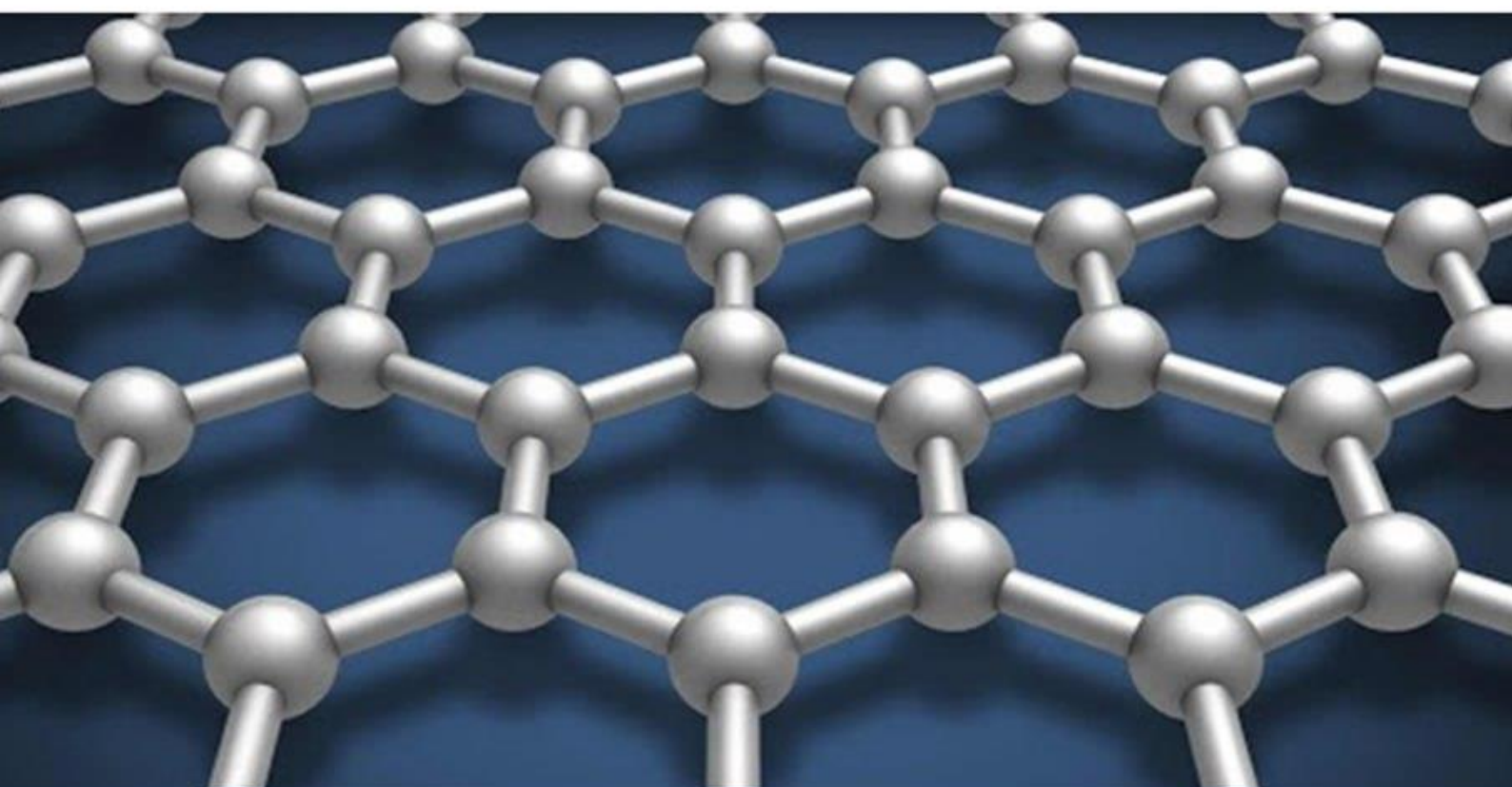


O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал

Композиционные материалы

10. Хорошавин Л.Б., Перепелицын В.А., Кононов В.А. Магнезиальные огнеупоры: справочник. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001. – 576с.

