого лака, водно-дисперсионной краски, клея АДМ-К, суспензии мел–вода и др. (предприятие АО СКИМ).
- Разработана технология приготовления пропиточных композиций на основе латексов и водных растворов полимеров с использованием волнового воздействия для получения нетканых материалов с повышенными эксплуатационными свойствами, в том числе фильтровальных материалов, обладающих сорбционной способностью по отношению к типичным загрязнениям сточных вод (ионы тяжелых металлов, ПАВ, нефтепродукты).
- Разработана технология получения наполненных пропиточных композиций для создания медицинских перевязочных средств на нетканой основе, обладающих повышенной способностью к микробной сорбции.

- На Казанском заводе СК и ОЗ НИИЭМИ освоено производство и выпуск самозатухающей резиновой смеси 51-1655 на основе полисилоксанового каучука СКТВ и антипирена типа декабромдифенила (ТР 51-300081).
- С использованием разработанной самозатухающей резиновой смеси 51-1655 проведено:
 - освоение технологии производства и выпуск самозатухающих ковров для авиатехники (ТР 51-300506-84, ОЗ НИИЭМИ);
 - производственное опробование технологии изготовления шприцованных уплотнительных профилей сложного сечения для авиатехники (2 типоразмера) (радиационно-химическая вулканизация, ОЗ НИИЭМИ);
 - производственное опробование технологии изготовления уплотнителей резинотканевых самозатухающих для авиатехники с применением трикотажа из фенилона (ТР 51-3000505-84, Красноярский завод РТИ).
- Разработана рецептура самозатухающей резиновой смеси на основе композиции из бутадиен-нитрильного и хлоропренового каучуков (типа НО-68-1) и технология получения уплотнителей из нее для аэродинамической трубы (ОЗ НИИЭМИ).

Автор защищает:

- концепцию о влиянии волнового воздействия на формирование комплекса свойств полимерных композиционных материалов, начиная с синтеза полимеров и на последующих этапах переработки;
- положение об эффективности влияния волнового воздействия в резонансном режиме на степень дисперсности и устойчивость эмульсий и суспензий;

- положение о взаимосвязи эффектов повышения интенсивности массопереноса под влиянием волнового воздействия с ускорением химических превращений в многофазных средах, в том числе в процессах поликонденсации и эмульсионной полимеризации;
- обоснование значения коллоидно-химических факторов (степень дисперсности, агрегативная устойчивость, межфазные взаимодействия) в изменении реологических, технологических и физико-механических свойств полимерных композиций под влиянием волнового воздействия;
- концепцию о взаимосвязи свойств многофазных гетерогенных систем, в том числе лакокрасочных материалов, с параметрами внешнего энергетического (механического) воздействия при возбуждении нелинейных колебаний;
- принципы получения под влиянием волнового воздействия в резонансном режиме полимерных композиционных материалов с улучшенными свойствами (в том числе нетканых материалов с повышенными функциональными характеристиками);
- техдокументацию (технологические регламенты) на производство самозатухающей резиновой смеси (51-1655) и самозатухающих изделий (ковры, уплотнители) для авиатехники.

Апробация работы: Результаты разных этапов работы докладывались и обсуждались на Междунар. конф. «Rubber-73», Прага, 1973; Росс. научно-техн. конф. «Новые материалы и технологии», Москва, 1997; научн. конф. отделения полимеров и композиционных материалов ИХФ РАН, Москва, 1997; VIII Всеросс. конф. «Структура и динамика молекулярных систем», Йошкар-Ола, 2001; V Междунар. научно-техн. конф. «Вибрация-2001 (Вибрационные машины и технологии)», Курск, 2001; Всеросс. научно-техн. конф. «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности. Текстиль-2003», Москва, 2003; VI Междунар. научно-техн. конф. «Вибрация-2003», Курск, 2003; XXII Симпоз. по реологии, Валдай, 2004; Всеросс. научно-техн. конф. «Текстиль-2004», Москва,

2004; XXIV Росс. школа по проблемам науки и технологий, Миасс, 2004; Европ. Полим. Конгр. – 2005, Москва, 2005; Междунар. научно-техн. конф. «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности (Прогресс–2005)», Иваново, 2005; Всеросс. научно-техн. конф. «Текстиль–2005», Москва, 2005; V Междунар. конф. «Современные подходы к разработке и клиническому применению перевязочных средств, шовных материалов и полимерных имплантантов», Москва, 2006.

Публикации: Материалы диссертации изложены в 60 печатных работах, в том числе 4 авторских свидетельства.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка цитированной литературы и приложений. Работа изложена на *210* страницах машинописного текста, включающего 38 таблиц, содержит 66 рисунков. Список цитированной литературы включает *250* наименований.

Личное участие автора являлось основополагающим на всех стадиях исследования и заключалось в формировании научного направления, постановке задачи, определении целей исследования, разработке экспериментальных и теоретических подходов и формулировании выводов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1

Литературный обзор

В литературном обзоре рассмотрены классификация дисперсных систем и полимерных композиционных материалов, принципы их создания. Отмечена возможность использования термодинамически несовместимых полимеров при получении материалов с полезным комплексом свойств. Обсуждаются некоторые аспекты процессов смешения и диспергирования при получении полимерных композиционных материалов.

Даны обобщенные представления о нелинейных колебаниях в многофазных средах и теоретических основах волновой технологии в направлении применения ее в химико-технологических процессах.

На основании рассмотрения литературного материала по названным проблемам делается вывод об актуальности работы, поставленной цели и выбранных объектов и методов исследования.

Глава 2

Объекты и методы исследования

2.1. Объекты исследования

В соответствии с поставленной задачей обоснования и конкретизации моделей многофазных сред, подвергаемых волновому воздействию, поиск и выбор объектов исследования был проведен среди широкого круга многофазных и многокомпонентных систем различной природы и различной вязкости.

Основными объектами исследования были латексные системы на основе бутадиен-стирольного и акриловых латексов, а также ряд лакокрасочных материалов. Латексные системы наряду с наполненными (активированный уголь, цеолит) растворами водорастворимых полимеров (желатин, полиакриловая кислота, полиакриламид), подвергнутые волновой обработке, использованы в качестве связующих при пропитке нетканых волокнистых основ (лавсан, капрон,

смеси вискозы с лавсаном и полипропилена с лавсаном). В качестве модельных сред были рассмотрены 5 % эмульсия моторное масло / вода и 30 % суспензия мел / вода.

В соответствии с техническими требованиями авиатехники по разработке ПКМ с пониженной горючестью проведено также исследование свойств высоковязких композиций типа резиновых смесей на основе полисилоксанового каучука СКТВ с антипиреном типа декабромдифенила, которые можно рассматривать по аналогии в качестве концентрированных дисперсий.

2.2. Методы исследования

Волновую обработку проводили на вибростендах ЭДВК-250 и ВЭДС-400А и специально сконструированных установках, представляющих собой герметичную систему гидропроводов, волновой узел, включающий генератор колебаний и резонатор, насос типа НБ4-63 и др., исходную и приемную емкости и вспомогательные элементы. Технологическая схема одной из таких установок приведена на рис. 1.

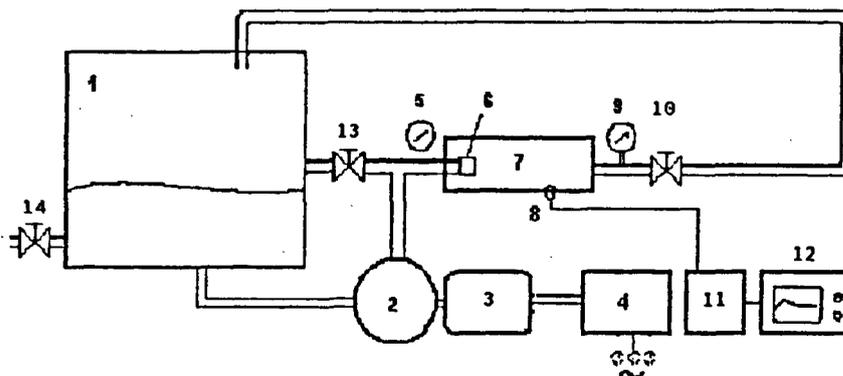


Рис. 1. Технологическая схема опытной волновой установки.

- 1 – приемная емкость; 2 – насос; 3 – электродвигатель;
 4 – преобразователь частоты (инвертор); 5 – манометр до генератора;
 6 – гидродинамический генератор; 7 – рабочая камера; 8 – пьезодатчик давления;
 9 – манометр после рабочей камеры; 10 – шаровой кран на рабочей линии;
 11 – усилитель сигналов; 12 – осциллограф;
 13 – шаровой кран на байпасной линии; 14 – сливной кран.

Пленки на основе латексов готовили методом высушивания.

Смеси полимеров (резиновые смеси) готовили на лабораторных вальцах и в резиносмесителе. Условия переработки и вулканизации в прессе и термостате соответствовали условиям, характерным для режимов переработки резиновых смесей. При сравнении свойств полимерных смесей, полученных смешением латексов, и соответствующих осажденных полимеров был использован смеситель типа «Брабендер». Технологические свойства смесей полимеров и физико-механические свойства вулканизатов, латексных пленок и нетканых материалов оценивали стандартными методами.

Степень дисперсности и распределение частиц по размерам (диаметрам) в композициях оценивали с помощью микроскопа и метода лазерной автокорреляционной спектроскопии.

При изучении влияния волнового воздействия на различных структурных уровнях применяли методы: электронно-зондового микроанализа пленок, ИК-спектроскопии, механической, диэлектрической и ЯМР релаксации.

Глава 3

Влияние волнового воздействия на свойства лакокрасочных материалов и покрытий

В соответствии с поставленной проблемой экспериментальное исследование эффектов интенсификации массообменных процессов в многофазных пористых и жидкофазных средах при возбуждении в них нелинейных колебаний связано с осуществлением резонансного режима управляемой турбулизации. Такой процесс, сопровождаемый радикальным перераспределением гидродинамического и гидростатического давления, приводит к интенсивному перемешиванию, возникновению кавитационных явлений с локальными пульсациями давления, значительными по величине и способствующими диспергированию включений.

