

На правах рукописи



Москалев Александр Сергеевич

**ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОНАБУХАЮЩИХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Воронеж 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий» (ФГБОУ ВО «ВГУИТ»).

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент,
Карманова Ольга Викторовна

Официальные оппоненты: **Беляев Павел Серафимович**
доктор технических наук, профессор
(ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный
технический университет», кафедра материа-
лов и технологий, профессор)
Папков Валерий Николаевич
кандидат технических наук,
(Воронежский филиал ФГУП «НИИСК»,
заместитель директора по научной работе,
заведующий лабораторией эмульсионной
полимеризации)
Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Саратовский государственный
технический университет имени
Гагарина Ю.А.», г. Саратов

Защита диссертации состоится 29 декабря 2021 г. в 11 часов 30 мин на заседании диссертационного совета Д 212.035.08 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий» по адресу: 394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в ресурсном центре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «ВГУИТ» по адресу: 394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19 и на Интернет-сайте <https://www.vsuet.ru>.

Автореферат диссертации размещен на официальном сайте ФГБОУ ВО «ВГУИТ» <https://www.vsuet.ru> и на интернет-сайте ВАК РФ <https://vak3.minobrnauki.gov.ru>.

Автореферат диссертации разослан «15» ноября 2021 г.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «ВГУИТ», диссертационный совет Д 212.035.08.

Ученый секретарь диссертационного
Д 212.035.08, к.т.н.



Власова Л. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время в строительной индустрии для гидроизоляции зданий и сооружений применяются системы уплотнения железобетонных элементов на основе эластомерных материалов. К таким изделиям предъявляются требования высокой эластичности, когезионной прочности, герметизирующей способности, в том числе благодаря высокой степени набухания. Большинство представленных на рынке водонабухающих уплотнителей – это материалы зарубежного производства, которые имеют узкую специализацию назначения, высокую стоимость и ограничения по эксплуатационным показателям. При этом существующий ассортимент и объемы выпуска уплотнителей не обеспечивают возрастающий спрос, который обусловлен увеличением объемов строительства в РФ и за рубежом, а также необходимостью внедрения новых прогрессивных технологий в эту отрасль промышленности.

При разработке высоконаполненных эластомерных материалов, включающих различные типы каучуков, наполнителей, модификаторов, технологических добавок и др. необходимо обеспечить равномерность распределения компонентов по всему объему материала и исключить их вымывание в процессе эксплуатации. При разработке водонабухающих материалов следует учитывать, что увеличение сорбционной емкости полимерного композита приводит к ухудшению упруго-прочностных свойств материала. Поэтому актуальной научно-технической задачей является выбор оптимального состава композиций и параметров технологических процессов, обеспечивающих получение водонабухающих эластомерных материалов с высоким комплексом технологических и эксплуатационных показателей.

В последние годы вопросами создания водонабухающих полимерных материалов занимались Потапов Е.Э., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Ваниев М.А., Успенская М. В., Галиханов М.Ф., Ахмедзянова Д.М., Сабиров Р. К., Кольцов Н.И., Ушмарин Н.Ф., Nakason C., Ugbaja M.I., Xiang Y., Hasegawa Y., Sadana A.K., Sun X., Ф Zhang Y.X. и др. исследователи.

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по применению соединений различных классов в качестве водопоглощающих компонентов в таких композитах. Однако недостаточно полно освещены вопросы по созданию водонабухающих эластомерных композиций с заданными параметрами технологических, упруго-прочностных и сорбционных свойств, что требует проведения дополнительных исследований в этом направлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по федеральной целевой программе «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» в рамках научного проекта ПНИЭР RFMEF157715X0205.

Целью работы заключается в разработке подходов к получению водонабухающих эластомерных материалов (ВЭМ) с регулируемыми свойствами, применяемых в качестве гидроизоляционных элементов строительных сооружений.

Для достижения цели поставлены и решены следующие задачи:

- изучение физико-химических особенностей набухания ВЭМ в присутствии водопоглощающих компонентов разной природы и обоснование выбора последних;
- исследование сорбционных свойств, разрабатываемых ВЭМ в зависимости от типа и содержания в них водонабухающих компонентов на основе анализа степени набухания и спектральных характеристик водных сред после экспозиции;
- изучение кинетики набухания ВЭМ и обоснование процессов, водопоглощения, протекающих до достижения максимальной степени набухания;
- исследование влияния режимов смешения и вулканизации водонабухающих композиций на технологические, физико-механические и эксплуатационные свойства ВЭМ;
- математическое моделирование свойств ВЭМ и оптимизация их составов для заданных условий эксплуатации;
- выпуск опытно-промышленной партии и промышленная апробация ВЭМ.

