

Індекс 74555

ХІМІЧНА ПРОМИСЛОВОСТЬ України



6
2013

НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЖУРНАЛ

ХІМІЧНА ПРОМИСЛОВІСТЬ України

№6(119)

2013

Заснований у вересні 1993 р.
Виходить 6 разів на рік

ЗМІСТ

Нові технологічні процеси

- Артус М.І.*
Дослідження процесу конверсії натрій сульфату, калій і магній хлориду в середовищі шенітового розчину 3
- Собченко В.В., Негода А.А., Кліщ О.В.*
Термодинамічний аналіз процесу газифікації тирси у вихровому апараті 7
- Маслош В.З., Бурлуцкая Е.В., Маслош О.В., Тараненко Н.Н.*
Водорастворимые смолы. Синтез и свойства 10
- Шапкин В.П., Мороз А.В.*
Синтез 5,13-дiazопирантрона из 1-хлор-2-аминоантрахинона 14

Полімери та композиційні матеріали

- Конюшенко В.П.*
Антикорозійний захист зони зварних стиків сталевих трубопроводів полімерними покриттями. Новий спосіб активації поверхні поліолефінів 21
- Булах В.Ю., Сидоренко А.В., Сова Н.В., Савченко Б.М., Шаповал О.В., Пахаренко В.О.*
Отримання біодеградабельних полімерів на основі поліетилену 27
- Ильина Е.Ю., Жуковская Н.В., Кашук С.В., Поднебесный А.П.*
Кремнийорганический клей-герметик. Влияние скорости вулканизации на адгезию к металлу 30
- Дребезова Л.П., Савельева Н.В., Пасько Н.І., Піднебесний А.П.*
Термоеластопласти різних марок. Дослідження під час виготовлення ущільнювачів 32

<i>Сокольський О.Л., Івіцький І.І., Сівецький В.І., Мікульонок І.О.</i>	
Числове моделювання впливу пристінного шару на процес течії полімеру в переробному обладнанні	34
<i>Старокадомский Д.Л., Телегеев И.Г., Ткаченко А.А.</i>	
Модифіцирование нанокремнезёма акрилатами: спосіб усилення епоксидно-кремнезёмних композитов	37
<i>Савченко Б.М.</i>	
Реакційна екструзія як спосіб рециклінгу поліетилентерефталату	45
<i>Куриптя Я.А., Новак Д.С., Шостак Т.С.</i>	
Поліетиленові струмопровідні композиції, наповнені графітізованою сажею. Одержання та дослідження	49
Правила безопасности при перевозке токсических (отравляющих) химических веществ (Огляд матеріалів семінарів)	
	53

Засновники журналу:

**Міністерство промислової політики України,
Українське хімічне товариство, Союз хіміків України,
АТ "ВНДХІМПРОЕКТ"**

Друкується згідно з рішенням
ВЧЕНОЇ РАДИ ТОВ "НАУКОВО-ТЕХНІЧНИЙ ЦЕНТР "ВНДХІМПРОЕКТ"
Протокол № 76 від 19.12.2013

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Головний редактор: **Голубов О.Г.**

Заступники головного редактора: Мешков В.В., Піднебесний А.П.

Члени редколегії:

*Астрелін І.М., Бурмістр М.В., Глікін М.А., Горбатко В.С.,
Грищенко С.Г., Данилов Ю.Б., Казаков В.В., Кухар В.П.,
Лапін Є.В., Нечаєв О.І., Новіков І.М., Новицький В.С.,
Ноговіцин О.В., Походенко В.Д., Слободяник М.С.,
Янковський М.А.*

Редакція:

Науковий редактор: Оніщенко С.Є.

Технічний редактор: Бабенко Л.Г.

Оригінал-макет: Скочинська Т.М.

Адреса редакції

02002, Київ, вул. М. Раскової, 15

Союз хіміків України

Тел./факс: 516•58•32; e-mail: office@chemunion.org.ua

сайт: www.chemunion.org.ua

Здано до набору 28.11.13. Підп. до друку 23.12.13.
Формат 60x84/8. Друк офсетний. Папір офсетний № 1.
Ум. друк. арк. 7,00. Зам. 0050.
Оригінал-макет та друк — видавництво "ДІА",
м. Київ, вул. Васильківська, 45, тел.: 455•91•52.

Реєстраційне свідоцтво серія KB № 6887

За достовірність викладеного матеріалу відповідальність несе автор. За зміст реклами відповідальність несе рекламодавець.
У разі передруку посилання на журнал "Хімічна промисловість України" є обов'язковим.
Редакція залишає за собою право скорочувати статті та робити редакційну правку.