Свойства дисперсий наполнителей и пигментов в воде и органических растворителях, т.е. лакокрасочных материалов (ЛКМ), определяющие защитные и декоративные свойства лакокрасочных покрытий (ЛКП), в значительной степени

обусловлены их дисперсностью и однородностью. Лакокрасочные материалы и покрытия являются типичными многокомпонентными полимерными системами и могут рассматриваться как полимерные композиционные материалы. Лакокрасочным материалам, как жидкофазным ПКМ, свойственно проявление особенностей поведения, связанных с развитой поверхностью и характерных для многофазных полимерных композиций. Среди свойств таких систем с многоуровневой неоднородностью следует отметить зависимость структурно-механического фактора их устойчивости от различных энергетических воздействий.

Существующие технологические методы переработки лакокрасочных материалов основаны, как правило, на использовании металлоемкого оборудования, требуют значительных энергетических затрат и недостаточно эффективны для достижения требуемого уровня свойств.

Для интенсификации процесса изготовления ЛКМ и повышения их качества в настоящей работе использовано целенаправленное волновое воздействие на многофазную систему, позволяющее достигать высокие степени дисперсности и гомогенности. При этом перед волновым воздействием производят предварительное механическое смешение компонентов на имеющемся смесительном оборудовании до получения визуально-однородной смеси, а волновое воздействие осуществляли на вибростенде или путем пропускания приготовленной смеси через камеру завихрения кавитационно-вихревого генератора. В табл. 1 показано влияние волновой обработки на свойства некоторых ЛКМ. Представленные данные иллюстрируют повышение степени дисперсности и улучшение комплекса специфических свойств ЛКМ (укрывистости, блеска, адгезии и др.).

Одной из типичных моделей ЛКМ является эмульсия масло/вода. На микрофотографиях эмульсии масло/вода, подвергавшейся волновому воздействию, отмечается повышение степени дисперсности масла (до 1-2 мкм) при увеличении времени волнового воздействия.

Таблица 1

Влияние волновой обработки на свойства ЛКМ

Тип ЛКМ, показатели	Значение показателей при различном времени обработки		
	без обработки	10 мин.	20 мин.
Масляная МА-15*, степень перетира, мкм	65–70	56	44
Водно-дисперсионная, фасадная КЧ-132, укрывистость, г/м ²	75–80	49	–
Нитроэмали типа НЦ-132, НЦ-256, блеск, % укрывистость, г/м ²	40	51	–
	70–100	57	–
Меловая паста, степень перетира, мкм	120	90	70
Клей АДМ-К, адгезионная прочность соединения основания с подложкой, МПа через 24 часа через 72 часа	0,2	0,31	–
	0,3	0,59	–

* волновую обработку производили на электродинамическом вибрационном стенде типа ВЭДС-400А.

На рис. 2, 3 показана зависимость размера частиц дисперсной фазы (масла) от амплитуды и частоты волнового воздействия. Гистограммы распределения капель по размерам такой эмульсии, приведенные на рис. 4, показывают эффективность волнового воздействия в сравнении с механической мешалкой в направлении повышения степени дисперсности.

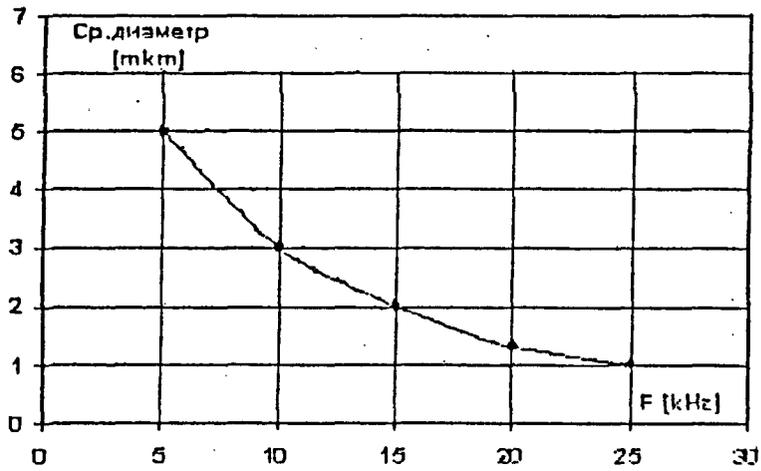


Рис. 2. Влияние частоты волнового воздействия на размер капель масла в эмульсии.

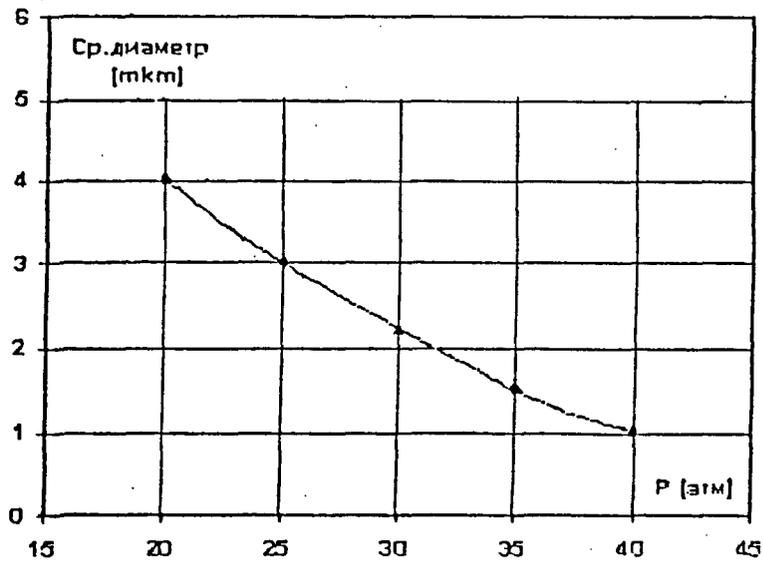


Рис. 3. Влияние амплитуды волнового воздействия на размер капель масла в эмульсии.

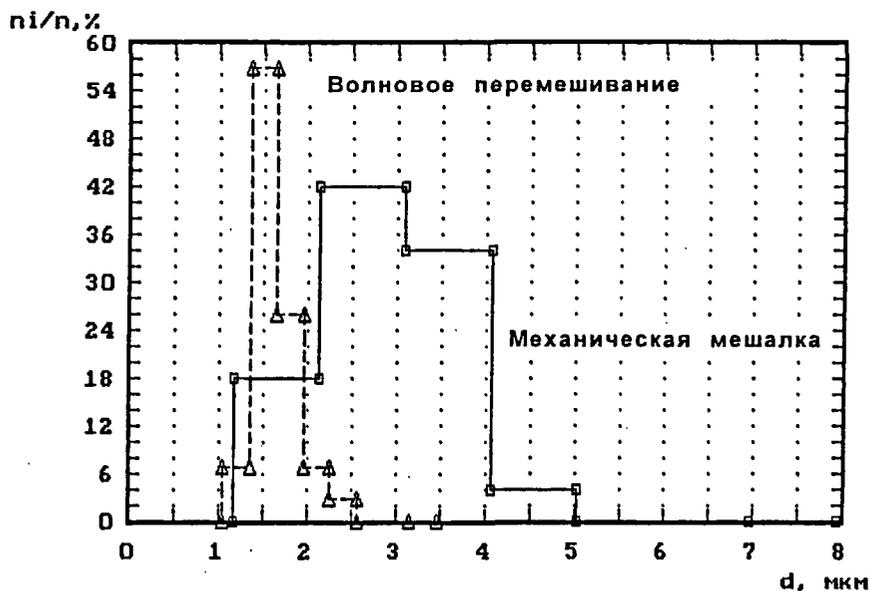


Рис. 4. Распределение частиц по размерам в эмульсии масло / вода.

В табл. 2 приводятся данные по изменению некоторых коллоидно-химических свойств различных дисперсий под влиянием волнового воздействия. Заметно уменьшение среднего наиболее вероятного диаметра частиц и сужение распределения частиц по диаметрам (РЧД). Из данных по дисперсности найдены значения суммарной межфазной поверхности и установлена зависимость изменения величины суммарной межфазной поверхности от интенсивности волнового воздействия.

Интенсификация процессов эмульгирования и диспергирования в условиях нелинейного резонанса также может быть связана с наличием высокоскоростных кумулятивных струй вблизи или на границе раздела контактирующих фаз и ударных волн в жидкой среде, вызывающих деформацию поверхности раздела и разрушение дисперсной фазы.

Таблица 2

Влияние вибровоздействия на дисперсность эмульсий и суспензий

Дисперсная система	Параметры вибровоздействия		Наиболее вероятный диаметр частиц, d , мкм	Доля частиц с d , %	Количество частиц в 1мл	Величина межфазной поверхности $10^{-4} \cdot \text{м}^2$
	Время, мин	Перепад давления, атм				
Масло/вода	0	—	20,5	>50	10^7	33
	10*	10	5,2	>50	$7 \cdot 10^8$	148,6
	20*	10	0,8	83	$0,185 \cdot 10^{12}$	900
	10*	15	0,7	100	—	—
	10*	25	0,6	100	$44 \cdot 10^{12}$	1240
	10**	—	1,2	97	—	—
Полимер/вода (латекс)	0	—	0,19	83	$0,645 \cdot 10^{14}$	16000
	5**	—	0,17	82	—	—
	10**	—	0,15	96	$1,67 \cdot 10^{14}$	22000
Уголь/вода+ желатин	0	—	2,82	94	$0,017 \cdot 10^{12}$	1060
	5**	—	1,57	100	$0,0985 \cdot 10^{12}$	1911

* композиции готовили перемешиванием с помощью гидродинамического генератора

** композиции подвергали вибровоздействию на вибростенде

Волновая обработка приводит к повышению степени дисперсности и однородности рассматриваемых гетерогенных систем, что наряду с изменением величины межфазной поверхности способствует повышению агрегативной устойчивости эмульсии масло/вода и других дисперсных систем, включая лакокрасочные материалы (табл. 3).

Влияние волнового воздействия на агрегативную
устойчивость дисперсных систем

Состав композиции	Время вибровоздействия, t_v , мин.	Время до начала расслоения фаз $t_{н.р.}$
Масло/ вода (5 об %)	0	10 – 15 мин
	10*	5 – 7 сут
Мел/ вода (30 мас %)	0	1 – 2 ч
	20*	> 3 мес
Латекс + цеолит	0	10 – 15 мин
	10**	2 – 3 ч
Уголь + раствор ПАК (0,02 %)	0	20 – 25 мин
	5**	3,5 ч
Уголь + раствор желатина (0,02%)	0	18 – 20 мин
	5**	3 ч

* композиции подвергали волновому воздействию с помощью гидродинамического генератора

** композиции подвергали волновому воздействию на вибростенде

Повышение степени дисперсности в суспензиях мела и диоксида титана в ЛКМ сопровождается повышением однородности и агрегативной устойчивости дисперсных систем. Заметное увеличение дисперсности и стабильности в результате волнового воздействия наблюдается и в композициях неорганических пигментов (оксидов железа и диоксида титана) с полимерным стабилизатором – этилгидроксиэтилцеллюлозой. При этом повышается адсорбционная насыщенность поверхности частиц дисперсной фазы стабилизатором в результате волновой обработки, что свидетельствует об интенсификации массообменных процессов, влияющих на перераспределение полимерного ПАВ между фазами.