Kalit so'zlar: Dolomit, azot kislotasi, nordon bo'tqa, nordon suyuq faza, qattiq faza, azot kislotali parchalash, ko'pik karraligi, sirt faol modda, "PAA-gel", "Struktol SB 2195".

Dehqonobod koni dolomitini kontsentratsiyasi 20, 25 va 30 % li HNO_3 bilan qayta ishlash jarayonlariga, ko'pik karraligiga va reologik hossalari (zichlik va qovushqoqlik)ga kislota kontsentratsiyasi, harorat va sirt faol modda ("PAA-gel" va "Struktol SB 2195") larining ta'sirlari va kimyoviy tarkiblari o'rganilgan.

Ключевые слова: Доломит, азотная кислота, кислая пульпа, кислая жидкая фаза, твердая фаза, азотнокислотное разложение, кратность пены, поверхностно-активное вещество, «ПАА-гель», «Struktol SB 2195».

Влияние концентрации кислоты, температуры и поверхностно-активного вещества («ПАА-гель» и «Struktol SB 2195») на переработку доломита Дехонабадского месторождения 20, 25 и 30 % HNO_3 , влияние кратности пены и реологических свойств (плотность и вязкость) и был изучен химический состав.

Keywords: Dolomite, nitric acid, acidic pulp, acidic liquid phase, solid phase, nitric acid decomposition, foam expansion ratio, surfactant, "PAA-gel", "Struktol SB 2195".

Influence of acid concentration, temperature and surface-active substance ("PAA-gel" and "Struktol SB 2195") and processing of dolomite of Dekhonabad production 20, 25 and 30 % HNO_3 , influence of foam density and rheological properties (density and viscosity) and byl izuchen Chemical composition.

СОСТОЯНИЕ И АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ СТРУКТУР И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИИ ИЗ СМЕСЕЙ ЭПОКСИДНЫХ И ДРУГИХ ПОЛИМЕРОВ И ИХ ВЗАИМОСВЯЗИ

С.С. Негматов, Б.А. Мамедов, Н.С. Абед, К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, Р.Х. Солиев,
Ж.Н. Негматов, Р.Х. Пирматов, Б.Б. Эшмуродов

Государственное унитарное предприятие «Фан ва таракийёт» при Ташкентском государственном техническом университета имени Ислама Каримова, г.Ташкент, Узбекистан

В настоящее время в качестве связующих при получении композиционных материалов широко используются эпоксидные полимеры, модифицированные различными олигомерами и полимерами с активными функциональными группами [1-7].

Проведенные в последние годы исследования процессов модификации эпоксидных полимеров с помощью добавок однозначно показал, что определяющую роль в наблюдаемых положительных эффектах модификации играет характер образующейся в ходе синтеза или полимеризации фазовой структуры полимера [8-10]. Дальнейший прогресс в этой области в значительной мере сдерживается отсутствием научных основ регулирования фазовой структуры композиционных полимерных материалов. Для придания различных эксплуатационных свойств в эпоксидные связующие вводят как низкомолекулярные полимеры, в частности эластомеры, так и высокомолекулярные. Введение каучуковых включений в стеклообразующую полиэпоксидную матрицу является одним из эффективных способов улучшения физико-

механических свойств густосетчатых полимеров [11-18]. Ударо- и трещиностойкости эпоксиполимеров без существенного снижения их теплостойкости добивались путем введения в них в качестве модифицирующих добавок силоксановые кучуки [19]. Эти же каучуки, представляющие собой сополимеры олигобутадиена с акрилонитрилом приводят к существенному улучшению адгезионных свойств эпоксидных полимеров.