/ДК 541.136

Рецензент:

Кириєнко Є.М. — к.т.н., виконавчий директор
Української асоціації "Пластмаси"

ПОЛІЕТИЛЕНОВІ СТРУМОПРОВІДНІ КОМПОЗИЦІЇ, НАПОВНЕНІ ГРАФІТИЗОВАНОЮ САЖЕЮ. ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ

Я.А. Куриптя, Д.С. Новак, к.т.н., Т.С. Шостак, к.т.н.

Київський національний університет технологій та дизайну

Одержані електропровідні полімерні композиції на основі поліетилену з нанонаповнювачем — графітизованою сажею. Досліджений вплив кількості наповнювача на електропровідні, фізико-механічні та трибологічні властивості.

Получены электропроводные полимерные композиции на основе полиэтилена с нанонаполнителем — графитизированной сажей. Исследовано влияние количества наполнителя на электропроводные, физико-механические и трибологические свойства.

Сьогоднішній темп життя і сучасні технічні можливості генерують величезний попит на нові матеріали. Багато з добре відомих матеріалів, наприклад метали, кераміка або пластмаси, не відповідають вимогам нових практичних завдань, вирішення яких можливе тільки шляхом створення багатфункціональних полімерних матеріалів із заздалегідь заданими характеристиками. Так, для сучасної електроніки, енергетики та будівництва необхідні новітні електроактивні полімери зі специфічними властивостями, якими не володіє жоден з немодифікованих полімерних матеріалів. Серед усього різноманіття полімерних матеріалів найбільш перспективними, з огляду на їх електричні, діелектричні та електрохімічні властивості, є наноструктуровані полімерні системи.

Виходячи з аналізу літературних джерел і задач, а також результатів пошукових досліджень щодо впливу нанонаповнювачів на властивості полімерних матеріалів (покривів), була досліджена можливість використання графітизованої сажі (ГС) [1] як наповнювача для матриці з поліетилену (ПЕ) [2]. Підібрані параметри виготовлення композицій, а також проведені дослідження їх фізико-механічних, трибологічних та електропровідних характеристик.

Методом гарячого пресування (при $T=185-190\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=25\text{ МПа}$) з попередньо приготовленої полімерної маси на лабораторній установці мішалки типу "диск-диск" [3] були отримані ПЕ-ГС композиції, рецептурний склад яких наведений у табл. 1.

Наповнення композиції ГС до 25% мас. пов'язано зі значним погіршенням експлуатаційних властивостей, що підтверджено попередньо проведеними дослідженнями. Отримана методом дублювання композитна ПЕ плівка, наповнена ГС, наносилась на ПП основу, що призводило до отримання двошарової плівки.

У табл. 2 наведені значення питомого поверхневого електричного опору вихідних компонентів (у вигляді порошку) для одержання ПЕ струмопровідних композицій.

Отримані зразки плівок були досліджені за електричними, фізико-механічними і трибологічними властивостями.

На рис. 1 наведена залежність властивостей електропровідної ПЕ композиції від її складу. З цього рисунку видно, що в ПЕ композиції зі збільшенням вмісту ГС в інтервалі від 5 до 25% мас. питомий поверхневий електричний опір монотонно зменшується. Це свідчить про те, що перехід електронів крізь ізолюючі про-

Таблиця 1

Рецептурний склад композицій

№ композиції	Компоненти, % мас.	
	ПЕ	ГС
1	95	5
2	90	10
3	85	15
4	80	20
5	75	25

Питомий поверхневий електричний опір вихідних компонентів

Назва матеріалу	Питомий поверхневий електричний опір, Ом
ПЕ марки 16803-070	$1,0 \cdot 10^{15}$
ГС (PUREBLACK SCD-205)	$9,2 \cdot 10^{-5}$

шарки підкоряється тунельному ефекту. Тунелювання є наслідком того, що електрону властиві як корпускулярні, так і хвильові властивості.

Виходячи з наведеного на рис. 1 графіка, слід зробити висновок, що для зменшення питомого поверхневого електричного опору можна використовувати ГС, яка підвищує електропровідність ПЕ композицій у порівнянні з ПЕ. Залежно від призначення композиції вміст наповнювача може бути в діапазоні від 5 до 25% мас., бо за вмісту наповнювача до 5% мас. властивості композиції практично незмінні, а при значеннях більше 25% мас. відбувається погіршення експлуатаційних властивостей під час переробки.