Научная новизна диссертационной работы. Впервые предложено использование композиций полиакриламида с глицерином для улучшения распределения водопоглощающего компонента в эластомерной матрице и предотвращения его вымывания в процессе эксплуатации ВЭМ.

Разработана методика оценки скорости набухания ВЭМ в зависимости от их состава, позволяющая определить время, необходимое для достижения требуемой степени набухания.

На базе разработанных математических моделей осуществлен выбор оптимального состава ВЭМ, обеспечивающий заданные степень набухания и эксплуатационные свойства.

Практическая значимость работы. Разработаны технические решения по получению ВЭМ с регулируемыми свойствами, что позволило расширить область их применения и обеспечить импортозамещение.

В соответствии с разработанными рецептурами и технологическим регламентом на ООО «РПИ КурскПром», ООО «Совтех» осуществлен выпуск опытно-промышленных партий гидроизоляционных уплотнителей швов бетонных конструкций и мест прохода подземных инженерных коммуникаций, которые удовлетворяли нормативным требованиям.

Показана целесообразность применения смеси жирных кислот – побочного продукта масложировой промышленности - в качестве технологической добавки, улучшающей диспергирование водопоглощающих добавок в эластомерной матрице и технологические свойства ВЭМ, а также обеспечивающей снижение себестоимости готовой продукции.

Методология и методы исследования. Методология исследований основана на знаниях закономерностей процессов, происходящих при изготовлении резиновых смесей, получении их вулканизатов, набухании и водопоглощении материалов. Использованы следующие экспериментальные методы: определение вязкости по Муни, шприцуемости, вулканизационных характеристик резиновых смесей, физико-механических показателей резин, водопоглощения полимерных материалов, исследование водных сред после экспозиции образцов ВЭМ

(определение содержания ионов Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , оптической плотности, химическое потребление кислорода). С целью прогнозирования свойств водонабухающих материалов осуществлено математическое моделирование с использованием кинетического подхода и аппарата искусственных нейронных сетей.

Достоверность и обоснованность результатов работы. Научные положения и выводы, изложенные в диссертационной работе, базируются на значительном объеме экспериментальных данных, которые согласуются с современными научными трактовками зарубежных и отечественных исследователей. Достоверность полученных результатов обеспечивалась применением апробированных методик исследования эластомерных композиций и вулканизатов и современного испытательного оборудования с высоким уровнем точности измерений. Обработка результатов экспериментов осуществлена с помощью современных информационных и программных средств.

Положения, выносимые на защиту

- составы и способы получения водонабухающих эластомерных материалов, обеспечивающих высокую степень набухания;
- рецептурно-технологические приёмы получения высоконаполненных ВЭМ;
- результаты анализа влияния рецептурного состава композита на свойства ВЭМ;
- результаты исследований зависимости сорбционных и физико-механических показателей ВЭМ от режимов вулканизации;
- способ прогнозирования свойств эластомерных материалов с применением аппарата искусственной нейронной сети.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствуют пунктам 2 и 3 паспорта специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов».

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на 23 российских и международных научно-практических конференциях в период с 2016 по 2021 год.

Личный вклад автора состоит в участии по постановке задач, поиске и анализе литературно-патентных данных, проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе полученных данных, систематизации и интерпретации результатов, формулировке

научных положений и выводов, написании статей и докладов по теме исследования.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 27 работ, среди которых 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 2 из которых включены в базу Scopus, 23 публикаций в сборниках и материалах конференций.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав (литературный обзор, описание объектов и методов исследования, экспериментальная часть и обсуждение результатов), выводов, списка цитируемой литературы из 187 наименований. Работа изложена на 134 страницах, содержит 54 таблицы, 32 рисунка и 2 приложения.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована ее цель, отражена научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы. Описано современное состояние проблемы гидроизоляции зданий и сооружений. Рассмотрены принципы рецептуростроения эластомерных композиций, в том числе способных набухать в водных средах. Подробно рассмотрены компоненты, обеспечивающие необходимый комплекс эксплуатационных свойств, водонабухающих эластомерных композитов.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. Объектами исследования являлись резиновые смеси на основе каучуков СКЭПТ-50, БК-1675Н, СКС-30АРКМ-15 и их вулканизаты. В качестве добавок, обеспечивающих набухание в воде, использовали бентониты различных производителей: ОАО «Хакасский бентонит» (П1Т1А), АО «Журавский охровый завод» (П1Т2), ООО «АзРосПромИнвест» (П1Т1) в количестве 50-250 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука и полиакриламид (ПАА) марки «Полифлок» в различных дозировках. Для обеспечения равномерного диспергирования компонентов и необходимых технологических свойств композиций применялась стеариновая кислота технической марки Т-32 и смесь жирных кислот (смЖК) - сопутствующий продукт масложирового производства, в состав которого входят карбоновые кислоты: стеариновая (42,3 %

