

УДК 621.822.6.004.67: 668.3: 631.3.02

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Псарев Дмитрий Николаевич

кандидат технических наук, доцент

Зайцев Вячеслав Викторович

студент

Мичуринский государственный аграрный университет

г. Мичуринск, Россия

e-mail: psarev_380@mail.ru

Аннотация: В статье рассмотрены основные способы получения полимерных композиционных материалов.

Ключевые слова: восстановление, корпусная деталь, подшипник, полимер, покрытие.

Полимерные композиционные материалы с дисперсными металлическими наполнителями получают синтезом новых полимеров или наполнением известных полимеров.

В первом случае необходимо специальное технологическое оборудование и процесс осуществляется в условиях специализированного химического производства.

Наполнение полимеров осуществляют формированием дисперсных металлических частиц в среде полимера или простым механическим смешиванием.

Частицы металла, имеющие в момент их образования активные центры на поверхности, вступают в хемосорбционное взаимодействие с макромолекулами полимера, в среде которого они образуются. При это образуются агрегатно-устойчивые двухфазные системы с максимально равномерным распределением

высокодисперсных частиц металла в объеме полимера [1]. Такие системы называют металлополимерными.

Различают следующие основные методы формирования дисперсных металлических частиц в среде полимера, т.е. получения металлополимеров: электролитический, электрофлотационный, электроразвуковой, термический, метод вытеснения и механохимический.

Электролитический метод

Разработан электролитический метод получения металлополимеров в двухслойной ванне с вращающимся катодом. Особенность способа заключается в том, что при электролизе водных растворов соответствующих солей (нижний слой ванны) частицы металла, выделяющиеся на горизонтально вращающемся дисковом катоде, переносятся в верхний органический слой ванны, содержащий раствор полимера. Частицы металла при этом вступают во взаимодействие с макромолекулами полимера. Полимер адсорбируется на поверхности катода, частично экранирует его, и электролиз протекает только на активных центрах, свободных от адсорбированных молекул. При этом происходит два процесса – пассивирование и электроосаждение металла.

Воздействие различных факторов (катодная плотность тока, температура, концентрация электролита и полимера, pH среды) на выход по току и на дисперсность металлических частиц, образующихся на катоде, исследованы в работе [2]. Оптимальные условия получения металлополимеров по электролитическому методу для каждой системы металл – полимер определяют опытным путем.

Недостатки метода: для промышленного применения электролитического метода получения металлополимера в двухслойной ванне с вращающимся катодом необходимо проектировать электролизеры с вращающимся валом и катодом и тоководом со специальным устройством для предотвращения искрения; невозможно получить металлополимер по непрерывной схеме.

Электрофлотационный метод

Установка включает неподвижный вертикальный цилиндрический катод, через поры которого при электролизе непрерывно подается раствор низкомолекулярного или полимерного поверхностно-активного вещества в органическом растворителе. Выделяющиеся на сильно пассивированной поверхности катода частицы металла адсорбируют поверхностно-активные вещества из органической среды, вследствие чего их поверхность становится гидрофобной. Сорбция молекул полимера на поверхности образующихся частиц способствует их отрыву от поверхности катода и флотации в верхний слой ванны. Процессу флотации способствует циркуляция азота вдоль стенок катода во время электролиза. Кроме того, азот предохраняет высокодисперсные частицы металла от окисления. Электрофлотационный метод не имеет недостатков электролитического, более технологичен и обеспечивает возможность четкого регулирования дисперсности и морфологии частиц, образующихся на катоде.

Электрозвуковой метод

Электрозвуковой метод получения металлополимеров является модификацией электролитического метода, включающего дополнительно ультразвуковое воздействие [3]. В двухслойной ванне катодом является излучатель ультразвука, приводящий к эмульгированию компонентов ванны с образованием эмульсий типа «масло в воде» и «вода в масле». Применение ультразвукового катода обеспечивает мгновенный отрыв электроосажденных частиц металла, которые обладают более высокой дисперсностью и являются монодисперсными. Достоинство электрозвукового метода заключается в глубокой модификации поверхности коллоидных металлов полимерами или поверхностно-активными веществами.

Термический метод

Некоторые органические и неорганические соединения металлов, при нагреве до определенной температуры в восстановительной атмосфере или в вакууме, разлагаются с выделением высокодисперсных частиц металлов. При

разложении таких соединений в органической среде образуются концентрированные высокодисперсные органополиметаллы [1].

При относительно низкой температуре разлагаются некоторые соли муравьиной кислоты, которые при нагревании распадаются с образованием дисперсных частиц соответствующего металла и летучих продуктов (CO_2 , CO , H_2). При температуре до 250°C разлагаются формиаты серебра, меди, никеля, кобальта, железа, свинца. Формиаты серебра, меди, никеля и кобальта при $102\dots 103^\circ\text{C}$ теряют несвязанную, а при $115\dots 137^\circ\text{C}$ – кристаллизационную воду. Интенсивные эндотермические эффекты этих солей при 192°C для никеля, 203°C для кобальта и 216°C для железа соответствуют температурам разложения их формиатов, приводящих к образованию высокодисперсных частиц этих металлов. Интенсивное разложение формиата серебра протекает уже при $64\dots 67^\circ\text{C}$. Химический анализ порошков этих металлов показал, что в них содержится в среднем около 96,3% чистого металла.