Зі збільшенням вмісту ГС в ПЕ композиції відбувається взаємодія між наповнювачем та полімером, у результаті чого міцність полімерного матеріалу (рис. 2 а) і відносне видовження (рис. 2 б) зменшуються.

ГС виконує роль активного наповнювача і тому зі збільшенням вмісту сажі в полімері міцність зменшується.

Досліджений також вплив наповнювача на триботехнічні властивості наповненого поверхневого шару.

Відомо, що в триботехнічних застосуваннях найбільш доступними й ефективними є методи модифікування полімерів із застосуванням різних наповнювачів (дисперсних та армуючих), які водночас не погіршують технологічні та експлуатаційні властивості полімерної композиції.

Досліджений вплив вмісту ГС на коефіцієнт тертя ПЕ композицій. Можна припустити, що такий спосіб модифікації поверхні поліетилену

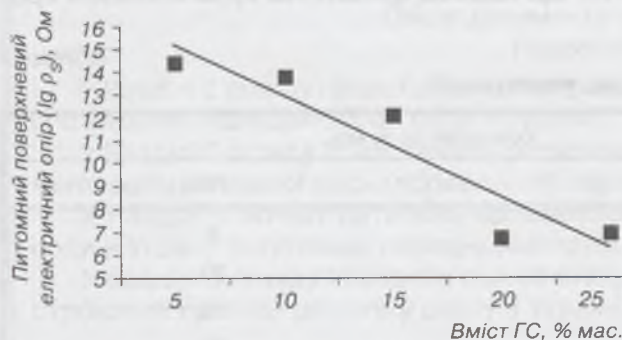


Рис. 1. Зміна питомого поверхневого електричного опору ПЕ композиції від вмісту ГС

еквівалентний введенню наповнювача в зоні фрикційного контакту (експерименти проведені за тиску 4 МПа і швидкості ковзання 0,3 м/с).

На рис. 3 наведено залежність коефіцієнта тертя ПЕ композиції від вмісту ГС.

Як видно з рис. 3, введення ГС призводить до монотонного зниження коефіцієнта тертя (f_c) у разі зростання вмісту ГС до 20% мас. Подальше зростання вмісту ГС до 25% мас. супроводжується незначним зростанням f_c полімерної композиції.

Зростання f_c для композиції, що містить 25% мас. ГС, можна пояснити частковим агрегуванням наночастинок ГС у поверхневому шарі в разі підвищення їх концентрації понад

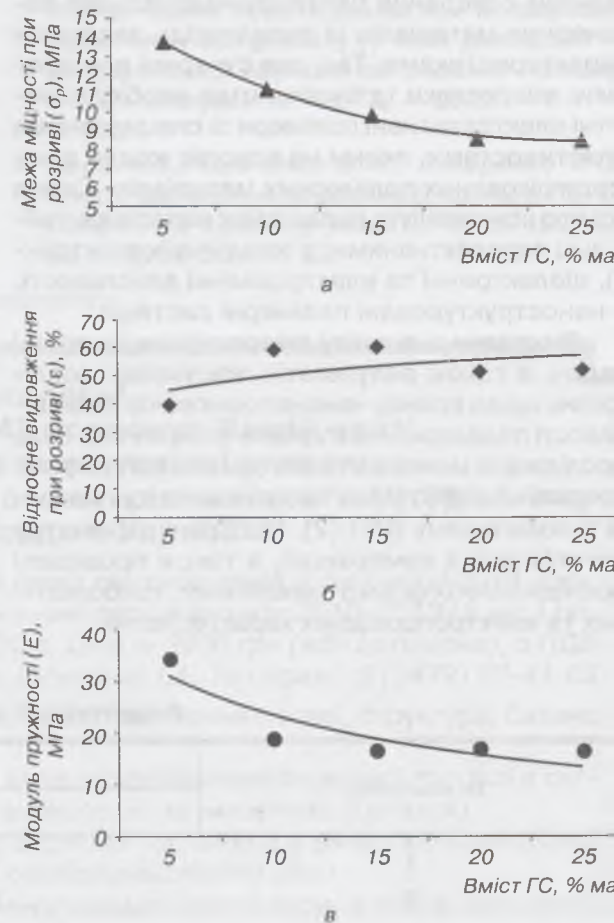


Рис. 2. Залежність властивостей ПЕ композиції від вмісту ГС: а — межа міцності при розриві; б — відносне видовження при розриві; в — модуль пружності

