

обжато бетоном и, через плавно изменяющийся профиль, сможет передавать усилие на бетон. Новый вид навивки улучшает сцепление арматуры с бетоном и позволяет рассматривать композитную арматуру в качестве полноценной замены стальной для армирования бетона в гражданском и промышленном строительстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фролов, Н.П. Стеклопластиковая арматура и стеклопластбетонные конструкции. М.: Стройиздат, 1980. 104 с.
2. Караваев, И.В. К вопросу о прочности сцепления композитной арматуры с бетоном / И.В. Караваев, В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX-2016): сб. материалов XIX Междунар. науч.-практ. форума. Иваново: ИВГПУ, 2016. Ч. 2. 164 с.
3. ГОСТ 31938-2012 «Арматура композитная полимерная для армирования бетонных конструкций».
4. Бенин, А.В. Экспериментальные исследования сцепления композитной арматуры с плоской навивкой бетоном / А.В. Бенин, С.С. Семенов // Промышленное и гражданское строительство. 2013. №9. С. 74-76.
5. Приспособление для проведения испытаний по вырыванию из бетона прутка композитной арматуры: свидетельство №149570 Рос. Федерация. №201412276/28; заявл. 02.06.2014; опубл. 10.01.2015, Бюл. № 1. 3 с.

УДК 677.027.622.13+678.7

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ КОМПОЗИТОВ НАНОДИСПЕРСНЫМ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ

PHYSICO-CHEMICAL BASIS OF MODIFICATION FOR COMPOSITES BY NANODISPERSED SILICON DIOXIDE

С.А. Кокшаров¹, Н.Л. Корнилова², Ю.А. Шаммут²
S.A. Koksharov¹, N.L. Kornilova², Yu.A. Shammut²

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (г. Иваново)

²Ивановский государственный политехнический университет

¹G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (Ivanovo)

²Ivanovo State Polytechnical University (Ivanovo)

E-mail: ksa@isc-ras.ru; nkorn@mail.ru

Методом динамического светового рассеяния с измененной настройкой программы обработки результатов измерений исследованы размерные характеристики бикомпонентной системы армирующих полимерных дисперсий с добавкой нанодисперсного диоксида кремния. На экспериментальных образцах пакета костюмных тканей, дублированных армированным прокладочным материалом, показано, что введение 1...5 % минеральной добавки к массе армирующего полимера обеспечивают повышение показателя жесткости композита до 2,2 раза при одновременном увеличении его упругости на 12...13 % (абс.).

Ключевые слова: полимерное связующее; нанодиоксид кремния; полимерные дисперсии; размер наночастиц в гидрозоле; показатели жесткости и упругости полимерно-волокнистых композитных материалов

The size characteristics for two-component system from polymer dispersion matrix and nanodispersed silicon dioxide having been investigated by the method of dynamic light scattering included the modified program configuration for the processing of the experiment results. It is shown using the experimental samples of suiting

fabrics backed by reinforced cushioning materials that 1...5% mineral additives to the weight of the reinforcing polymer provide increase of the composite stiffness to 2,2 times while increasing its elasticity of 12...13 % (abs.).

Keywords: polymeric binder; silicon nanodioxide; polymeric dispersions; size of the nanoparticles in the hydrosol; stiffness and elasticity of polymer-fibrous composites.

Настоящие исследования проведены в рамках комплексной разработки научно-технологических подходов к управлению упруго-деформационными свойствами полимерно-волоконистых композитных материалов с использованием совокупности методов формирования межфазного слоя с разветвленной структурой. В основе развиваемого направления лежат современные достижения в области синтеза полимеров сложной пространственной архитектуры [1, 2]. Предметный интерес представляет получение привитых блок-сополимеров в виде полимерных щеток и гребнеобразных полимеров, строение которых предполагает присоединение к основной цепи многочисленных узкодисперсных боковых радикалов, взаимодействие между собой, что и определяет уровень жесткости макромолекул [3, 4]. Применительно к задачам дополнительного армирования полимерно-волоконистых композитных материалов разрабатываются методы наноструктурной модификации системы, обеспечивающие проникновение боковых ответвлений сополимерного связующего в поровую структуру волокнистого компонента. К ним относятся предварительное ультрадиспергирование армирующей полимерной композиции, модификация поровой структуры волокнистого компонента для эффективного ее заполнения боковыми ответвлениями сополимерного связующего [5, 6].