На рис. 5 приведена зависимость свойств ЛКП от параметров вибровоздействия. Лакокрасочные покрытия, изготовленные на основе ЛКМ, подвергнутых волновому воздействию, обладают более высоким уровнем физико-механических показателей и других свойств по отношению к покрытиям, полученным по традиционной технологии.

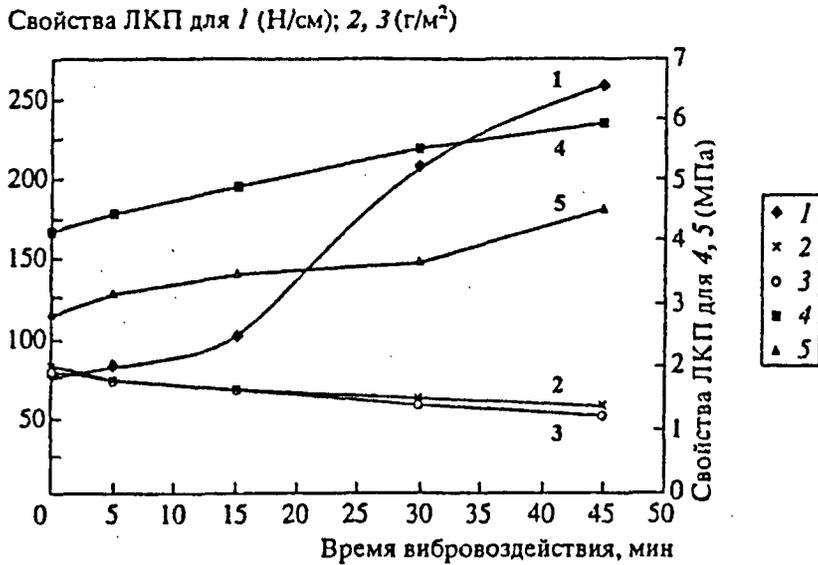


Рис. 5. Зависимость свойств ЛКП от параметров вибровоздействия.

1 – адгезионная прочность пленки грунтовки ГФ-0163, Н/см ($f = 95-100$ Гц, $A = 10^{-4}$ м);
 2 – укрывистость нитроэмали НЦ-132, г/м²; 3 – укрывистость нитроэмали НЦ-256, г/м²;
 4 – прочность при ударе пленки на основе НЦ-132, МПа; 5 – прочность при ударе пленки на основе НЦ-256, МПа (для 2–5 $f = 43-44$ Гц, $A = 2 \cdot 10^{-4}$ м).

Глава 4

Волновое влияние на свойства ПКМ на основе дисперсий и растворов полимеров

4.1. Влияние волнового воздействия на свойства латексных смесей и ПКМ на их основе

В состав многих композиционных материалов входят дисперсии полимеров – латексы, поэтому наряду с типичными ЛКМ и композициями на основе модельных систем, являющихся компонентами ЛКМ, были рассмотрены свойства латексных систем, подвергавшихся волновому воздействию. Представленные в табл. 2 данные по дисперсности латексных смесей показывают некоторое снижение среднего наиболее вероятного диаметра латексных частиц в системах после вибровоздействия. Кривые распределения частиц по диаметрам (РЧД) для латексных смесей обнаруживают сужение полидисперсности, что свидетельствует

об эффективности волнового воздействия в разрушении ассоциатов частиц при сохранении стабильности системы.

Примечательно, что вибровоздействие в звуковом диапазоне частот приводит к более «мягкому» волновому воздействию на полимер по сравнению с УЗ-полем, когда процессы механокрекинга проявляются в значительной степени. Это подтверждают данные о меньшем снижении вязкости растворов полиакриловой кислоты после виброобработки по сравнению с УЗ-воздействием (табл. 4).

Таблица 4

Влияние волнового воздействия на вязкость в водных растворах
полиакриловой кислоты ($\text{pH} \approx 7$)

Концентрация раствора ПАК, % массовый	Кинематическая вязкость полимера, $\text{мм}^2/\text{с}$
Обработка полиакриловой кислоты на магнитной мешалке	
0,2	886,1
Обработка полиакриловой кислоты ультразвуком	
0,2	29,1
Обработка полиакриловой кислоты на виброустановке	
0,2	480,5

Так же, как и при изучении свойств лакокрасочных материалов, влияние волнового воздействия на латексные системы рассматривалось путем исследования свойств латексов и пленок на их основе. Были изучены упруго-прочностные свойства пленок бутадиен-стирольного (DL-940 и СКС-65) и акриловых (АК-252А, АК-25Б, А-234, АК-238) латексов и их смесей в зависимости от состава, частоты и времени виброперемешивания в сравнении с механической мешалкой. При проведении экспериментов и анализе их результатов применялись методы математического планирования.

На кривых состав-физико-механические свойства (разрывное напряжение и относительное удлинение в момент разрыва) для пленок из латексов, подвергнутых воздействию нелинейных колебаний, обнаруживается увеличение уровня

прочности и отклонение от аддитивной зависимости в виде экстремума, который соответствует композициям с преобладающим содержанием относительно более жесткоцепного полимера, релаксационные характеристики которого обуславливают его бóльшую чувствительность к волновому воздействию (рис. 6). Немонотонную зависимость в этом случае можно рассматривать в качестве отражения нелинейного отклика, обусловленного многоуровневой неоднородностью, а также свидетельства усиления взаимодействий в межфазном слое в смесях полимеров при воздействии нелинейных колебаний (в том числе за счет образования дополнительных химических связей). Аналогичные зависимости были получены и для ряда других латексных смесей.

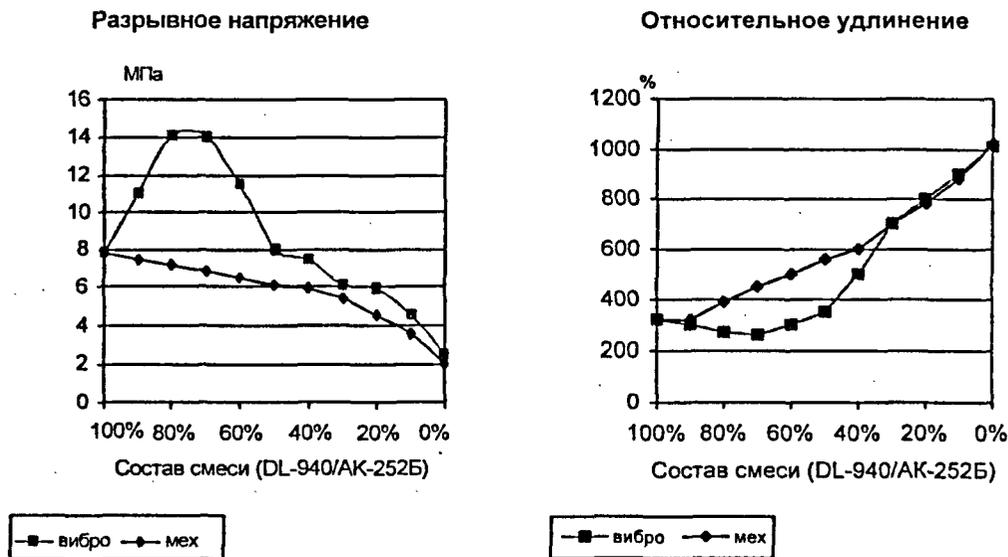


Рис. 6. Влияние соотношения латексов DL-940/AK-252Б в смесях, подвергнутых различному воздействию, на разрывное напряжение и относительное удлинение в момент разрыва латексных пленок.

Если рассматривать зависимость показателей физико-механических свойств как характеристику, аналогичную диаграмме фазового состояния, то данные по структурно-морфологическому исследованию пленок, полученные с помощью электронно-зондового микроанализа, наряду с функциями (кривыми) распределения частиц дисперсной фазы по размерам, дополняют информацию по

анализу фазового состояния композиций. Такая оценка фазового состояния изучаемых систем свидетельствует об их микрогетерогенности, что объясняет заметную чувствительность релаксационных характеристик к структурным изменениям под влиянием внешних воздействий, что особенно существенно для таких многофазных и многокомпонентных систем, как ПКМ. Микрофотографии пленок из латексов, подвергнутых волновому воздействию, обнаруживают признаки более организованного морфологического порядка (рис. 7), с чем могут быть связаны большая однородность таких пленок и их повышенные упругопрочностные свойства. Большую плотность межфазного переходного слоя (в том числе за счет возможного сшивания полимерных цепей) характеризует уменьшение (в 2-3 раза) скорости набухания в циклогексаноне пленок из латексов после волнового воздействия и снижение их паропроницаемости.

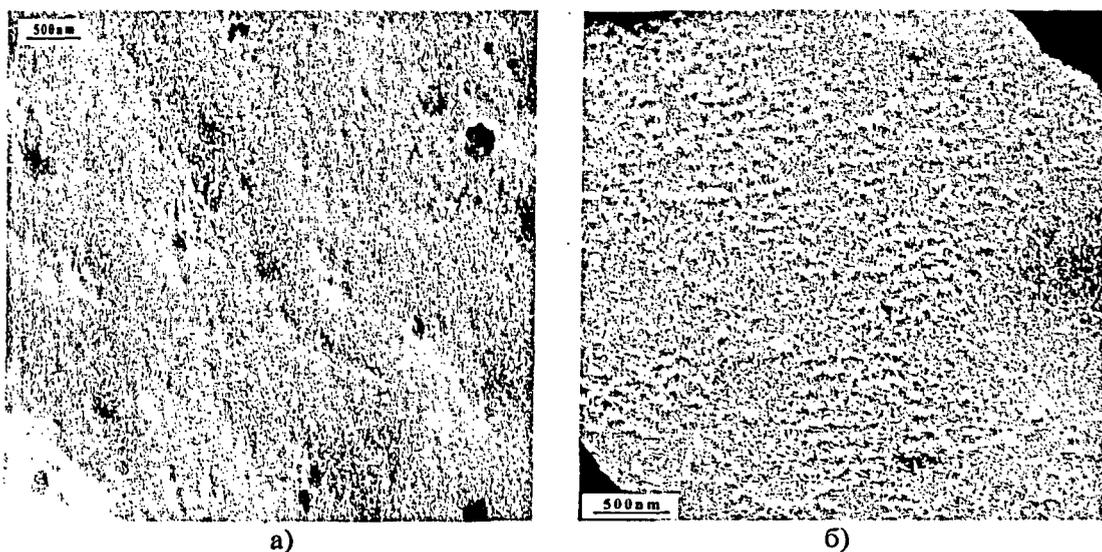


Рис. 7. Электронные микрофотографии латексных пленок:
а – без волнового воздействия; *б* – после волнового воздействия на латексы.