При воздействии температуры до чистого металла разлагаются и оксалаты металлов.

При относительно низкой температуре металлические фазы могут выделяться из неорганических солей, ферро- и феррисцидов железа. Исследованиями установлено, что при температуре выше 300°C в атмосфере смеси азота с водородом образуются частицы α -железа.

На основе вышеуказанных научных исследований разработан термический метод получения металлополимеров. Легко разлагающиеся соли металлов в высокодисперсном состоянии вводят в концентрированные растворы соответствующих полимеров и при интенсивном перемешивании полимер осаждают. Промытый и высушенный полимер, содержащий частицы соли, помещают в специальную установку и выдерживают в вакууме при температуре, оптимальной для разложения соли и образования металлополимера.

Полученные металлополимеры отличаются от механических смесей дисперсных металлов с полимерами высокой дисперсностью и равномерностью распределения частиц металла в объеме полимера, а также значительной

необратимой адсорбцией макромолекул на поверхности частиц металла. По этой причине физико-химические и механические свойства металлополимеров значительно улучшаются.

Термический метод рекомендуется использовать в тех случаях, когда электролитические методы непригодны по причине нерастворимости или низкой растворимости полимера, а также при затруднениях с выделением высокодисперсного металла на катоде.

Метод вытеснения

Образование высокодисперсных металлополимеров возможно путем их вытеснения из растворов солей более электроотрицательными металлами (например, вытеснение железа и кобальта цинком). Методом вытеснения получают металлополимеры на основе эпоксидно-диановой и фенолформальдегидной смол.

Механохимический метод

Существуют разновидности механохимического метода получения металлополимеров:

1. Диспергирование металлов в среде мономеров. Полимеризация мономера на свежееобразованной поверхности частиц металлов инициирована активными центрами этой поверхности.

2. Полимеризация мономера на поверхности частиц металлов, которые предварительно были диспергированы в глубоком вакууме и инертной атмосфере или в присутствии веществ, защищающих поверхность металла от интенсивного окисления [4].

3. Диспергирование металлов в среде поверхностно-активных веществ, олигомеров или полимеров, содержащих функциональные группы или кратные связи, которые способствуют хемосорбции молекул на поверхности частиц металла [5].

Особенность первого способа состоит в том, что образующаяся при измельчении поверхность имеет большую реакционную активность, по причине появления энергетически активных граней, что проявляется в резком усилении

способности к адсорбции и хемосорбции. В присутствии мономеров в момент образования такой поверхности активные центры поверхности ионного или радикального типа взаимодействуют с молекулами мономера, образуя растущий макрорадикал. В работе [6] исследованы процессы полимеризации при вибропомоле металлов, солей и оксидов в среде винильных мономеров. Исследования полимеризации различных полимеров на поверхности железа, никеля, хрома и титана при их размоле прямыми методами показали образование химически привитых к диспергируемым металлам полимеров. Совместное измельчение грубодисперсного железа и фенольноформальдегидной смолы позволили получить композиции, в которых процесс отверждения смолы ускорялся, и улучшались ее термомеханические характеристики. Это объясняется возникновением хемосорбционного взаимодействия активных групп полимера с частицами металла.

Присутствие полимера способствует более тонкому измельчению металла в шаровой мельнице [7]. Это связано с тем, что при измельчении молекулы полимера химически активизируются и взаимодействуют с обнаженными кристаллическими поверхностями частиц металла, снижая их свободную энергию, что приводит к интенсивному диспергированию металла.

При диспергировании порошков металлов в среде поверхностно-активных веществ аминного типа создаются благоприятные условия для образования химически фиксированных адсорбционных соединений.

Достоинством методов формирования дисперсных металлических частиц в среде полимера является высокая дисперсность частиц металла, их равномерное распределение в объеме полимера, глубокая модификация поверхности коллоидных металлов полимерами или поверхностно-активными веществами. К недостаткам следует отнести сложность технологических процессов и оборудования. Экономическая целесообразность реализации вышеописанных методов определяется востребованностью продукции, наличием заказов на стабильные и большие объемы производства продукции, что в современных экономических условиях проблематично.

Метод механического смешивания отличается крайней простотой, не требует сложного технологического оборудования и при минимальных затратах обеспечивает достаточно высокое повышение эффективности полимерных материалов. Механическим смешиванием можно получать полимерные композиционные материалы в условиях ремонтно-технических предприятий, ремонтных мастерских сельскохозяйственных предприятий и в ряде случаев даже при ремонте техники в полевых условиях.