мас.), олеиновая (15,7 %мас.), линолевая (10,6 %мас.), пальмитиновая (6,0 %мас.), линоленовая 3,6 %мас.). Бентониты активировали хлоридом и карбонатом натрия. Для получения вулканизованных ВЭМ применяли вулканизирующую группу: сера – 2 мас.ч., ускорители вулканизации: албтакс, или каптакс, или тиурам Д - 3 мас.ч., или комбинацию каптакс – 1,5 мас.ч. + ДФГ 0,75 мас.ч.; оксид цинка – 5,0 мас.ч., стеариновая кислота - 1,5 мас.ч.

Резиновые смеси изготавливали на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 с фрикцией 1:1,14 при температуре 60±5 °С. Вязкость по Муни резиновых смесей определяли на вискозиметре «MV-2000», вулканизационные характеристики - на реометре MDR, шприцуемость оценивалась согласно ASTM D 2230-96 по шкале А и Б. Вулканизацию образцов осуществляли в прессе 16-200-1Э, физико-механические показатели вулканизатов определяли согласно ГОСТ Р 54553-2019. Содержание летучих в бентоните определяли согласно ГОСТ 21119.1-75. Водопоглощение эластомерных материалов оценивали по методике, представленной в ГОСТ 4650-2014. Образцы водных сред исследовались на установке Agilent 5100 ICP-OES: определяли содержание Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^{+} ; на спектрофотометре Varian CARY 1E Spectro определялась оптическая плотность; на спектрофотометре NachLangeDR6000 измеряли химическое потребление кислорода.

В третьей – пятой главах изложены результаты исследований, экспериментальные данные и их обсуждение.

Глава 3 посвящена созданию водонабухающих эластомерных материалов на основе бентонита и исследованию их свойств. Из анализа научно-технической литературы следует, что к водонабухающим уплотнителям предъявляются требования высокой эластичности, когезионной прочности, стойкости к атмосферным воздействиям, а главное - высокой способности к набуханию. Для их производства применяются эластомеры в комбинации с гидрофильными добавками. Каучуки и смеси на их основе должны обладать удовлетворительными технологическими свойствами, обеспечивающими получение прецизионного профиля.

В работе проведены сравнительные испытания водонабухающих материалов, применяемых для герметизации строительных конструкций. Исследованы уплотнители разных производителей, представленных на рынке (рис. 1), состав и водопоглощающий компонент

которых не известен. Образцы выдерживали в воде в течение 7 суток с промежуточным отбором проб для определения степени набухания. Набухание оценивали по изменению массы образцов до и после выдержки в воде: $\alpha = 100(m - m_0)/m_0$, где m_0 , m – масса образца до и после набухания, соответственно.

Из данных рис.1 следует, что образцы 1-4 проявили ограниченное набухание в течение всего срока испытания с приращением массы на 100 - 280%. Образцы 5 и 6 имели степень набухания до 270 и 350% соответственно и разрушались после первых суток испытания.

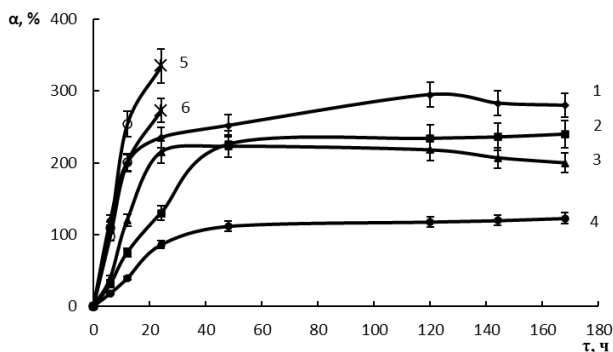


Рис. 1. Кинетика набухания промышленных образцов различных производителей: 1, 2, 3 – CETCO Waterstop; 4 – Гидрофест; 5, 6 – Bentolock

Таким образом, диапазон значений α , обуславливающий практическое применение гидрофильных уплотнителей, составляет 100 – 350 % при эксплуатации не менее 168 часов (7 суток). В тоже время применяются гидрофильные уплотнители, срок эксплуатации которых ограничивается 24 ч при условии их быстрого набухания в течении данного времени.