Релаксационные процессы, имеющие место при формировании пленок, ускоряются под влиянием волнового воздействия в звуковом диапазоне частот. Данные по ЯМР-релаксации, приведенные в табл. 5, свидетельствуют о наличии в латексных пленках двух типов релаксирующих протонов. С увеличением времени

вибровоздействия (до 10 мин) вклад более подвижных протонов, в суммарную кривую спада поперечной намагниченности возрастает примерно в 3 раза. Величина T_1 (время спин-решеточной релаксации) составляет для пленок ≈ 150 ms, для латексов $\approx 1,36$ с. Изучение спин-спиновой релаксации в рассмотренных латексных системах свидетельствует о некотором снижении (\approx на 20-30 %) величины T_2 в результате волнового воздействия в течение 5-10 мин. В целом отмеченные особенности протонсодержащих систем свидетельствуют о различной степени подвижности структур, содержащих протоны, характеризующиеся временами релаксации T_1 и T_2 в зависимости от вида воздействия.

Таблица 5

ЯМР-релаксация в латексных пленках

NN п/п	Параметры волнового воздействия		Вклад в суммарную кривую спада поперечной намагниченности			
			I		II	
	Время, мин	Частота, Гц	$T_2 \cdot 10^2$, ms	%	$T_2 \cdot 10^2$, ms	%
1	Без волнового воздействия		13,2	11	1,23	89
2	5	50	9,0	14	1,13	86
3	10	50	9,8	33	1,21	67
4	5	100	7,4	10	1,08	90
5	7,5	100	7,2	10	1,09	90
6	10	100	10,1	34	1,17	66

Принимая во внимание определяющую роль релаксационных процессов в поведении полимерных материалов, а также то, что релаксационный спектр является важнейшей характеристикой полимеров и ПКМ, спектральные представления были использованы для оценки влияния волнового воздействия на формирование свойств ПКМ на основе смесей бутадиен-стирольного и акрилового латексов. Изменение контура и положения полос в ИК-спектрах пленок из латексов после волнового воздействия (возрастание интенсивности полос 3440 см^{-1} и 3238 см^{-1} и снижение интенсивности полос 1640 см^{-1} , 1660 см^{-1} ,

967 см^{-1} и 910 см^{-1}) может свидетельствовать об усилении межфазного взаимодействия и появлении в межфазном пространстве водородных связей и, возможно, поперечных связей.

Изучение диэлектрической релаксации методами оценки диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь показывает изменение локальной подвижности и межфазного взаимодействия в дисперсных системах при воздействии нелинейных колебаний. Латексы, подвергнутые волновому воздействию, имеют более высокие значения $\text{tg } \delta$, причем этот эффект проявляется в большей степени при высоких частотах измерения ($\approx 100\ 000$ Гц) и увеличении интенсивности предварительного волнового воздействия на латексы.

Температурная зависимость тангенса угла механических потерь (рис. 8) также свидетельствует о влиянии воздействия волнового поля на релаксационные характеристики латексных систем. При этом волновое воздействие приводит к появлению релаксационных процессов, связанных с подвижностью большего количества кинетических единиц.

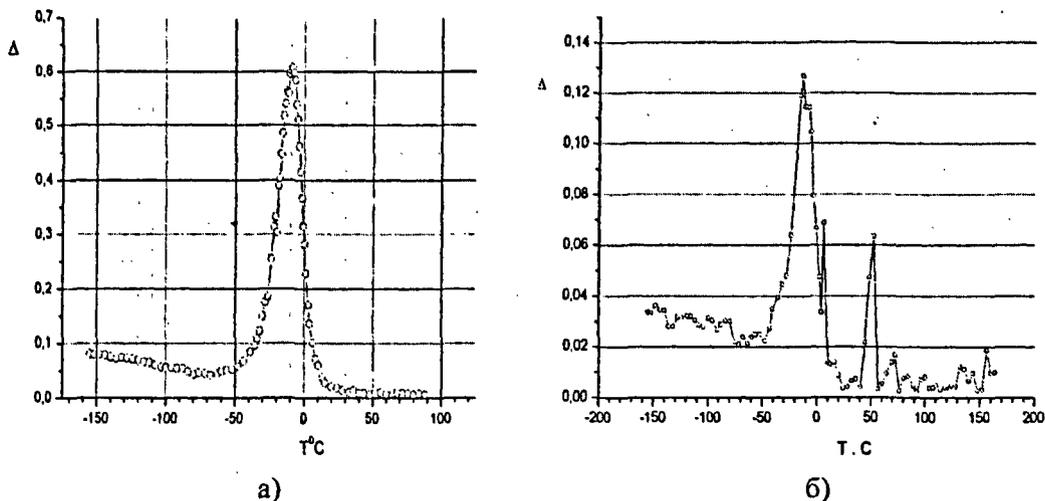


Рис. 8. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь (для пленок). а – смесь сополимера бутадиена со стиролом (I) и сополимера бутилакрилата с метилметакрилатом и метакриловой кислотой (II) после механического перемешивания; б – смесь I и II после виброперемешивания.

4.2. Влияние волнового воздействия на свойства наполненных полимерных композиций

При введении в латексы наполнителей (активированный уголь или цеолит) агрегативно устойчивые дисперсии образуются лишь после их виброобработки. При этом наблюдается диспергирование частиц наполнителя. На рис. 9 приведена кинетика седиментации цеолита в композиции латекс-цеолит. Повышение однородности и стабильности дисперсных систем отмечается при использовании и других наполнителей (активированный уголь), а также в наполненных растворах полимеров (крахмал, желатин, полиакриловая кислота, полиакриламид, поливинилпирролидон). Следует отметить, что этот эффект достигается в последних случаях без введения дополнительного ПАВ.

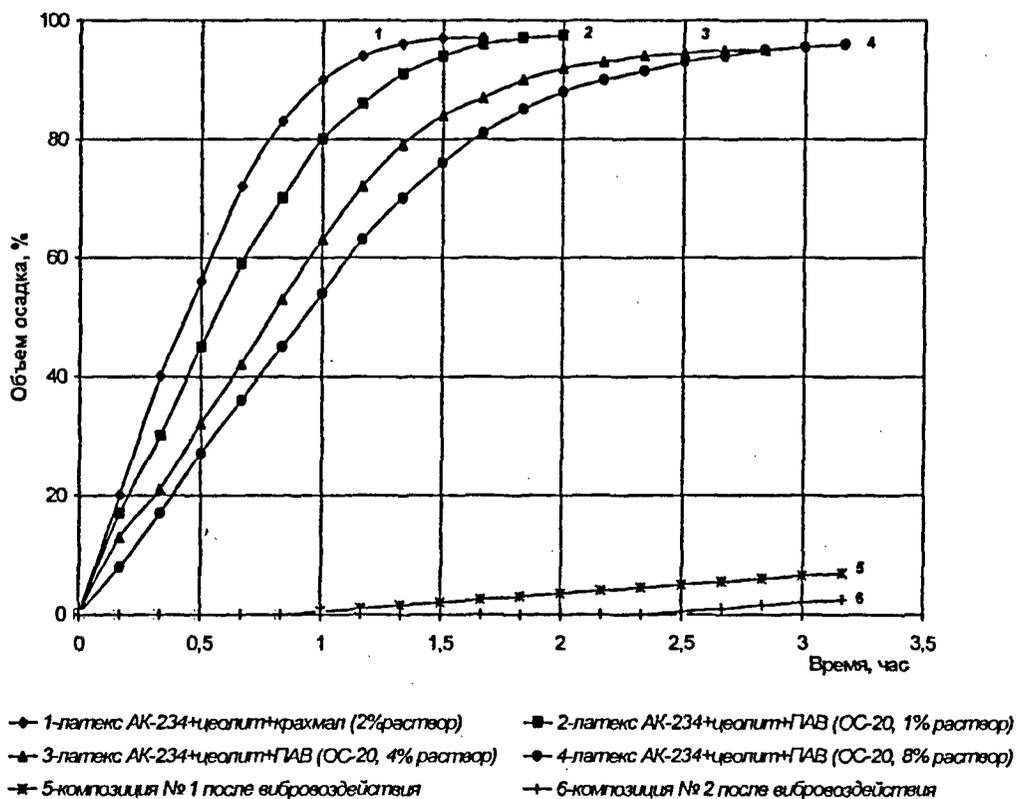


Рис. 9. Кинетика оседания наполнителя (цеолита) в композициях.

4.3. Влияние волнового воздействия на свойства ПКМ

Изучение динамического поведения многофазных сред приводит к заключению, что использование динамических свойств самой многофазной среды позволяет создать волновое поле с высокой концентрацией энергии, необходимой для эффективного воздействия на полимерные дисперсные системы. При использовании латексов в качестве связующих и пропиточных композиций для получения нетканых материалов волновое влияние на латексы проявляется в повышении упруго-прочностных и эксплуатационных свойств конечных продуктов, что может быть следствием «памяти» о воздействии нелинейных колебаний в многофазных средах (табл. 6). Существенно, что пропиточные композиции при этом не содержат сшивающих агентов, а нетканые материалы отличаются большей равномерностью распределения полимера и наполнителя по объему материала.

Таблица 6

Физико-механические свойства пленок из латексов
DL-940 + АК-252Б и нетканых материалов

Соотношение латексов DL-940:АК-252Б	Время виброперемешивания, мин	Свойства пленок		Свойства нетканых материалов	
		Напряжение при разрыве σ , Н/мм ²	Относит. удлинение при разрыве ϵ , %	Удельн. разрывная нагрузка $R_{уд}$, Н·м/г	Относит. удлинение при разрыве ϵ , %
80:20	0	8,5	640	11,0	50
80:20	4	14,8	900	20,5	80
80:20	8	20,5	1150	30,3	140
60:40	0	6,5	910	10,5	40
60:40	4	12,0	970	15,1	70
60:40	8	18,0	1020	18,2	90
40:60	0	6,3	1080	8,0	60
40:60	4	7,4	1130	11,8	110
40:60	8	10,9	1220	18,5	110

волокнистая основа – лавсан/вискоза (70/30 об. %),
поверхностная плотность – 160 г/м².