Для улучшения прочностных и деформационных свойств эпоксидных полимеров нашли применение силановые каучуки СКТ, СКТВ-1, СКТФТ-100, СКТФВ-803, СКТН. Каучуки при этом вводятся в небольших количествах и действуют по механизму легирующих добавок. Увеличение работы разрушения материала при модификации эпоксидных полимеров эластомерами объясняют образованием микрогетерофазной структуры, в которой частицы каучука, выделенные в отдельную фазу, достаточно равномерно распределяются в матрице эпоксидного полимера. При этом, основная функция каучуковой фазы

заключается в диссипации энергии разрушения материала в вершине растущей трещины [13, 14, 20]. Авторы работ [20], показали, что на увеличение работы разрушения эпоксидного материала существенное влияние оказывает соотношение между средним размером дисперсных частиц и критическим размером зоны вынужденно-эластических деформаций в острие трещины или наличие химических связей между частицами и матрицей [21,22]. При этом авторы установили, что для максимального увеличения работы разрушения необходимо ввести в матрицу мелкие частицы каучука в небольшом количестве и большое количество крупных частиц, т.е. получить эпоксидно-каучуковый композиции с бимодельным распределением частиц по размерам. В пользу такого вывода приходят авторы работы [23], где показано, что эпоксидно-каучуковый композиция с бимодельным распределением частиц по размерам характеризуется значительно большей работой разрушения по сравнению с композицией, имеющей унимодельное распределением частиц по размерам. Эти выводы подтверждены для систем ЭД-20-МФДА-СКН-8, ЭД-20-МФДА-18, ЭД-20-МФДА-ПЭР-ЗА, ДГР+ДАП+ПЭФ-ЗА [5]. В этой же работе анализируются условия повышения работы разрушения делаются выводы о том, что для получения эпоксидно-каучуковый композиций с максимально возможной величиной работы разрушения необходимо эффективное протекание и процесса взаимодействия трещин с частицами и процесса облегчения сдвиговых деформаций матрицы между частицами.

Одним из перспективных методов модифицирования эпоксидного олигомера ЭД-20 является введение в него реакционноспособных олигомеров [11, 12, 13, 24, 25]. При получении адгезивов, литьевых компаундов повышенной термостойкости нашли применение олигоуретандиакрилаты и олигоуретандиалкилаты [26]. По сравнению традиционными пластификаторами эти олигомеры не мигрируют и хорошо совмещаются с эпоксидным олигомером.

Одним из путей повышения термоокислительной стабильности и деформационной теплостойкости эпоксидных полимеров является использование отвердителей с высокой функциональностью и модифицирование олигомеров соединениями повышенной термостойкости. В работе указывается на повышенную теплостойкость эпоксидных полимеров, модифицированных фенолформальдегидными [28], силоксановыми

полимерами [6], имидазольными соединениями, высокомолекулярными продуктами, содержащими фурановые циклы и некоторыми другими полуфункциональными соединениями, химическое строение которых предполагает повышенную теплостойкость и взаимодействие с эпоксидными олигомерами [27].

По своей вероятности взаимоусиление эпоксидных полимеров, полимерными близкими по значениям их модульной связаны с эффектом описанными в работах [18]. Поскольку смешиваемые полимеры, как правило, неодинаковы по их физическим и деформационным прочностным свойствам, это создает ту оптимальную неоднородную систему (микрон неоднородности), которая лучше сопротивляется разрушению под действием внутренних или внешних сил [28]. Так же принят другой механизм взаимоусиления. Как известно энергия когезии в слое сегментальной растворимости на границе раздела фаз ниже ее среднего значения для смеси, что приводит к большей скорости релаксационных процессов в этом слое. Перенапряжения в вершине трещины релаксируют при встрече с межфазным слоем, следствием чего является либо прекращение роста трещины, либо распространение ее преимущественно по границе раздела фаз.

Таким образом, эффект взаимоусиления проявляется не только для систем пластик (матрица) - каучук (дисперсная среда), но и при совмещении полимеров, находящихся в одном физическом состоянии.