Дополнительные возможности регулирования упруго-деформационными свойствами композитных материалов с помощью нанонаполнителей базируются на сведениях о методах модификации полимерных и волоконистых материалов наночастицами различного вида для придания специальных потребительских свойств. Появление нанокристаллической фазы почти всегда приводит к росту прочностных характеристик аморфного состояния. Считается, что рост прочности при нанокристаллизации обусловлен, главным образом, появлением в структуре кристаллической фазы с высоким модулем упругости. Важное влияние на прочностные свойства при нанокристаллизации, кроме соотношения упругих модулей наночастиц и аморфной матрицы, оказывают структурные параметры наночастиц: их размер, объемная плотность и объемная доля, тип кристаллической решетки, текстура, характер распределения по размерам и по объему аморфной матрицы. Процессы адсорбции и хемосорбции с участием наноразмерных модифицирующих добавок, формирование межфазных границ, электроповерхностные явления могут быть значительно интенсифицированы за счет избыточной энергии атомов на поверхности наноразмерных частиц, характеризующихся пониженным значением энергии активации.

Одним из наиболее широко применяемых видов наноразмерных модифицирующих добавок является нанодисперсный диоксид кремния (НДК). Продукт выпускается также в виде гидросмеси или прозрачной жидкости. По данным исследовательской компании «Abercade», его потребление в настоящее время составляет 40% общего мирового объема производства нанопорошков [7]. Широко используется диоксид кремния в электронике и оптике, а также в обрабатывающей промышленности как абразив, краска и пластический наполнитель, покрытие и грунтовка для строительных материалов, а также как водоотталкивающее средство. Известно его применение в косметологии и фармацевтике, в качестве наполнителя в производстве резин, в производстве высокопрочной керамики и стекла, битумов и мастик, высокопрочных строительных смесей (бетонов). НДК используется также как отражающий материал для ультрафиолетового и инфракрасного излучения. После обработки поверхностей они приобретают как гидрофильные, так и липофильные свойства. Имеются сведения о достижении с использованием НДК упрочняющих эффектов при получении ультратонких полипропиленовых волокон [8], при формировании на поверхности разнообразных изделий полифункциональных наноструктурированных покрытий [9], в клеевом креплении подошвенных материалов обуви [10] и др.

Отмечается, что сложной технической задачей является введение наномодификаторов в расплавы, растворы и дисперсии полимеров и равномерное распределение частиц в них. Введение в структуру композита наноматериалов может осуществляться с помощью ингредиентов полимеризующейся композиции. Подобные эффекты могут быть использованы для регулирования глубины проникновения полимеризуемого вещества в вязко-текучем состоянии в структуру волокнистого материала и параметров образования межфазного слоя композита в соответствии с предъявляемыми к нему требованиями жесткости. В литературе, в частности, имеются сведения, что для стабилизации наноразмерных частиц металлов можно использовать полимеры с молекулярной массой 104...105 [11]. Это обусловило задачи настоящего исследования, направленного на изучение совместимости препаратов НДК с гидрозолями армирующих полимерных дисперсий, применяемых для синтеза блок-сополимерного связующего полимерно-волокнистых композитных материалов.

В качестве объектов исследования использованы гидрозоль НДК китайского производства (фирма Guangzhon Jiechuang Trading Co. Ltd), водная дисперсия акрилатных полимеров Акремос 306 (ООО «Опытный завод акриловых дисперсий» г. Дзержинск, Нижегородской обл. ТУ 2241-051-55856863-2007) и экспериментальный препарат армирующего полимера с условным обозначением ДПА 3/6 в случае выпускной (исходной) формы препарата и ДПА 3/6У для образца, подвергнутого ультрадиспергированию на роторно-пульсационной установке РПУ модели А-1.00.00 ПС в соответствии с разработанным режимом получения модельных образцов наномодифицированных полимерных дисперсий.