Исследование влияния волновой обработки на пропитывающую способность связующего и сорбцию его дисперсной фазы на волокнах показывает, что имеет место ускорение пропитки и возрастания сорбции полимера по сравнению с необработанными связующими. Адгезионная прочность связующего на основе латексов по отношению к волокнам после волновой обработки возрастает, что было показано на примере системы СКС-65/АК-252Б – лавсан. При этом определяющим фактором повышения уровня свойств нетканого материала является изменение свойств полимерного связующего в результате волнового воздействия.

Оценка пористости нетканых материалов показывает уменьшение размера пор при использовании связующих, прошедших волновую обработку.

Повышение физико-механических и эксплуатационных (фильтрующих и сорбционных) свойств нетканых материалов в результате волнового воздействия наблюдается как при использовании в качестве связующих латексных систем, так и композиций на основе растворов полимеров с наполнителями.

Разработанные нетканые материалы обладают фильтрующей способностью к механическим примесям, а также сорбционной активностью по отношению к ионам металлов, нефтепродуктам и ПАВ.

Глава 5

Влияние волнового воздействия на химические превращения в многофазных средах

Изучение динамического поведения многофазных систем при возбуждении в них нелинейных колебаний показывает, что перераспределение энергии колебаний и волн в энергию других видов механического движения в многофазной среде, а также волновые эффекты, связанные с интенсификацией процессов теплообмена, отличаются большим разнообразием форм. Наряду с ускорением фазовых и релаксационных переходов при волновом воздействии в резонансном режиме имеет место повышение скорости процессов диффузии, экстракции и других процессов физико-химической гидродинамики.

Более сложным характером отличается влияние нелинейных колебаний на свойства химически активных смесей, где диффузионно-контролируемые стадии процесса определяют его макрокинетические закономерности. В этих случаях интенсификация тепломассообмена, диффузионных процессов обуславливает ускорение химических реакций.

Кинетика реакций синтеза изоцианатных форполимеров и полиуретанов, олигомеров на основе бифункциональных соединений и др. в реальных технологических условиях зависит не только от химического состава компонентов и температуры, но и от гидродинамического состояния системы и степени распределения компонентов. В этой связи химически активные смеси необходимо готовить в условиях, обеспечивающих интенсивное перемешивание реагентов за промежуток времени, существенно меньший продолжительности химической реакции. Поэтому в представленной работе смешение реакционно-способных компонентов осуществлялось в специально разработанном гидродинамическом смесителе, причем организация интенсивных гидродинамических режимов в рабочей камере смесителя позволяла проводить такую обработку смешиваемых компонентов, при которой происходило разрушение ассоциатов исходных олигомеров, снижение диффузионного сопротивления и повышение подвижности молекулярных и надмолекулярных образований, то есть снижение эффективной вязкости. В итоге повышается степень конверсии реагирующих компонентов, время синтеза форполимеров на основе бифункциональных соединений типа олигобутадиендиола и полиоксипропиленгликоля сокращается в несколько раз по сравнению с традиционной технологией (рис. 10). Вулканизаты на основе синтезированных форполимеров характеризуются более высоким уровнем показателей физико-механических свойств (сопротивление раздиру достигает значений 80 кН по сравнению с 50 кН).



Рис. 10. Кинетика реакций синтеза олигомеров на основе олигобутадиендиола (1, 2) и полиоксипропиленгликоля (3, 4). 1, 3 – традиционная технология; 2, 4 – волновая технология.

Состояние и свойства исходных мономеров определяют и кинетические особенности процесса полимеризации (например, эмульсионной полимеризации). Создание в исходных мономерных эмульсиях высокодиспергированных капель микроэмульсии приводит к протеканию процесса полимеризации в микрокаплях, которые можно рассматривать как микрореакторы для элементарных актов процесса полимеризации. Поскольку вибрационное воздействие (механический фактор влияния на межфазную поверхность) можно сопоставлять с воздействием поверхностно-активных веществ (физико-химический фактор), представлялось интересным рассмотреть совместное влияние на свойства эмульсий волновой обработки и ПАВ.

Вибровоздействие на дисперсные системы на основе некоторых мономеров (бутилакрилат – БА, бутилакрилат + метилметакрилат + метакриловая кислота) в присутствии различных поверхностно-активных веществ приводит к заметному повышению (более, чем на порядок) стабильности эмульсий мономер–вода. Это позволяет рассматривать такое интенсивное механическое воздействие как способ управления процессом полимеризации в кинетически неоднородных зонах. Результаты экспериментов по оценке агрегативной устойчивости в поле центробежных сил ($n = 3000$ об/мин) эмульсий БА и БА + метилметакрилат (ММА) + метакриловая кислота (МАК), приготовленных при перемешивании с помощью

магнитной мешалки ($n = 300$ об/мин) и с использованием вибровоздействия показывают заметное повышение их агрегативной устойчивости при использовании волнового воздействия в процессе приготовления эмульсий в присутствии С-10. Следует отметить, что этот эффект наблюдается при снижении в 2-4 раза концентрации ПАВ по сравнению с условиями традиционного синтеза. По-видимому, эффект повышения стабильности мономерных эмульсий можно объяснить ускорением массообменных процессов на увеличенной межфазной границе раздела в результате их интенсификации при волновом воздействии, приводящих к повышению адсорбции эмульгатора. При этом наблюдается снижение вязкости эмульсии.

Инициирование полимеризации в таких высокодисперсных мономерных эмульсиях приводит к некоторому повышению скорости полимеризации и образованию полимерных дисперсий, не содержащих коагулюм. Латексы, полученные по данной технологии, образуют пленки с повышенным уровнем физико-механических показателей (табл. 7).

Таблица 7

Свойства пленок из латексов, синтезированных при разных способах введения ПАВ и условиях приготовления эмульсии при сополимеризации БА+ММА+МАК (объемное соотношение БА+ММА+МАК = 80 : 13 : 7)

№ п/п	Загрузка компонентов полимеризации при синтезе латекса	ПАВ и его концентрация, % масс. к массе мономера	Способ введения ПАВ в эмульсию	Характеристическая вязкость сополимера в этилацетате	Физико-механические свойства латексных пленок	
					Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение в момент разрыва, %
1	Дробная	С-10 (4,0)	в воду	1,4	0,6	1230
2	Единовременная одностадийная	С-10 (4,0)	в воду	5,5	6,0	800
3	- " -	С-10 (4,0)	в мономеры	8,6	7,4	820
4*	- " -	С-10 (2,0)	в воду	8,5	9,0	890

* волновая обработка мономерной эмульсии.

Используя волновое воздействие на дисперсную систему, удалось также получить безмульгаторные стабильные эмульсии на основе стирола (СТ) + МАК и полимерные суспензии с повышенным (в 2-3 раза) содержанием полимера. При этом МАК вводили в одну из фаз (либо в СТ, либо в воду). Полученные результаты являются следствием интенсификации массопереноса (распределения между фазами) кислоты и адсорбции ее на межфазной границе раздела в результате возбуждения нелинейных колебаний в эмульсии.

Использование волнового воздействия в процессе получения полимеров методами поликонденсации и эмульсионной полимеризации позволяет оказывать существенное влияние как на кинетику реакции, так и на свойства полимеров и ПКМ. Таким образом, следует отметить возможность управления формированием свойств ПКМ начиная со стадии синтеза полимера.

Глава 6

Некоторые аспекты оптимизации процессов переработки ПКМ и прогнозирования их свойств

6.1. Динамическое поведение полимерных композиций в процессах переработки

Для проведения сравнительного анализа динамического поведения ПКМ в процессе переработки, их реологических и физико-механических свойств необходимо было рассмотреть некоторые другие полимерные композиции, выходящих за пределы обозначенного при постановке работы ряда объектов исследования. Это связано как с особенностями свойств ПКМ как дисперсных систем (многоуровневая неоднородность, диапазон вязкости только жидкофазных ПКМ составляет несколько порядков и др.), так и с поиском возможности прогнозирования их свойств, критериев и способов оптимизации технологических процессов их переработки. При рассмотрении сложного физико-химического процесса смешения многофазных сред, являющегося также наиболее распространенным химико-технологическим процессом, в соответствующих уравнениях движения, характеризующих динамику сред при переработке,

отмечается член, связанный с напряжением и деформацией сдвига, что позволяет оценивать изучаемые процессы с единых позиций. В вязких средах процессы диспергирования и смешения на вальцах, в экструдерах и т.п. определяются напряжением и деформацией сдвига. В дисперсных системах с малой вязкостью трудно создать высокие напряжения сдвига, обеспечивающие разрушение частиц. Для сравнения можно привести данные по напряжению сдвига в вязких и маловязких дисперсных средах. Разрушение глобул фторкаучука СКФ-26 осуществляется при пластикации его на вальцах при напряжении сдвига, равном приблизительно 5 МПа. Напряжение сдвига на межфазной поверхности при образовании эмульсии в присутствии ПАВ составляет $\approx 10^{-3}$ МПа. В жидкофазных химико-технологических процессах массоперенос может сопровождаться явлениями межфазной неустойчивости вследствие гидродинамических и гидрохимических взаимодействий. Тем не менее наряду с работой образования новой поверхности, являющейся критерием эффективности смешения в маловязких средах, можно учитывать также напряжение и деформацию сдвига.

Сопоставление маловязких и вязких композиций было проведено и при оценке их физико-механических свойств. Как уже отмечалось в 4-й главе, аналогичный характер зависимостей упруго-прочностных свойств от состава позволяет сравнивать волновое воздействие при формировании структуры и свойств пленок на основе латексов и ориентационные эффекты при пластикации на вальцах смесей полимер-полимер (каучук-пластик), отмеченные в частности у смесей фторсополимеров.