Для обоснования выбора полимерной основы, разрабатываемых ВЭМ, проведен сравнительный анализ степени набухания композиций на основе различных каучуков. Смешение каучуков СКЭПТ-50, СКС-30АРКМ-15 и БК-1645Н с бентонитом ПТ1А (100 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука) осуществляли на вальцах. В качестве диспергатора применяли стеариновую кислоту (5 мас.ч.). Профилирование осуществлялось на червячной машине МЧХ-45.

Установлено, что показатель шприцуемости полимерных композиций ухудшался в ряду СКС >СКЭПТ >БК.

Экспозиция образцов в виде профилей прямоугольного сечения размерами 50×15×25мм осуществлялась в минерализованной воде в течение 168 часов. Установлено, что степень набухания образцов практически не зависит от типа применяемого каучука.

С целью установления влияния на степень набухания бентонитов П1Т1А, П1Т2, П1Т1 ВЭМ изготавливали композиции на основе каучука СКЭПТ-50. Установлено, что интенсивное поглощение воды прекращается по истечении 60-72 часов испытаний. Максимум степени набухания ВЭМ с П1Т1 составил 25,2 % за 168 ч.

Оценено содержание летучих для применяемых бентонитов: П1Т1А - 9%; П1Т2 -10,2 %; П1Т1 -5,1%. Высокая исходная влажность бентонита, по нашему мнению, является одной из основных причин низкой степени набухания, а также возникновения пузырей на поверхности резиновых смесей при их вальцевании, затрудняющих дальнейшее получение монолитного профиля. Поэтому при разработке технологии получения бентонитовых уплотнителей необходимо предусматривать предварительную сушку бентонита, а также осуществлять контроль влажности используемых компонентов резиновых смесей. Для интенсификации удаления поверхностной и внутренней влаги предложено процесс сушки осуществлять в 2 этапа: в течение 18 ч при 50 °С, затем в течение 2 ч при 130 °С. В результате содержание влаги в исследуемых бентонитах составило мене 2 %.

С целью улучшения свойств бентонитовых порошков их активировали - обогащали катионами более подвижного элемента, обеспечивая замену в структуре бентонита двухвалентных ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на одновалентный ион щелочного металла. Активацию бентонита осуществляли «сухим» способом, путём механического перемешивания NaCl , Na_2CO_3 с бентонитом и последующей вылежкой в течение 24 ч.

Установлено, что активаторы улучшают степень набухания эластомерных композиций, при этом наилучшие сорбционные свойства бентонита в составе ВЭМ обеспечивает добавка 3 мас.ч. NaCl и 4.мас.ч Na_2CO_3 (рис.2). Анализ данных показал, что введение активаторов в бентонит позволяет увеличить набухание композиций до 175 %.

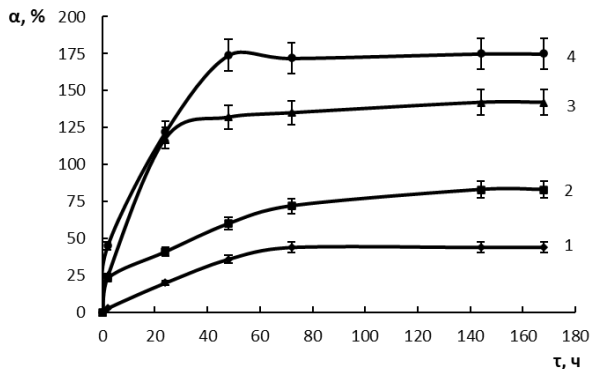


Рисунок 2. Кинетика набухания ВЭМ на основе активированного бентонит (150 мас.ч.): 1– без добавок; 2– NaCl; 3– Na₂CO₃; 4 – NaCl + Na₂CO₃