Далее рассмотрим взаимосвязи между фазовой структурой и физико-механическими свойствами смесей полимер-полимерных композиционных материалов.

Смеси полимеров в силу своей несовместимости, как правило, представляют собой двухфазные коллоидные системы типа, "полимер" в полимере. Свойства подобных систем в значительной мере определяются характером их базовой структуры и физическим состоянием компонентов. В связи с этим изучение особенностей формирования таких структур, с одной стороны, и влияние их на физико-химические и физико-механические свойства полимеров, с другой, способствует определению путей целенаправленного формирования свойств материалов на основе смесей композиции полимеров.

Наибольшее количество работ посвящено выяснению влияния размера частиц дисперсного полимера на свойства смеси [29].

Наиболее подробно исследовано влияние размера частиц эластомеров на

ударопрочность пластических масс. Большинство авторов считают, что оптимальным размером частиц каучука следует считать 0,1-10 мкм [18]. Обычно ударопрочные пластики, в которых содержатся дисперсии эластомера, содержат окклюдированные микрочастицы пластика, причем это характерно для ударопрочного полистирола, для АВС и эпоксидных полимеров [30]. Минимальный размер частиц дисперсной фазы каучука в матрице стеклообразного полимера определяется радиусом кривизны растущей трещины: эффект повышения стойкости к удару исчезает, когда диаметр частицы становится меньше радиуса кривизны растущей трещины, равного приблизительно 0,1 мкм [31]. Таким образом, основная функция каучуковой фазы заключается в диссипации энергии разрушения материала в вершине растущей трещины. Наличие второй фазы, по мнению одних авторов [2, 3] является достаточным условием для обеспечения высокого модифицирующего эффекта, по мнению других [31, 32], необходимо также химическое связывание частиц каучука со стеклообразной матрицей. Авторы работы [23] доказали необходимость наличия химической связи между дисперсной и дисперсионными фазами. Если размер частиц дисперсной фазы мал, механическая связь приближается по своим свойствам к гомополимерам, где каучук играет роль пластификатора системы, не повышая свойств системы. Слишком крупные частицы приводят к возникновению больших неоднородностей по объему полимерного материала.

Дисперсная фаза эластомеров в стеклообразном полимере обеспечивает не только увеличение ударной вязкости, но и повышение прочности при одноосном растяжении, что особенно эффективно проявляется в термореактивных полимерах типа эпоксидных, полиэфирных [4, 13, 24, 26]. В этих случаях разрушения материала происходит по механизму хрупкого разрушения, на что указывают малые значения разрывного удлинения. Как и в случаях удара, так и в случае одноосного растяжения трещина распространяется с большой скоростью. Это обстоятельство надвигает требование к повышенной эластичности каучука - его температура стеклования должна сильно отличаться от температуры испытания, иначе в условиях быстрого прорастания трещин частицы каучука фактически ведут себя как стеклообразные включения в стеклообразной матрице [18].

Авторы [23, 22] отмечают, что "улучшение" прочностных, реологических и

деформационных свойств модифицированных стеклообразных полимеров, по-видимому происходит за счет проникания легирующих веществ (малые добавки каучука) в дефектные зоны стеклообразного полимера, возникающие при химическом формовании. При этом возрастает подвижность всей системы, ускоряется процессы релаксации, которые протекают достаточно полно и быстро, что в свою очередь снижает остаточные микронапряжения. Внешнее проявление этого эффекта аналогично изменению свойств смесей полимеров при возникновении термодинамически устойчивых эмульсий [248, 25].

При течении двухфазных смесей полимеров возникает анизотропия свойств, которая является следствием анизотропии фазовой структуры. Наряду с релаксацией молекулярных клубков, ориентированных в потоке, в двухфазной системе происходит релаксация формы самих частиц, что приводит к повышенной анизотропии смеси полимеров [18]. Следствием этого является возникновение избыточных нормальных направлений в смеси полимеров в процессе сдвига и повышение ее эластичности по сравнению с аддитивными значениями.