В табл. 8 дано сравнение свойств (условной прочности при разрыве и относительного удлинения в момент разрыва) латексных пленок на основе смесей бутадиен-стирольного и акрилового латексов после волнового перемешивания и на основе смесей тех же сополимеров, осажденных из латексов и подвергнутых перемешиванию в смесителе типа «Брабендер». Необходимость в получении пленок на основе смесей латексов обусловлена неудовлетворительным качеством (хрупкостью) пленок из относительно жесткоцепного бутадиен-стирольного

сополимера (при содержании стирола $\approx 65\%$). Волновое воздействие на латексы позволяет получать более однородные пленки с повышенными упруго-прочностными показателями даже при высоком содержании в смеси жесткоцепного сополимера.

Таблица 8

Физико-механические свойства пленок из композиций,
полученных разными способами

Способ обработки (смещения) полимеров	Полимеры							
	I (100%)		I:II (80:20)		I:II (50:50)		II (100%)	
	σ , Н/мм ²	ϵ , %	σ , Н/мм ²	ϵ , %	σ , Н/мм ²	ϵ , %	σ , Н/мм ²	ϵ , %
В твердой фазе (Брабендер)	2,83	120	3,78	620	3,12	1100	1,5	1100
В латексной форме: а) механическая мешалка	2,32	880	3,46	1100	2,0	1000	1,8	1200
б) вибровоздействие (5 мин)	4,34	820	4,46	840	3,15	950	2,0	1300
в) вибровоздействие (10 мин)	6,5	650	6,99	820	3,72	980	2,2	1200

I – сополимер бутадиена со стиролом (СКС-65)

II – сополимер бутилакрилата с метилметакрилатом и метакриловой кислотой (АК-252 Б)

Сравнительный анализ полученных результатов свидетельствует об эффективности волнового воздействия при получении пленок с повышенными физико-механическими свойствами.

В соответствии со структурной иерархией анализ метастабильных многокомпонентных смесей, описание процессов равновесия и фазовых диаграмм которых представляют трудности, поиск возможных корреляций между их структурой и свойствами можно проводить на микро- и макроуровнях. На макроуровне при прочих равных условиях процесс переработки

(перерабатываемость – П) описывается сложной функцией многих переменных, например: $\Pi = f(\eta, \dot{\gamma}, \tau, \rho, t, T \text{ и др.})$, где η – вязкость, $\dot{\gamma}$ – скорость деформации сдвига, τ – напряжение сдвига, ρ – плотность, t – время, T – температура). На микроскопическом уровне Π является не менее сложной, обычно нелинейной функцией параметров структуры молекулярного, надмолекулярного и коллоидного подуровней. Под оптимальным процессом переработки ПКМ можно подразумевать такой процесс получения данного материала, который позволяет при минимально необходимых энергозатратах (на всех этапах технологической цепочки) реализовать максимально возможный для него уровень свойств.

В связи с отсутствием адекватной физической модели зависимости степени дисперсности многофазной системы от параметров механического воздействия в процессах переработки (в частности, при волновом воздействии) представлялось актуальным построение упрощенной модели для понимания качественного характера динамики рассматриваемых процессов. При разработке столь сложных систем и дальнейшем развитии принципов их создания целесообразно использование комплексного, системного подхода. Используя выражение для критерия разрушения и критерия образования частиц дисперсной фазы многофазного потока, полученное с помощью методов системного анализа и механики гетерогенных сред для частного случая энергетического воздействия (электромагнитного поля), а также разложения диссипативной функции системы, состоящей из несущей фазы (фаза 1), дисперсной фазы (фаза 2) и механического поля (рабочие органы перерабатывающего оборудования или волнового воздействия), были получены аналитические выражения для критериев разрушения и функций измельчения (вероятности разрушения $A(r)$ и распределительной функции $B(r, \gamma)$, где r, γ – размеры частиц дисперсной фазы):

$$A(r) = K, \frac{K_3 \tau}{Ka_r^2 (2\sigma_{r1} - \sigma_{r,r}) - K_4 (p\omega / \rho_1)}$$

$$B(r, \gamma) = K_{rr} \frac{K_3 \tau}{(r/\gamma) K a_r^2 (2\sigma_{r1} - \sigma_{rr}) + K_1 (r/\gamma)^{K_2} - K_4 (p\omega / \rho_1)}$$

где σ_{r1} , σ_{r1} – свободная энергия единицы поверхности раздела несущей фазы и частиц дисперсной фазы объемами от r до $r+dr$ и от γ до $\gamma+d\gamma$;

σ_{rr} , σ_{rr} – свободная энергия единицы поверхности раздела частиц дисперсной фазы объемами от r до $r+dr$ и от γ до $\gamma+d\gamma$;

a_r , a_γ – эквивалентные размеры частиц дисперсной фазы объемами r и γ ;

p – амплитуда колебаний волн давления;

ω – частота колебаний волн давления;

ρ_1 – плотность несущей фазы;

K, K_1, K_2, K_3, K_4 – коэффициенты пропорциональности.

Если представить процесс диспергирования (диспергирующего смешения) в многофазной системе, подвергаемой либо механическому, либо волновому воздействию, то из полученных аналитических выражений можно заключить, что вероятность разрушения в первом случае, когда она определяется главным образом напряжением сдвига (волновыми эффектами можно пренебречь) меньше, чем во втором, когда определяющим является волновое воздействие. При этом распределительные функции также различаются между собой, что находит подтверждение в экспериментальных данных по оценке распределения частиц по размерам в жидкофазных дисперсных системах, полученных при разных воздействиях.

В качестве примера волнового воздействия на жидкофазные композиции можно привести сопоставление экспериментальных и расчетных данных по дисперсности модельных систем масло/вода. Исходя из формулы для определения максимального размера диспергируемых капель, полученной с использованием теории Колмогорова–Хинце, $d_{\max} \approx (\sigma/\rho)^{3/5} E^{-2/5} \approx (21,46 / 10^{-6})^{3/5} \cdot (93)^{-2/5} \approx 1,027 \cdot 10^{-6}$ м, что можно считать удовлетворительным

совпадением с экспериментальными данными (0,7 – 1,1 мкм). Адекватность экспериментальных (1, 2) и расчетных (1', 2') данных при оценке минимальных (2, 2') и максимальных (1, 1') размеров диспергируемых при волновом воздействии каплей эмульсии в зависимости от скорости диссипации энергии видна также из рис. 11.

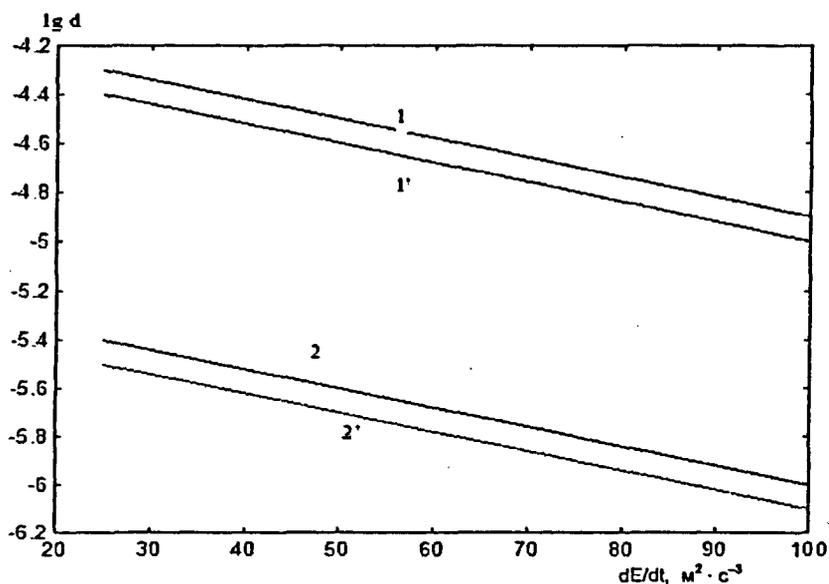


Рис. 11. Зависимость размеров частиц (капель эмульсии) от скорости диссипации энергии.

6.2. Использование принципов создания ПКМ при разработке композиций пониженной горючести

Иллюстрацией преимущественно сдвигового воздействия является переработка на традиционном оборудовании (резиносмеситель, вальцы) концентрированных дисперсий, примером которых были композиции на основе полисилоксанового каучука. В соответствии с техническими требованиями авиатехники была разработана рецептура цветных самозатухающих резиновых смесей на основе каучука СКТВ и антипирена типа декабромдифенила (ДБДФ). Отмечен синергический эффект при совместном использовании ДБДФ и оксида алюминия. В комбинации с трикотажем из фенилона они применены в

разработанной технологии изготовления длинномерных резинотканевых уплотнителей для авиатехники. Разработана также рецептура самозатухающей резиновой смеси с повышенными упруго-прочностными свойствами на основе композиции бутадиен-нитрильного и хлоропренового каучуков (типа НО-68-1) и технология получения уплотнителей из нее для аэродинамической трубы.

6.3. О некоторых аспектах оптимизации процесса переработки ПКМ

Помимо вычисления вероятностных характеристик и функций распределения системный анализ может быть использован для разработки алгоритма оптимизации и прогнозирования свойств ПКМ. Исходя из понятий физико-химической системы и технологического оператора, в результате реализации этапов системного анализа получается модуль (модульный оператор) процесса смешения.

По аналогии со смешением сыпучих материалов в вибрационном смесителе был предложен алгоритм расчета с помощью модуля оптимальных технологических параметров волнового воздействия на жидкофазную обрабатываемую среду. Он должен включать:

- 1) задание начальных условий процесса виброперемешивания (исходные свойства смешиваемых компонентов);
- 2) задание загрузки вибрационного смесителя в соответствии с его геометрическими размерами;
- 3) задание значений технологических параметров (частоты ω и амплитуды давления p) для определения физико-механических показателей (например, напряжения при разрыве и относительного удлинения в момент разрыва) и эксплуатационных характеристик материала;
- 4) выявление оптимальных параметров процесса (расчет на основании опытных данных зависимостей свойств ПКМ от заданных состава и условий смешения методом математического планирования и анализа эксперимента).

Иллюстрацией использования предложенного алгоритма может служить оптимизация процесса получения пленок из названных выше смесей латексов с применением матрицы планирования и оценки уравнений регрессии.

На основе полученных экспериментальных данных путем сравнения потребляемых мощностей электродвигателей был сделан расчет энергетических затрат на приготовление равных количеств дисперсий (эмульсий) волновым и традиционным способами. Оценка показала, что энергетические затраты на обработку 1 л эмульсии на волновой установке почти на порядок ниже, чем при использовании лабораторной мешалки (0,046 и 0,330 кВт соответственно) при более высокой достигаемой степени дисперсности. Существенно, что при оценке удельных затрат в расчете на образование единицы межфазной поверхности эти различия еще заметнее и составляют не менее двух порядков (10^{-3} и 10^{-1} кВт/м²), что свидетельствует о высокой энергетической эффективности волновой технологии.