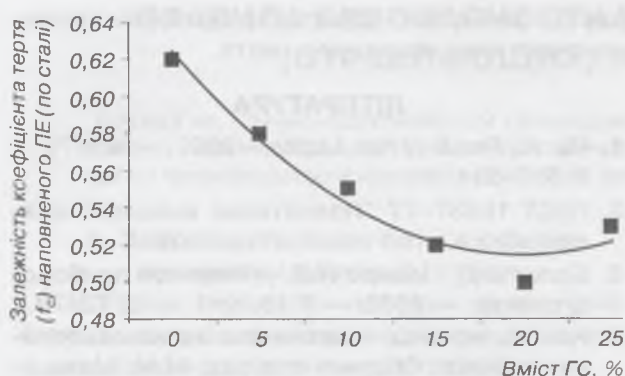


Рис. 3. Залежність коефіцієнта тертя наповненої ПЕ композиції (по сталі) від вмісту ГС

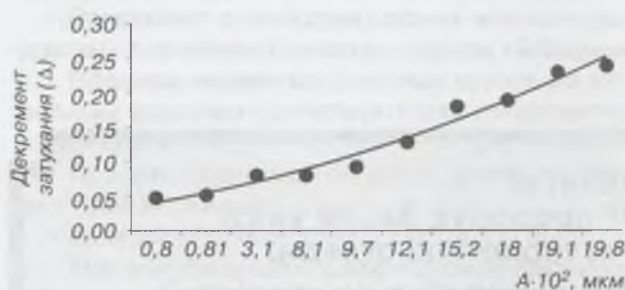


Рис. 4. Амплітудна залежність декременту затування ПЕ композиції, наповненої 20% мас. ГС

оптимальну, а також тим, що під час підвищення концентрації ГС зменшується можливість утворення на поверхні тертя тонкої плівки ПЕ, і ГС витискується з об'єму матриці під дією надлишкового тиску.

Динамічні властивості полімерів надзвичайно чутливі до всіх типів релаксаційних процесів, що дозволяє використовувати їх як індикатор структурних змін під час тертя та зношування полімерних покриттів. Показники механічних втрат (абсолютні величини, температурні та частотні положення екстремумів) представляють особливий інтерес для розуміння механізму молекулярного руху в полімерах, який, у свою чергу, визначає такі їх характеристики, як довговічність, питома поверхнева енергія руйнування, ударна в'язкість, тертя та зношування.

Інтенсивність та положення релаксаційних максимумів значною мірою залежать від типу полімеру, ступеня кристалічності, вмісту наповнювачів, вологи та низькомолекулярних фракцій, температури та частоти, за яких проводяться вимірювання [4–5].

Оскільки полімери характеризуються високими показниками механічних втрат, то перший ефект, якого слід очікувати при збільшенні амплітуди навантаження — це підвищення температури зразка, яка, у свою чергу, викликає зміну декременту затування (Δ) (рис. 4) та частоти власних коливань (рис. 5).

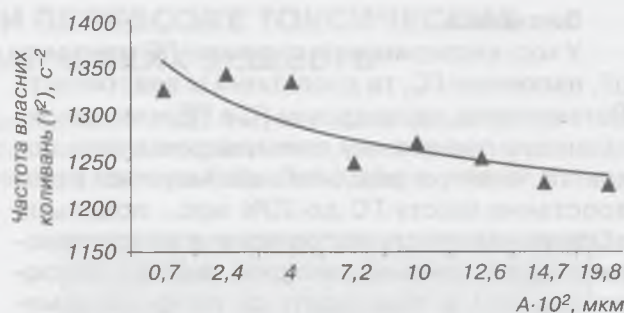


Рис. 5. Амплітудна залежність частоти власних коливань на зразок ПЕ композиції, наповненої 20% мас. ГС

Досліджена також ПЕ композиція, наповнена 20% мас. ГС, оскільки саме вона характеризується найнижчим f_c , тобто має кращі антифрикційні властивості.

Амплітуда навантаження наведена у величинах попереднього зміщення в разі збудження поверхневого шару зразка. Питоме навантаження на зразок складає 4 МПа, температура — 25 °С.

Величина декременту затування (Δ) спочатку дещо зростає зі збільшенням амплітуди до деяких критичних значень ($A=0,12$ мкм), потім інтенсивність зростання декременту зі збільшенням амплітуди різко підвищується. Непружна деформація на першій стадії, вочевидь, відповідає гістерезису першого роду, який характеризується закритою петлею, на другій стадії петля розривається, що призводить до збільшення втрат за рахунок залишкової пластичної деформації.