Анизометричность частиц дисперсной фазы, крайним выражением которой является образование волокнистой структуры, ориентированной в направлении деформирующих усилий, приводит к анизотропии механических свойств. В работах [26] показано, что относительный прирост прочности вдоль оси ориентации в вулканизатах смесей СКД-СКН-18 составляет 20 %, а в вулканизатах отдель-СКД или СКН-18 - всего 4-6 %. В еще большей степени эффект анизотропии прочности проявляется для смесей с участием кристаллических и стеклообразных полимеров, когда анизометрические частицы дисперсной фазы фиксируются благодаря быстрой кристаллизации. Так, смесь ПЭ-ВК (1:1) имеет прочность вдоль направления экструзии (баз вытяжки), более чем в два раза превышающую прочность в перпендикулярном направлении. В этих же условиях экструзии пленки из самих ПЭ и ВК практически не обладают анизотропией прочности [18].

Во многих случаях анизотропии распределение дисперсной фазы смеси полимеров является положительным явлением, вызывая эффект армирования и упрочнение смеси даже без преимущественной ориентации волокон дисперсной фазы. Это показано на примере эпoxисилоксановых полимеров [24, 25] и на других примерах. Волокнообразование

частицами дисперсной фазы приводит к возможности создания напряженных конструкций. Частицы неправильной формы возникает также при получении пленок из растворов [16].

При смешении полимеров аддитивность некоторых показателей, в частности плотности, означает пропорциональное ее изменение с изменением объемной доли компонентов. Отклонение от аддитивности указывает на изменение свободного объема смеси. «Совместимость» компонентов смеси, т.е. способность образовывать однофазную систему при смешении, обуславливает повышение плотности смеси по сравнению с аддитивными значениями; «несовместимость» приводит к понижению плотности [26]. Как отмечает [18] Кулезнев В.Н., мнение это неверное, поскольку образование однофазной смеси приводит к разрыхлению системы, поскольку полимеры в большинстве своем изоморфны, которая сказывается на плотности упаковки кристаллическом и аморфном состояниях. Таким образом, плотность смеси полимеров должна зависеть от способа получения и не может служить критерием «совместимости» компонентов. На примере ПС и полиуретана [2] показано, что их плотность равна или выше аддитивной величины в зависимости от способа получения смеси. Если эту же смесь получали на вальцах, то при всех соотношениях компонентов плотность намного ниже активной [2]. Примеры на основе несовместимых смесей с плотностью выше аддитивной приведены в работе [27]. Таким образом, показатель плотности может являться показателем структуры, но характер ее изменения при смешении не отвечает на вопрос о «совместимости» полимеров.

Предполагается большое внимание фазовой структуры на показатель диффузии газов и жидкостей через композиции из смеси полимеров. Введение полимера с пониженной газопроницаемостью уменьшает газопроницаемость основного полимера и путем создания анизотропных структур удается регулировать показатели водо- и газопроницаемости. В работе [28] предлагается следующее соотношение, описывающее изменение коэффициента диффузии и проницаемости от состава смеси

$$D = \frac{D_1 \exp\left(-\frac{\beta}{\varphi_1} \frac{\varphi_2}{1-\varphi_2}\right) D_2}{\frac{R^2}{l^2} (1 + \Gamma)^{-1} D_1 \exp\left(-\frac{\beta}{\varphi_1} \frac{\varphi_2}{1-\varphi_2}\right) + D_2}$$

где: D – коэффициент диффузии смеси полимеров;

D_1, D_2 – коэффициент диффузии дисперсной и дисперсионных фаз;

β – постоянная;

f_1, f_2 – доли свободного объема дисперсной и дисперсионных фаз;

R – радиус частиц дисперсной фазы;

l – толщина образца;

Γ – постоянная Генри для суммарной изотермы сорбции;

φ – объемная доля компонентов смеси.