Обобщая полученные в работе данные и принимая во внимание рассмотренный теоретический материал, с использованием коллоидно-химического подхода может быть предложено феноменологическое описание механизма волнового воздействия на многофазные полимерные дисперсные системы. Такой механизм основывается на оценке волнового влияния на динамическое поведение дисперсионной среды, изучении состояния межфазной поверхности и межфазного взаимодействия, а также структуры и свойств полимерной фазы. В зависимости от интенсивности волнового воздействия (частота, амплитуда, время) могут осуществляться интенсификация виброперемешивания (повышение степени дисперсности), повышение однородности системы (сужение распределения частиц по размерам), агрегативной устойчивости, дезагрегация, изменение структурно-морфологической организации полимера. Исследование релаксационных свойств полимерных систем (данные по механическим и диэлектрическим потерям, ЯМР-релаксации) свидетельствуют о связи волнового воздействия с изменением локальной и трансляционной подвижности различных кинетических единиц

полимерной системы. Таким образом интенсификация массопереноса под влиянием волнового воздействия имеет место в дисперсной фазе, дисперсионной среде и в межфазном слое.

Влияние волнового воздействия, осуществляемого при непосредственном возбуждении нелинейных колебаний в многокомпонентных системах, содержащих жидкую фазу, отмечается на разных уровнях структурной организации и проявляется далее в композициях при формировании комплекса свойств материалов на их основе.

В результате проведенных исследований были разработаны полимерные композиционные материалы различного типа, а также технологии их изготовления.

Производственное опробование прошли технологии изготовления ряда ЛКМ (акриловая дисперсия, пентафталевый лак, клей АДМ-К), а также самозатухающей резиновой смеси на основе комбинации бутадиен-нитрильного и хлоропренового каучуков (типа НО-68-1) и технология изготовления из нее крупногабаритных длинномерных уплотнителей для аэродинамической трубы; технология изготовления уплотнителей самозатухающих резинотканевых (с использованием трикотажа из фенилона) для авиатехники (ТР 51-300505-84).

Технологии изготовления самозатухающей резиновой смеси 51-1655 на основе полисилоксанового каучука СКТВ и антипирена типа декабромдифенила (ТР 51-300081) – [А.с. № 555122], самозатухающих ковров для авиатехники (ТР 51-300506-84) внедрены в производство.

Получили положительное заключение потребителей (Институт хирургии им. А.В. Вишневского) наполненные нетканые материалы в качестве компонентов медицинских перевязочных средств, полученные с использованием волновой технологии.

Разработана технология получения фильтровальных нетканых материалов, обладающих сорбционной способностью для очистки жидких сред от различных примесей (ионы тяжелых металлов, ПАВ, нефтепродукты).

ВЫВОДЫ

1. При систематическом исследовании волнового воздействия на многокомпонентные системы установлено существенное влияние волнового поля на дисперсность и устойчивость дисперсных систем (эмульсий, лакокрасочных материалов, латексных композиций, суспензии мела и других наполнителей в воде и водных растворах полимеров).
2. Обоснована эффективность применения волнового воздействия на свойства полимерных композиций, содержащих жидкую фазу, на всех этапах формирования сложных многокомпонентных систем – от получения полимеров до создания ПКМ.
3. Показано, что нелинейный характер зависимостей свойств ПКМ от параметров механического воздействия обусловлен многоуровневой неоднородностью многофазных многокомпонентных систем. Выявлены закономерности влияния нелинейных колебаний (интенсивности и времени воздействия) на свойства гетерогенных многофазных систем на основе эмульсий и полимерных суспензий (дисперсность, структурно-морфологическая организация, межфазные взаимодействия, релаксационные свойства).
4. С помощью структурно-чувствительных методов (электронно-зондовый микроанализ, ИК-спектроскопия, ЯМР-релаксация, диэлектрические и механические потери, оценка электропроводности и степени дисперсности) влияние волнового воздействия продемонстрировано на разных уровнях структурной организации полимерных композиций – интенсификация массообменных процессов, изменение степени дисперсности и распределения частиц по размерам, межфазного взаимодействия, морфологии пленок.
5. Показано, что под влиянием волнового воздействия имеет место ускорение химических превращений (синтез бифункциональных олигомеров на основе олигобутандиола и полиоксипропиленгликоля, эмульсионная полимеризация акриловых мономеров), сопровождающееся изменением

свойств конечных полимеров, что позволяет использовать волновое воздействие на формирование свойств ПКМ на стадии синтеза полимеров.

6. С использованием элементов системного анализа обоснована концепция об общности критерия напряжения сдвига в процессах получения и переработки ПКМ в широком диапазоне вязкости, сопровождающихся изменением величины суммарной межфазной поверхности. Разработан алгоритм оптимизации процессов переработки ПКМ при волновом воздействии.
7. С использованием коллоидно-химических представлений и теоретических положений о динамических процессах в модельных гетерогенных средах дано феноменологическое описание механизма волнового воздействия на многофазные полимерные дисперсные системы.
8. Установлено повышение физико-механических показателей и эксплуатационных свойств ПКМ на примере нетканых материалов, полученных на основе композиций, прошедших виброобработку.
9. С использованием нетканых основ и наполненных пропиточных композиций, подвергнутых виброобработке, разработаны технологии получения ПКМ для использования их в качестве сорбционных материалов с улучшенными функциональными свойствами (в составе медицинских перевязочных средств, в качестве фильтровальных материалов для очистки жидких сред от примесей).
10. Сформулированы принципы формирования комплекса свойств ПКМ с пониженной горючестью на основе полисилоксанового каучука и трикотажа из фенилона с использованием рецептурно-технологического фактора. Разработана рецептура самозатухающей резины 51-1655 на основе полисилоксанового каучука СКТВ и антипирена типа декабромдифенила. Оформлен технологический регламент, на основании которого организовано производство указанной резиновой смеси. Разработана технология производства и освоен выпуск изделий пониженной горючести для авиатехники.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Фомин В.Н. Физико-химические факторы динамического поведения многофазных систем при механическом воздействии. М., Спутник, 2003, 51 с.
2. Фомин В.Н. Влияние механических воздействий на формирование свойств многокомпонентных систем. М.: Наука, 2004. – 82 с.
3. Толстухина Ф.С., Фомин В.Н. Некоторые свойства вулканизатов на основе смесей каучука СКФ-26 с фторопластиками. // Каучук и резина, 1970, № 6, с. 10–12.
4. Толстухина Ф.С., Котов Ю.И., Фомин В.Н. Исследование структуры пленок из некоторых фторсополимеров и их смесей. // Каучук и резина, 1971, № 4, с. 8–9.
5. Шашков А.С., Фомин В.Н. // Изучение системы каучук–пластик методом ЯМР. // Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 12, с. 2766–2768.
6. Соколовский А.А., Котов Ю.И., Фомин В.Н. Вулканизация фторсополимеров основаниями Шиффа. // Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 12, с. 881–884.
7. Соколовский А.А., Фомин В.Н. Изучение структурирования фторсополимеров и их смесей методами ДТА и масс-спектрометрии. // Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 8, с. 575–579.
8. Фомин В.Н., Москаленко В.А. Изучение морфологии некоторых фторсополимеров и их смесей. // Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 6, с. 401–402.
9. Фомин В.Н., Трещалов В.И., Соколовский А.А. Деформационные свойства некоторых совулканизирующихся фторсополимеров. // Тезисы докл. на междунар. конф. по резине «Rubber–73», Прага, 1973, сент., секция А, с. 28–29.
10. Кузьминский А.С., Фомин В.Н., Арефьев В.П. Междунар. конференция по каучуку и резине «Rubber – 73», Каучук и резина, 1974, № 1, с. 52–56.
11. Фомин В.Н., Конгаров Г.С., Козлов В.Т., Амахина Т.С. Реологические свойства фторсополимеров и их смесей. // Каучук и резина, 1984, № 3, с. 9–10.

12. Трещалов В.И., Фомин В.Н. Композиция на основе органосилоксанового каучука. // Авт. свид. СССР № 555122, 1976.
13. Донцов А.А., Конгаров Г.С., Фомин В.Н. Композиция на основе фторкаучука. // Авт. свид. СССР, № 736607, 1980.
14. Fomin V.N., Kongarov G.S., Kozlov V.T., Amakhina T.S. Reologische Eigenschaften von Gemischen aus SKF-26 mit Vernetzungsmitteln auf Basis von Fluorpolymeren. // Kautschuk + Gummi Kunststoffe, 1985, Bd. 38, N 5, s. 426.
15. Козлов В.Т., Фомин В.Н., Пашинин В.И., Федюкин Д.Л., Чулюкина А.В., Афанасьев В.Ф., Амахина Т.С. Способ изготовления шприцованных резиновых изделий. // Авт. свид. СССР № 1104839, 1984.
16. Ганиев Р.Ф., Фомин В.Н., Жебынев Д.А., Суворова Т.П., Антонов В.Т., Новиков В.Г. Способ получения дисперсных материалов. // Авт. свид. № 1830719, 1992.
17. Фомин В.Н., Соколовский А.А., Межиковский С.М. О роли физического и химического факторов в формировании свойств композиционных материалов на основе фторсополимеров. // Тез. докл. Росс. науч.-техн. конф. «Новые материалы и технологии». М., 1997, с. 236.
18. Фомин В.Н., Межиковский С.М. Особенности «временной пластификации» в системах на основе смесей фторсополимеров. // Тез. докл. науч. конф. отделения полимеров и композиционных материалов ИХФ РАН. М., 1997.
19. Фомин В.Н., Соколовский А.А., Пономаренко А.Т. Изучение усиливающего действия теплостойкого полимерного наполнителя на свойства композиционных материалов из фторполимеров. // Проблемы машиностроения и автоматизации (ПМА), 1998, № 4, с. 80–82.
20. Фомин В.Н., Седов В.В., Козлов В.Т., Межиковский А.А. О газопроницаемости композиционных материалов на основе фторсополимеров. // ПМА, 1999, № 2, с. 73–76.
21. Фомин В.Н., Трещалов В.И. Снижение горючести композиционных материалов на основе эластомеров. // ПМА, 2000, № 3, с. 91–93.