Определение размера наночастиц в гидрозолях осуществлялось методом динамического светового рассеяния с использованием анализатора Zetasizer Nano ZS (ф. Malvern Instruments Ltd. Англия) с учетом рекомендаций по подготовке растворов [12] и усовершенствованию метода обработки результатов измерений [13] для улучшения анализа полифракционных и многокомпонентных систем. Так, на рис. 1 кривыми 1 продемонстрирован распространенный эффект маскировки крупными частицами присутствующих в системе малоразмерных фракций дисперсной фазы. Размерный диапазон частиц препарата НДК составляет от 10 до 110 нм, и более 80 % совокупной величины показателя I приходится на фракции до 30 нм. Однако их наличие в бинарной системе не регистрируется при типовой настройке программы обработки результатов измерений.

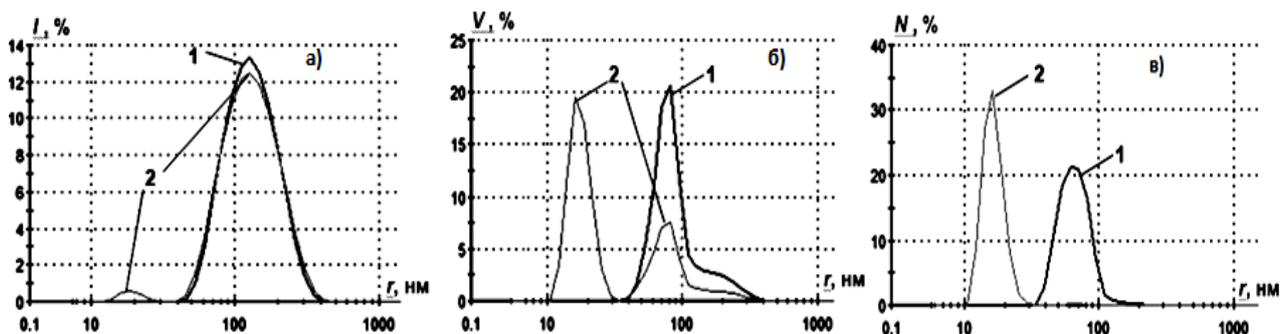


Рис. 1. Диаграммы распределения по размеру частиц величин интенсивности динамического светорассеяния I (а), относительного объема дисперсной фазы V (б) и относительного числа частиц N (в) в гидрозоле бинарной системы Акремос 306 с НДК при типовой (1) и измененной (2) настройке компьютерной измерительной программы

Анализ типовых настроек измерительной программы показал, что для уменьшения фоновых искажений, обусловленных возможным присутствием небольшого количества посторонних частиц, в систему заложено автоматическое ограничение чувствительности. В случае соблюдения необходимых условий чистоты эксперимента [12] такие меры предосторожности можно считать излишними. Для повышения регистрирующей

способности измерительной системы предложено выполнить следующую последовательность операций:

- вызывается окно обработки результатов путем выбора «Edit Result» вкладки «Edit» главного меню;
- в появляющемся окне выбирается опция «Data processing» и кнопкой «Configure...» открывается доступ к настройкам результатов измерений;
- значение показателя Lower Threshold «0,05» необходимо исправить на «0» и подтвердить изменения при закрытии вспомогательных окон.

Достижимую в результате изменения настроек измерительной системы трансформацию спектральных зависимостей демонстрируют кривые 2 на рис. 1. Прежде всего, следует обратить внимание на преобладающий вклад крупных фракций в величину интенсивности светорассеяния (фрагмент «а»). Вместе с тем их объемная доля (фрагмент «б») составляет всего лишь 35 %, а по количеству частиц ни одна из фракций крупнее 30 нм в условиях выбранного разбавления не преодолела пороговый уровень определения показателя N , равный 0,1 % (фрагмент «в»). Таким образом, наиболее объективную информацию о состоянии полифракционных систем обеспечивают данные распределения по размеру частиц относительного объема дисперсной фазы (V , %).