Оскільки величина механічних втрат визначається структурою композиційного полімерного матеріалу і незначною мірою залежить від інших факторів, суттєву зміну декременту від збільшення навантаження та амплітуди в контактних вимірюваннях можна пояснити втратами на тертя в зонах проковзування. Відомо, що область контакту при зсуві шорстких поверхонь складається із зон зчеплення, які утворюють фактичну площу контакту, та зон проковзування.

Тертя в зонах проковзування є додатковим джерелом дисипації енергії, яка зменшується зі зростанням відносної долі середньої площі зон зчеплення. Таким чином, загальна величина механічних втрат Δ є сумою втрат у зонах зчеплення Δ_z (або об'ємних втрат) та втрат на тертя в зонах проковзування Δ_n .

При високих критичних значеннях навантаження величина Δ_n наближається до нуля, що свідчить про насичення контакту, за якого площа зон зчеплення наближається до максимальної величини.

Величина частоти власних коливань зі збільшенням амплітуди закономірно зменшується, оскільки ці величини обернено пропорційні.

Висновки

У ході експериментів отримані ПЕ композиції, наповнені ГС, та досліджені їх властивості. Встановлено, що введення ГС в ПЕ композицію підвищує поверхневу електропровідність покриттів, електропровідність збільшується в разі зростання вмісту ГС до 20% мас., подальше збільшення вмісту наповнювача не супроводжується закономірним підвищенням електропровідності, а призводить до погіршення механічних властивостей. Досліджений вплив ГС на трибологічні характеристики ПЕ композицій і встановлено зменшення коефіцієнта тертя в разі вмісту ГС до 20% мас. Для цієї концентрації вивчені динамічні механічні показники, ха-

рактер зміни яких розкриває механізм впливу наночастинок на процес тертя.

ЛІТЕРАТУРА

1. Pan X., Fan Z. // Nat. Mater. — 2007. — № 6(7). — P. 507–511.
2. ГОСТ 16337–77 “Полиэтилен высокого давления”.
3. Белов В.Д., Мамро Н.В. // Научное приборостроение. — 2006. — Т. 16, № 1. — С. 72–79.
4. Наноматериалы, нанотехнология, наносистемная техника. Сборник под ред. М.М. Мальцева. — Москва: “Техносфера”, 2006. — 152 с.
5. Lifshitz J.M., Rotem A.J. // Composite Mater. — 1999. — № 3. — P. 412–417.

Шановні колеги!
ДП “Черкаський НДІТЕХІМ” пропонує Вашій увазі
найновіші аналітичні та технологічні огляди:
Фосфогіпс: сучасні методи його переробки та утилізації

Технологічний огляд 2013 року.

Обсяг документу — 93 с.

Ціна — 3600 грн (або договірна), з ПДВ

Огляд містить аналіз сучасних методів переробки та утилізації фосфогіпсу. Розглянуті основні перспективні напрямки в утилізації фосфогіпсу:

- виробництво гіпсових в'язучих із фосфогіпсу;
- сучасні технології переробки фосфогіпсу в гіпсові в'язучі;
- технологія виробництва дрібноштучних стінових виробів на основі фосфогіпсу способом напівсухого пресування;
- виробництво стінових каменів з фосфогіпсу — дигідрату, модифікованого комплексом мінеральних добавок;
- нанотехнології у виробництві фосфогіпсобетону;
- переробка фосфогіпсу в цементній промисловості;
- переробка фосфогіпсу в сірчану кислоту;
- органо-мінеральні добрива на основі фосфогіпсу;
- фосфогіпс як наповнювач у виробництві пластмас, скла;
- застосування фосфогіпсу в будівництві автомобільних доріг;
- використання піногіпсу і фосфогіпсу для очищення стічних вод від йонів важких металів;
- отримання концентрату рідкісноземельних металів (РЗМ) під час переробки фосфогіпсу;
- розроблені технології комплексної переробки фосфогіпсу, захищені патентами.

Проведений аналіз основних напрямків утилізації фосфогіпсу в Україні. Описаний світовий досвід застосування технологій переробки та утилізації фосфогіпсу промисловими підприємствами. Розглянуті новітні розробки в галузі утилізації фосфогіпсу провідними НДІ СНД.

E-mail: niitehim@uch.net
Вебсайт: <http://niitehim.ck.ua>