22. Фомин В.Н. О влиянии вибрационного воздействия на свойства некоторых дисперсных систем. // ПМА, 2001, № 1, с. 88–90.
23. Фомин В.Н. Физико-химические аспекты динамического поведения многофазных систем при действии нелинейных колебаний. // Сб. научн. трудов по материалам V Междунар. науч.-техн. конф. «Вибрация–2001 (Вибрационные машины и технологии)», Курск, 2001, с. 339–352.
24. Ганиев Р.Ф., Малюкова Е.Б., Фомин В.Н. Динамические свойства некоторых многофазных систем. // Труды VIII Всеросс. конф. «Структура и динамика молекулярных систем», Йошкар-Ола, 2001, вып. 8, ч. I, с. 128–129.
25. Ганиев Р.Ф., Берлин А.А., Фомин В.Н. О влиянии волновых эффектов на полимерные композиционные материалы. // Докл. РАН, 2002, т. 385, № 4, с. 517–520.
26. Ганиев Р.Ф., Берлин А.А., Малюкова Е.Б., Фомин В.Н. Некоторые особенности формирования свойств полимерных композиционных материалов при волновом воздействии. // Докл. РАН, 2003, т. 391, № 6, с. 791–793.
27. Ганиев Р.Ф., Кашников А.М., Малюкова Е.Б., Фомин В.Н., Берлин А.А. Влияние волнового воздействия на дисперсные полимерные композиционные материалы. // Лакокрасочные материалы и их применение, 2003, № 12, с. 25–28.
28. Фомин В.Н., Трещалов В.И. О некоторых особенностях разработки, создания и применения эластомерных композиционных и конструкционных материалов. // ПМА, 2003, № 2, с. 66–71.
29. Малюкова Е.Б., Шевченко Н.К., Фомин В.Н., Наумова С.В. Исследование свойств наполненных нетканых материалов. // Тез. докл. Всеросс. науч.-техн. конф. «Современные технологии оборудования текстильной промышленности. Текстиль–2003». Москва, 2003, с. 68.
30. Ганиев Р.Ф., Фомин В.Н., Малюкова Е.Б. О влиянии волнового воздействия на дисперсные системы. // Докл. на VI Междунар. науч.-техн. конф.

- «Вибрация–2003 (Вибрационные машины и технологии)», Курск, 2003, с. 240–242.
31. Фомин В.Н. Магнитные свойства полинитрилов. // ПМА, 2003, № 1, с. 87–88.
 32. Фомин В.Н., Малюкова Е.Б., Зубов В.П., Булычев Н.А., Генералова А.Н., Кашников А.И. Влияние вибрационного воздействия на дисперсные системы. // Лакокрасочные материалы и их применение, 2004, № 10, с. 29–32.
 33. Фомин В.Н. О некоторых свойствах полимерных композиционных материалов. // Материаловедение, 2004, № 5, с. 38–42.
 34. Фомин В.Н. Износостойкость полимерных композиционных материалов на основе фторсополимеров. // ПМА, 2004, № 2, с. 71–75.
 35. Горчакова В.М., Малюкова Е.Б., Фомин В.Н., Колганова И.В. // Получение сорбционных фильтрующих материалов с повышенными эксплуатационными свойствами. // Изв. ВУЗов, сер. Техн. текст. пром., 2004, т. 280, № 5, с. 58–61.
 36. Малюкова Е.Б., Антипова Е.Н., Фомин В.Н., Киселев П.А., Булычев Н.А. Нетканые фильтровальные материалы для очистки водных сред от механических примесей и поверхностно-активных веществ. // Тез. докл. Всеросс. научн.-техн. конф. «Текстиль–2004». М., 2004, с. 83.
 37. Фомин В.Н., Малюкова Е.Б., Берлин А.А. К вопросу о критериях оптимизации процессов переработки и получения полимерных композиционных материалов. // Докл. РАН, 2004, т. 394, № 6, с. 778–781.
 38. Ганиев Р.Ф., Фомин В.Н., Малюкова Е.Б., Межиковский С.М., Берлин А.А. Динамическое поведение дисперсных систем. // Докл. РАН, 2004, т. 399, № 1, с. 85–89.
 39. Арутюнов И.А., Булычев Н.А., Зубов В.П., Генералова А.Н., Малюкова Е.Б., Фомин В.Н. Влияние ультразвуковой обработки на устойчивость водных дисперсий диоксида титана и наполнителей типа CaCO_3 . // Лакокрасочные материалы и их применение, 2004, № 11, с. 29–32.

40. Фомин В.Н., Малюкова Е.Б., Межиковский С.М., Кашников А.М. Влияние виброволнового воздействия на формирование свойств полимерных композиционных материалов на основе латексных систем. // Химическая промышленность сегодня, 2004, № 10, с. 37–40.
41. Торнер Р.В., Фомин В.Н., Межиковский С.М., Малюкова Е.Б. Динамическое поведение некоторых полимерных композиционных материалов. // Тез. докл. на XXII симпозиуме по реологии, Валдай, 2004, июнь, с. 129.
42. Ганиев Р.Ф., Фомин В.Н., Малюкова Е.Б., Беляев Ю.А., Булычев Н.А., Голикова О.А. Виброволновое воздействие на дисперсные системы. // Тез. докл. на XXIV Российской школе по проблемам науки и технологий, Миасс, 2004, июнь, с. 14.
43. Булычев Н.А., Фомин В.Н., Арутюнов И.А., Зубов В.П., Абрамов О.В., Кистерев Э.В. Влияние метода механоактивации на процесс модификации поверхности в водных дисперсных системах пигментов // Материаловедение, 2005, № 4, с. 11–16.
44. Фомин В.Н. О термических свойствах фторсополимеров. // ПМА, 2005, № 1, с. 83–89.
45. Малюкова Е.Б., Горчакова В.М., Фомин В.Н., Давыдова Г.А., Шевченко Н.К. Влияние виброволновой обработки пропиточной композиции на свойства нетканых материалов. // Хим. волокна, 2005, № 1, с. 35–37.
46. Ганиев Р.Ф., Фомин В.Н., Малюкова Е.Б. Влияние волнового воздействия при получении полимеров на формирование свойств полимерных композиционных материалов. // Докл РАН, 2005, т. 404, № 6, с. 359–361.
47. Фомин В.Н., Малюкова Е.Б., Межиковский С.М. Особенности формирования свойств некоторых полимерных композиционных материалов под влиянием волнового воздействия. // Инженерно-физический журнал, 2005, т. 78, № 5, с. 170–175.
48. Ганиев Р.Ф., Фомин В.Н., Малюкова Е.Б., Пономаренко А.Т., Сергеев А.И., Матвеев В.В., Чалых А.Е. Волновое воздействие на дисперсные системы на основе латексов. // Докл. РАН, 2005, т.403, № 6, с. 777–781.

49. Фомин В.Н., Малюкова Е.Б., Булычев Н.А., Урьев Н.Б. О коллоидно-химических свойствах некоторых полимерных композиционных материалов. // Инженерно-физический журнал, 2006, т. 79, № 1, с. 133–138.
50. Торнер Р.В., Фомин В.Н., Малюкова Е.Б., Петров С.А., Межиковский С.М. Некоторые критерии оптимизации процессов получения полимерных композиционных материалов. // ТОХТ, 2005, т. 39, № 5, с. 542–547.
51. Fomin V.N., Maljukova E.B., Ponomarenko A.T., Sergeev A.I., Chalykh A.E. The sound wave influence on polymer latex systems. // European Polymer Congress – 2005, Moscow, ref. 4441, p. 88.
52. Торнер Р.В., Петров С.А., Малюкова Е.Б., Фомин В.Н., Межиковский С.М. Некоторые критерии оптимизации процессов переработки полимерных композиционных материалов. // Химическая промышленность сегодня, 2005, № 7, с. 30–36.
53. Малюкова Е.Б., Фомин В.Н., Голикова О.А. Влияние механической обработки пропиточных композиций на свойства нетканых материалов. // Актуальные проблемы технологии нетканых текстильных материалов: сб. научн. тр. МГТУ им. А.Н. Косыгина. М., 2005, с. 57–66.
54. Белокурова Г.Б., Голикова О.А., Фомин В.Н., Малюкова Е.Б. О влиянии природы связующего на свойства полимерных композиционных материалов на основе текстильных волокон. // Тезисы докл. на междунар. науч.-техн. конф. «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности (Прогресс–2005)», Иваново, 30 мая – 1 июня 2005, ч. I (секции 1–6), с. 137.
55. Голикова О.А., Малюкова Е.Б., Фомин В.Н., Добыш С.В. Разработка способов получения нетканых сорбирующих материалов. // Тез. докл. Всеросс. науч.-техн. конф. «Текстиль–2005». М., 2005, с. 69.
56. Голикова О.А., Малюкова Е.Б., Фомин В.Н., Горчакова В.М., Терехова И.А. Разработка способа получения нетканых сорбирующих материалов. // Тез. докл. на V Междунар. конф. «Современные подходы к разработке и

- клиническому применению перевязочных средств, шовных материалов и полимерных имплантантов», М., 2005, с. 74–75.
57. Малюкова Е.Б., Антипова Е.Н., Фомин В.Н., Горчакова В.М., Голикова О.А. Нетканые фильтровальные материалы для очистки водных сред от механических примесей и поверхностно-активных веществ. // Изв. ВУЗов, сер. Техн. текст. пром., 2006, т. 282, № 1, с. 60–63.
58. Ганиев Р.Ф., Булычев Н.А., Фомин В.Н., Арутюнов И.А., Айзенбах С.Д., Малюкова Е.Б., Зубов В.П. Влияние механоактивации на процесс модификации поверхности в водных дисперсных системах пигментов. // Докл. РАН, 2006, т. 407, № 4, с. 499–501.
59. Ганиев Р.Ф., Фомин В.Н., Малюкова Е.Б., Горчакова В.М., Чалых А.Е., Берлин А.А. О факторе «памяти» при формировании свойств полимерных композиционных материалов под влиянием волнового воздействия. // Докл. РАН, 2006, т. 408, № 1, с. 75–77.
60. Фомин В.Н., Малюкова Е.Б., Чалых А.Е. Влияние волнового воздействия на свойства некоторых полимерных дисперсий и полимерных композиционных материалов. // Тез. докл. на XXIII симпозиуме по реологии, Валдай, 2006, с. 124.

Фомин

Типография ИМАШ РАН
Зак. № 56, автореферат
48 стр. Тир. 100 экз.
25 апреля 2006