Введение нанодисперсной минеральной добавки целесообразно совместить с операцией ультрадиспергирования армирующей полимерной дисперсии. Изменение состояния полимерного компонента в условиях механоакустической обработки показано на рис. 2.

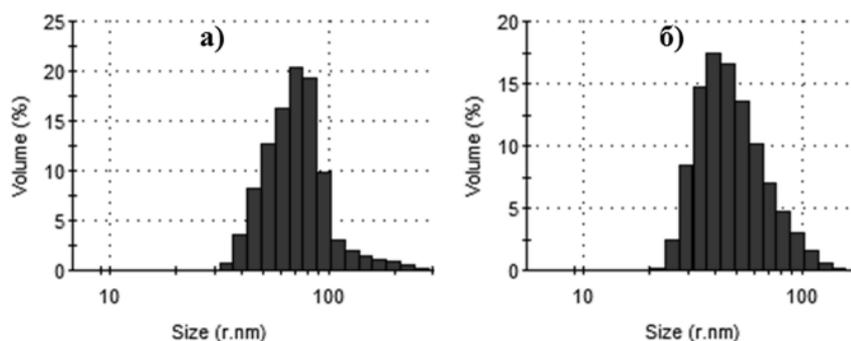


Рис. 2. Распределение относительного объема дисперсной фазы по размеру частиц в гидрозоле препаратов ДПА 3/6 (а) и ДПА 3/6У (б) (концентрация 0,025 %)

Для ультрадиспергированной формы препарата нижняя граница на размерной шкале опускается до 20 нм, а максимум смещается к 40 нм. При этом 43 % относительного объема дисперсной фазы приходится на фракции с размером менее 40 нм, что определяет потенциальную возможность их проникновения в мезопоровые пространства текстильного носителя для формирования разветвленной структуры межфазного слоя разрабатываемых полимерно-волоконистых композиционных материалов [5].

На рис. 3 представлены спектры фракционного распределения наночастиц в бикомпонентных растворах НДК и полимерной дисперсии при соотношении твердофазных компонентов 80 : 20. Анализ проведен в течение 1 часа после смешения препаратов.

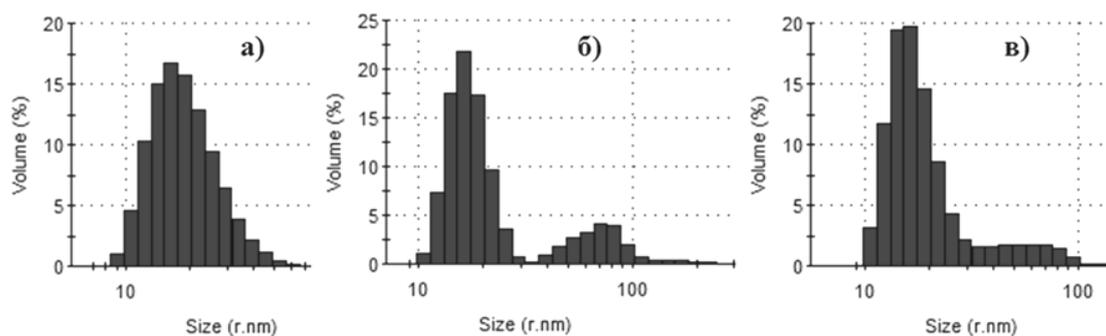


Рис. 3. Распределение относительного объема дисперсной фазы по размеру частиц в гидрозоле НДК (а) и его смесей с ДПА 3/6 (б) и ДПА 3/6У (в)

Бимодальный характер диаграмм (б) и (в) с сохранением положения доминирующих фракций отражает присутствие в системе обоих компонентов в неизменном состоянии.