Уравнение показывает зависимость диффузионных характеристик смеси полимеров в зависимости от размеров частиц. При одном и том же составе смеси изменение размеров частиц и их распределение в объеме стеклообразного полимера приводит к изменению коэффициента диффузии до 20% [29].

В работах [1, 30-34, 32, 35] показано, оптимальные поверхностные свойства (износостойкость, твердость, антиадгезионность) определяется содержанием и свойствами верхнего слоя смеси полимеров. В то же время они отмечают ответственность нижних слоев смеси полимеров за адгезионные и прочностные характеристики.

В.В. Верхоланцев в работе [36, 37] отмечает, что по-видимому изменение износостойкости послойно неоднородных полимеров и покрытий на их основе обусловлено тем, что в условиях изнашивания разрешение развивается после длительного передеформирования и имеет усталостный характер, при котором большое значение приобретают высокоэластические свойства полимера (появляется индукционный период изнашивания, предшествующий микроразрушению).

Таким образом, из приведенного материала видно, что регулируя фазовую структуру смесей полимеров-полимер-полимерных композиции можно эффективно количественно изменять ее свойства.

Необходимо отметить, что до настоящего времени недостаточно были изучены и разработаны композиционные полимерные материалы для получения технологической оснастки, где формируются основные элементы современного строительства железобетонных и пенобетонных конструкций. В последнее время для этой цели использовались микроизотропные материалы и работоспособность элементов оснастки на их основе не достигла требуемого уровня, особенно когда ухудшались условия получения и распалубка железобетонных конструкций.

5. Методы исследования, приборов и оборудования композиционных материалов

B.Sh. Bektemirov, Sh.A. Karimov, M.Kh. Abdurakhmonova. Key requirements on obtaining high-performance aluminum oxide-based ceramics.....	211
С.С. Негматов, Ю.К. Рахимов, Н.Б. Эрннйёзов, М.Э. Икрамова, Х.Ю. Рахимов, Т.О. Камолов, Д.Н. Раупова, Д.К. Рахмонов. Проведение лабораторно-производственных испытаний разработанных композиционных химических флотореагентов-вспенивателей.....	213
T.R. Yuldashev. Tabiiy gazlarni nordon komponentlardan absorbsion usulda tozalanish darajasining gaz va aminning haroratiga bog'liqligini tadqiqotlash.....	217
Ж.Н. Садыков, Л.В. Гальперин, З.Д. Эрматов, Н.С. Дуняшин. Исследование и разработка классификационной схемы компонентов, входящих в состав керамических флюсов для автоматической дуговой сварки.....	221
M.G. Abdukhaliylova, H.A. Babakhanova. Effect of the composition of the fountain solution on gradation and color coordinates.....	224
H.A. Zikirov, X.Ch. Mirzaqulov, R.Ch. Yorboboyev, G.E. Meyliqulova. Markaziy qizilqum fosforitlaridan nitrat va sulfat kislotali qayta ishlash asosida NPKCa o'g'itini olish jarayoni tadqiqoti.....	227
O'D. Raxmatjanov, X.Ch. Mirzaqulov, R.Ch. Yorboboyev. Natriy sulfat va magniy sulfat tuzlari asosida astraxanit sintezi jarayoni tadqiqoti.....	231
М. Мирсаидов, Б.Х. Эшматов, Р.А. Абдикаримов. Изгиб анизотропной армированной прямоугольной консольной пластины.....	237
B.A. Muratov, X.X. Turaev, I.A. Umbarov. Mass-spektrometrik usul asosida Zn(II) va Co(II) ning atsiklovir (2-amino-((2-gidroksietoksi)metil)-1,9-digidro-6H-purin-6-OH) bilan hosil qilgan kompleks birikmalarini o'rganish.....	240
X.P. Valiev, S.H. Fayzullov, J.B. Gulomov, S.Z. Imomnazarova. Исследование комплексного извлечения ценных компонентов из цинковых кеков аммиачным методам.....	242
С.С. Негматов, К.С. Негматова, Н.С. Абед, Т.У. Улмасов, С.С. Жовлиев, Б.Б. Хаимнов, Ж.Н. Негматов, Ф.М. Наврузов, Р.Х. Пирматов, Б.Б. Эшмуратов. Исследование термодинамических и структурных характеристик взаимопроникающих полимерных сеток-впс на основе термореактивных и термопластичных полимеров.....	245
С.С. Негматов, К.С. Негматова, В.С. Туляганова, Н.Х. Талипов, О.Х. Панжиев, Ж.Н. Негматов, Р.Х. Пирматов, Б.Б. Эшмуратов. Нефть ва газ кудукларини бурғилаш жараёнида деворларни маҳкамлаш мақсадида микрокремнезем ва органоминерал ингредиентлар асосида енгил цементлаштирувчи кукунли композицион материалларни ишлаб чиқишнинг долзарблиги ва уларни амалга ошириш усуллари.....	250
З.З. Яхшиева, Х.Б. Жураев, А.З. Залов, А.А. Бакахонов. Применение цифрового цветометрического анализа в определении ионов кадмия (II).....	253
С.И. Номозова, Н.И. Файзуллаев, Д.Р. Хамидов. Пропандан ароматик углеводородлар олиш учун танланган модификацияланган катализаторларнинг текстур ва физик-химий характеристикалари.....	256