В условиях мирового экономического кризиса, недостаточного финансирования предприятий АПК, при ремонте сельскохозяйственной техники и восстановлении деталей экономически целесообразно получение полимерных композиционных материалов методом механического смешивания.

Список литературы

1. Башкирцев, В. Н. Восстановление деталей машин и оборудования адгезивами [Текст]: дис ... докт. техн. наук. / Башкирцев В. Н. – М., 2004, – 397 с.
2. Натансон, Э. М. Металлополимеры на основе эпоксидно-диновой смолы ЭД-5 и коллоидного свинца [Текст] / Натансон Э. М., Химченко Ю. И., Ульберг З. Р., Швец Т. М. // Порошковая металлургия. – 1966. – № 1. – с. 29-33.
3. Василенко, В. П. Электрозвуковой метод получения высокодисперсных металлов и сплавов [Текст] / Василенко В. П., Швец Т. М., Натансон Э. М. // Укр. хим. журнал. – 1972. – № 4. – с. 387-388.
4. Натансон, Э. М. Металлополимеры на основе полистирола и высокодисперсного марганца [Текст] / Натансон Э. М., Харитинич Н. Е., Даниленко Е. Е. Сеницина В. Г. // Пластические массы. – 1969. – № 10. – с. 14-15.
5. Барамбойм, М. К. Механохимия полимеров [Текст]. – М.: Гостехиздат, 1961. – 232 с.
6. Каргин, В. А. О химической прививке на кристаллических поверхностях [Текст] / Каргин В. А., Платэ Н. А. // Высокомолекулярные соединения. – 1959. – № 2. – с. 330-331.

7. Гороховский, Г. А. Механохимическое диспергирование металлов, динамически контактирующих с полимерами [Текст] / Гороховский Г. А., Гелетуха Г. Н. // Физ.-хим. механика материалов. – 1965. – № 5. – с. 527-530.

8. Современные проблемы науки и производства в агроинженерии (учебник) / Л.В. Бобрович, А.С. Гордеев, В.И. Горшенин, С.А. Жидков, А.И. Завражнов, А.А. Завражнов, Р.И. Ли, Н.Е. Макова, К.А. Манаенков, В.В. Миронов, Н.В. Михеев, И.Г. Смирнов, В.Ф. Федоренко // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. - 2013. - № 11-1. - С. 100-101.

9. Technologies and means of mechanization for sowing sugar beet belt under the Central chernozem Russia / V. Gorshenin, S. Soloviev, A. Abrosimov, I. Drobyshev, O. Ashurkova. - 2015. - Т. VII. - С. 804.

10. Усовершенствованная технология возделывания и уборки сахарной свеклы в условиях тамбовской области / П.Н. Кузнецов, В.И. Горшенин, С.В. Соловьёв, А.Г. Абросимов // Вестник Мичуринского государственного аграрного университета. - 2014. - № 6. - С. 53-56.

11. Транспортное обеспечение коммерческой деятельности / В.И. Горшенин, Н.В. Михеев, И.А. Дробышев // Учебное пособие: учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 315100 (080401) «Товароведение и экспертиза товаров». М-во сельского хоз-ва РФ, Федеральное гос. образовательное учреждение высш. проф. образования «Мичуринский гос. аграрный ун-т». Мичуринск, Тамбовская обл., 2009. –

12. Горшенин В.И. Основные направления повышения эффективности системы обеспечения региона продовольствием / В.И. Горшенин // Нива Поволжья. - 2012. - № 3 (24). - С. 64-68.

13. Машина для обработки межствольных полос в саду / А.Н. Манаенков, В.И. Горшенин, С.Д. Алехин, А.Д. Засыпкин, К.А. Манаенков // Патент на изобретение RUS 2081531 01.03.1993

14. Курочкин А.А. Оборудование и автоматизация перерабатывающих производств / А.А. Курочкин, Г.В. Шабурова, А.С. Гордеев, А.И. Завражнов //

Учебник для ВУЗов. Сер. Учебники и учебные пособия для студентов вузов. – Москва, 2007.

15. Остриков В.В., Корнев А.Ю., Манаенков К.А. Использование масел в двигателях зарубежной техники // Сельский механизатор. - 2012. - № 5. - С. 32-33.

16. Гордеев А.С. Основы проектирования и строительства перерабатывающих предприятий / А.С. Гордеев, А.А. Курочкин, В.Д. Хмыров, Г.В. Шабурова // Учебник. Сер. Учебники и учебные пособия для высших учебных заведений. - Москва, 2002.

METHODS FOR PRODUCING POLYMER COMPOSITE MATERIALS

Psarev Dmitry Nikolaevich

candidate of technical sciences, associate Professor

Zaitsev Vyacheslav Viktorovich

student

Michurinsk State Agrarian University,

Michurinsk, Russia

Abstract: the article describes the main methods of obtaining polymer composite materials.

Keywords: restoration, body part, bearing, polymer, coating.