Вместе с тем, как следует из данных рис. 4, межчастичные взаимодействия в системе могут иметь место. После 24-часовой выдержки суммарная доля относительного объема малоразмерных фракций НДК сокращается в 1,5...2 раза, что связано, очевидно, с образованием смешанных ассоциатов с частицами полимерной дисперсии. Вместе с тем это практически не меняет размерные параметры армирующего полимера и должно способствовать проникновению наномодификатора в поровые пространства волокнистого компонента.

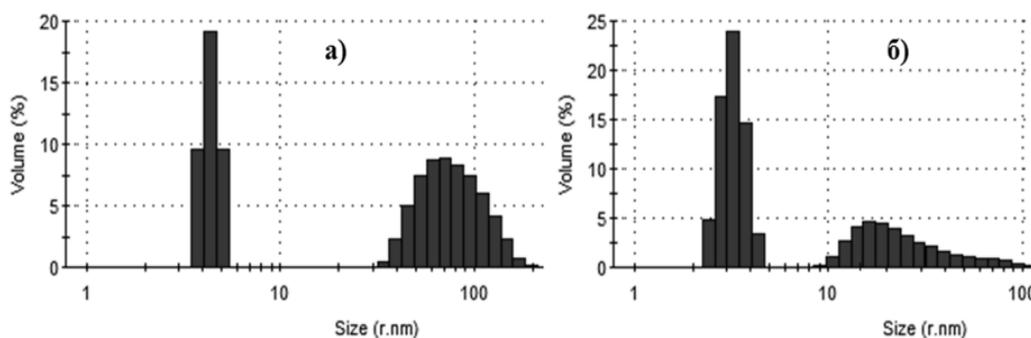


Рис. 4. Фракционный состав наночастиц в бикомпонентном гидрозоле НДК с ДПА 3/6 (а) и ДПА 3/6У (б) через 24 ч после смешения

Оценка эффективности модификации межфазного слоя композиционных прокладочных материалов введением добавок НДК в препараты армирующего полимера ДПА 3/6У проведена с использованием двух разновидностей костюмных тканей:

- 1) *КТ1* – волокнистый состав (%): вискоза 55, шерсть 35, полиэфир 10; поверхностная плотность $M_s = 240 \text{ г/м}^2$;
- 2) *КТ2* – волокнистый состав (%): вискоза 50, полиэфир 50; $M_s = 180 \text{ г/м}^2$.

Базовой основой для получения армированного прокладочного материала послужил термоклеевой дублирин на трикотажной основе арт. DIVP 65 (Китай): вискоза 70 %, полиэфир 30 %; $M_s = 65 \text{ г/м}^2$; число клеевых точек 76 ед./см².

Нанесение армирующей полимерной композиции ДПА 3/6У на прокладочный материал осуществлялось методом трафаретной печати через сетчатый шаблон с ромбовидным рисунком, обеспечивающим покрытие полотна печатным составом на площади 50%. Содержание модифицирующей добавки НДК в составе армирующей полимерной композиции варьировали от 0 до 5 масс.%. Сушку образцов армированного прокладочного материала осуществляли на воздухе при 25°C. Дублирование костюмных тканей проводили на прессе проходного типа Japsew SR-600 (Китай) при температуре 80°C. Завершающую влажно-термическую обработку дублированного пакета осуществляли

пропариванием с увлажнением до 20...30 %-ного влагосодержания с последующим нагревом до 140°C.

Оценку упруго-деформационных свойств сформированных композиционных материалов осуществляли по показателям жесткости EI и упругости El , определяемым соответственно консольным методом согласно ГОСТ 10550-93 с использованием прибора ПТ-2 и методом кольца на приборе ПЖУ-12М. Полученные результаты сопоставлены в таблице.

Таблица.