6. Проблемные обзоры

Ж.Н. Садыков, Л.В. Гальперин, З.Д. Эрматов, Н.С. Дуняшин. К вопросу разработки математической модели формирования химического состава литого металла шва при автоматической дуговой сварке под слоем керамического флюса.....	259
С.С. Негматов, Б.А. Мамедов, Н.С. Абед, М.Э. Икрамова, Р.Х. Солиев, Ж.Н. Негматов, Р.Х. Пирматов, Б.Б. Эшмуратов. Исследование закономерности формирования эпоксисилоксановых полимерных материалов, применительно в рельефных элементах технологической оснастки железобетонных конструкций и керамзетобетонных панелей.....	262
O.A. Mixliyev, X.Ch. Mirzaqulov, R.Ch. Yorboboyev. Dolomit xomashyosini azot kislotali parchalash jarayonida hosil bo'lgan ko'piklanishni bartaraf etish tadqiqoti.....	266
С.С. Негматов, Б.А. Мамедов, Н.С. Абед, К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, Р.Х. Солиев, Ж.Н. Негматов, Р.Х. Пирматов, Б.Б. Эшмуратов. Состояние и анализ фазовых структур и физико-механические свойства композиции из смесей эпоксидных и других полимеров и их взаимосвязи.....	269
М.А. Каримов, Р.Р. Ешмуратова, З.А. Мухамедбаева. Применение техногенных отходов для производства портландцемента.....	273

7. Вести из лаборатории

Б.Б. Полатов, К.И. Юнусалиева, М.Ю. Рахимов. Технология получения износостойкого покрытия методом газопламенного напыления.....	276
С.С. Негматов, К.С. Негматова, В.С. Туляганова, Н.Х. Талипов, О.Х. Панжиев, Ж.Н. Негматов, Р.Х. Пирматов, Б.Б. Эшмуратов. Нефть ва газ кудукларини бурғилаш жараёнида деворларни маҳкамлаш мақсадида микрокремнезем ва органоминерал ингредиентлар асосида енгил цементлаштирувчи кукунли композицион материалларни ишлаб чиқишнинг долзарблиги ва уларни амалга ошириш усуллари.....	278
К.С. Негматова, Д.Н. Раупова, З.А. Анварова. Исследование и разработка эффективных и технологически приемлемых катализаторов для получения ацетатов целлюлозы.....	280
К.С. Негматова, Д.Н. Раупова, З.А. Анварова. Разработка эффективной технологии получения композиций и пленочных материалов на основе ацетата целлюлозы.....	282