Влияние добавок наномодификаторов к препарату ДПА 3/6У на деформационные свойства пакета костюмных тканей с армированными прокладочными материалами

Анализируемый материал	Содержание НДК, масс. %	Жесткость, EI , Н·см ²		Упругость, El , %	
		основа	уток	основа	уток
КТ1	–	0,052	0,031	26,8	31,1
пакет КТ1 с дублирином, армированным ДПА 3/6У	0	0,111	0,112	58,2	62,7
	1	0,130	0,141	59,1	63,4
	3	0,153	0,174	66,8	70,7
	5	0,223	0,238	71,6	75,2
КТ2	–	0,028	0,023	31,7	38,5
пакет КТ2 с дублирином, армированным ДПА 3/6У	0	0,097	0,106	60,6	64,4
	1	0,116	0,137	61,7	64,9
	3	0,138	0,152	67,5	72,9
	5	0,173	0,210	72,0	77,1

Следует отметить, что как с одним, так и с другим видом костюмных тканей получены сопоставимые результаты модификации армирующего полимера нанодисперсными наполнителями, что является важным критерием технологической стабильности достигаемых эффектов.

Образцами сравнения являются показатели жесткости и упругости для исходных костюмных тканей и пакета с армированной прокладкой без дополнительного использования наномодификаторов. Как видно из представленных данных, базовый вариант дублирования обеспечивает повышение жесткости в 2...4 раза при двукратном увеличении показателя упругости. При этом традиционные приемы повышения жесткости пакета за счет увеличения поверхностной плотности текстильной основы прокладочного материала или путем увеличения количества клеевых точек имеют в побочном эффекте снижение показателя El [14].

Применение структурирующих добавок НДК обеспечивает уникальное сочетание удновременного нарастания обеих контролируемых характеристик упруго-деформационных свойств пакета. Причем для повышения формоустойчивости швейного изделия прирост показателя El на 12...13 %(абс.) имеет более важное значение, чем увеличение жесткости дублированной детали в 1,5...2,2 раза.

Полученные результаты позволяют рассматривать прием использования наноструктурирующих добавок НДК как эффективный метод повышения дискретности в регулировании упруго-деформационных свойств композиционных материалов прокладочного назначения. Используя один вид исходного прокладочного материала и варьируя количество нанодисперсного модификатора в наносимой композиции армирующего полимера, можно добиваться прогнозируемого дополнительного увеличения показателей жесткости и упругости деталей швейного изделия. Реализация разрабатываемых технологических основ получения наноструктурированных полимерно-волоконистых композитов позволит создать новый ассортимент прокладочных материалов с регулируемыми упруго-деформационными свойствами в точном соответствии с выбранным силуэтным решением швейного изделия, требуемой степенью жесткости его объемной формы и свойствами используемых основных материалов.

Исследования проведены в рамках выполнения государственного задания № 11.1898.2014/К Минобрнауки РФ с использованием научно-исследовательского оборудования Центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. 378 с.
2. Субботин А.В., Семенов А.Н. Пространственная самоорганизация гребнеобразных молекул // Высокомолекул. соед. Сер. А. 2007. Т. 49. № 12. С. 2139-2148.
3. Платэ Н.А., Шибяев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980. 304 с.
4. Колбина Г.Ф., Кононов А.И., Штенникова И.Н. и др. Влияние молекулярной архитектуры бокового радикала на оптические свойства гребнеобразных полимеров // Высокомолек. соед. С. 2010. Т. 52. №7. С. 1314-1317.
5. Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Федосов С.В. Получение армированных композиционных материалов с нанопористым текстильным носителем и щеточным строением полимерного межфазного слоя // Росс. хим. ж. 2015. Т. LIX. №3. С. 112-123.
6. Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Федосов С.В. Модификация полиэфирного волокна для создания композитных материалов с регулируемой жесткостью // Изв. вузов. Химия и химическая технология 2016. Т. 59 № 6. С. 105-111.
7. Нанопорошки: описание и объемы производства // Электронный ресурс. <http://www.abercade.ru/research/analysis/67.html> (дата обращения 10.04.2017)
8. Булавинец М.Я., Цебренько М.В. Закономерности получения ультратонких полипропиленовых волокон, наполненных нанодобавками кремнеземов. // Сб. «Химия и химическая технология в 21 веке». Томск. 2010. С. 125-127.
9. Ксантос М. Функциональные наполнители для пластмасс / Пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. СПб.: Научные основы и технологии. 2010. 462 с.
10. Торосян Ю.В., Тартанов А.А. Использование нанотехнологий при производстве изделий из кожи// Сб. науч. тр. Техническое регулирование: базовая основа качества товаров и услуг. Шахты: ЮРГУЭС. 2011. С. 157-160.
11. Брусенцева Т., Завьялов А., Викулина Л. И др. Взаимодействие наночастиц диоксида кремния с полимерами. Наноиндустрия, научно-технический журнал. 2013. № 1(39). С. 32-36.
12. Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Метелева О.В. Методика подготовки растворителя для оценки нанодисперсных объектов методом динамического светового рассеяния // Изв. вузов. Технология текст. пром-сти. 2014. № 1. С. 136-140.
13. Кокшаров С.А. О применении метода динамического светового рассеяния для оценки размера наночастиц в бикомпонентном гидрозоле // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 1. С. 33-36.

14. Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л, Радченко О.В. и др. Влияние структурных характеристик термоклеевых материалов на жесткость дублированного пакета // Изв. вузов. Технология текст. пром-сти. 2016. № 4. С. 96-101.

УДК 677.027.622.13+678.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОИНИЦИИРУЕМЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КЛЕЯЩЕГО И АРМИРУЮЩЕГО КОМПОНЕНТОВ ПОЛИМЕРНО-ВОЛОКНИСТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

STUDY OF THE GLUE AND REINFORCING COMPONENTS OF THE POLYMER-FIBER COMPOSITE MATERIAL THERMONINATED TRANSFORMATIONS

Н.Л. Корнилова¹, Ю.А. Шаммут¹, С.А. Кокшаров²
N.L. Kornilova¹, Yu.A. Shammut¹, S.A. Koksharov²

¹Ивановский государственный политехнический университет
²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (г. Иваново)

¹Ivanovo State Polytechnical University

²G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (Ivanovo)

E-mail: nkorn@mail.ru; ksa@isc-ras.ru

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии оценены температурные зависимости фазовых переходов и термоинициируемых химических превращений в индивидуальных и бикомпонентных полимерных системах. Определены пары сочетающихся термопластичных адгезивов, применяемых при изготовлении типовых термоклеевых прокладочных материалов, и армирующих полимерных дисперсий, которые удовлетворяют технологическим параметрам получения армированного препрега и последующего формирования композитных материалов с регулируемой жесткостью на стадии дублирования пакета формообразующих деталей швейного изделия.

Ключевые слова: композитные материалы; полимерное связующее; межфазный слой; скрининг термоинициируемых превращений; дифференциальная сканирующая калориметрия.

Temperature dependences of phase transitions and thermoinitiated chemical transformations in individual and bicomponent polymeric systems were evaluated by differential scanning calorimetry. Pairs of combined reinforcing polymer dispersions and thermoplastic adhesives used in the manufacture of typical hot-melt adhesive gaskets were determined. These pairs satisfy the technological parameters of obtaining a reinforced interlining material and the subsequent formation of composite materials with adjustable rigidity during the gluing process of the parts of the garment.

Keywords: composite materials; polymer binder; the interfacial layer; thermoinitiated transformations; differential scanning calorimetry.

Композиты имеют более чем 50-летнюю историю использования в промышленности. Первоначально они применялись в основном в высокотехнологичных областях, например, в аэрокосмической отрасли или оборонном комплексе. По мере развития новых технологий рос и коммерческий интерес к композитам, так что они стали использоваться для производства спортивных товаров, коммерческой авиации, автомобилей, судов, в гражданском строительстве и городской инфраструктуре. В настоящее время цена на композиты (как на сырье, так и на производственные процессы) значительно снизилась по сравнению с предыдущими годами, и это позволило использовать большие объемы подобных материалов в различных областях промышленности. Согласно представленным на рис. 1 данным Минпромторга РФ [1], ежегодный прирост объемов мирового рынка композитов составляет 6 млрд. евро или около 1 млн. тонн в натуральном выражении. Это определяет важность стратегического направления на развитие отечественного производства