С целью более детального изучения механизма активации бентонита проведен анализ водных сред после экспозиции образцов в течение 7 суток. Результаты исследований показали, что количество ионнообменных катионов в водной среде после испытаний значительно выше для образцов, содержащих активирующие бентонит добавки. Для оценки влияния дозировки бентонита на степень набухания ВЭМ получены профили, содержащие 100, 150, 200, 250 мас.ч. бентонита ПТГ1. Высокая степень наполнения композиций потребовала подбора оптимальных количеств технологических добавок – диспергаторов. В рецептуре использовали смесь жирных кислот (смЖК), применение которой сокращает продолжительность смешения на 3 мин и обеспечивает улучшение шприцуемости на 2 балла при сохранении физико-механических показателей в пределах норм. Данные степени набухания полученных образцов представлены на рис. 3.

Установлено, что при введении бентонита в количестве более 200 мас.ч. значительно ухудшаются технологические свойства ВЭМ, что обусловлено неравномерным распределением бентонита в полимерной матрице, одновременно снижается когезионная прочность уплотнителей, что приводит к разрушению поверхности образцов после 24-48 ч испытаний в воде. Для обеспечения степени набухания ВЭМ не менее 200% рекомендовано введение 150-200 мас.ч. бентонита, активированного комбинацией NaCl и Na₂CO₃.

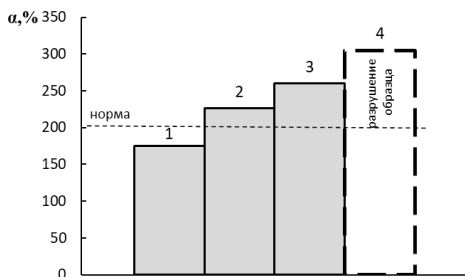


Рисунок 3. Зависимости степени набухания образцов ВЭМ от содержания бентонита (мас.ч.) после 168 часов испытаний:
1-100, 2- 150,
3- 200, 4 -250.

В главе 4 представлены подходы к разработке водонабухающих эластомерных материалов на основе полиакриламида и результаты исследования их свойств.

При создании вулканизованных ВЭМ в качестве полимерной основы использовали каучук СКС-30АРКМ-15, водонабухающий компонент – полиакриламид (ПАА). Для лучшего распределения ПАА в эластомерной матрице предложено использование глицерина с предварительным получением пасты ПАГ состава «ПАА + глицерин = 1,5:1». В рецептурах композиций содержание ПАГ варьировали от 50 до 80 мас.ч.

Необходимость вулканизации образцов ВЭМ на основе ПАА, обусловлена его сильной сорбционной способностью: так при содержании ПАГ более 20 мас.ч. в течение 24 часов экспозиции образцов в воде наблюдается сильное набухание, особенно в приповерхностных слоях, приводящее к их разрушению. Поэтому необходимым стало проведение исследований по обоснованию выбора режимов вулканизации, обеспечивающих высокую степень набухания при сохранении целостности образцов.

В качестве вулканизирующей группы на 100 мас.ч. каучука использовали: ускоритель – альтакс (3 мас.ч.), или каптакс (3 мас.ч.), или комбинацию каптакса (1,5 мас.ч.) и ДФГ (0,75 мас.ч.). В качестве технологической добавки использовали СмЖК. Предложено два способа получения ВЭМ: вулканизацией без давления и под давлением при различных режимах.

Вулканизацию образцов без давления осуществляли в термостате при температурах 120-130°C с в течение 30-50 мин. Набухание образцов в воде оценивали в течение 672 ч (28 суток).

Влияние природы ускорителя и содержания ПАГ на максимальную степень и кинетику набухания ВЭМ представлено на рисунках 4 и 5.

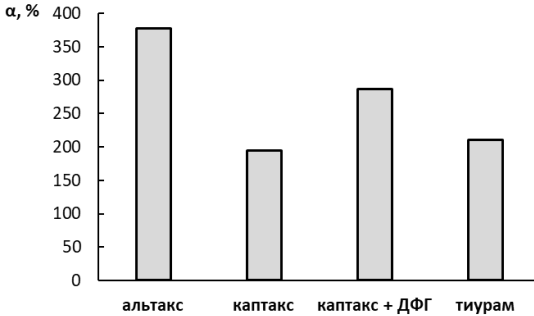


Рис. 4. Зависимости степени набухания (α) ВЭМ (168 ч), полученных при 130°C, содержащих 70 мас.ч. ПАГ от типа ускорителя вулканизации

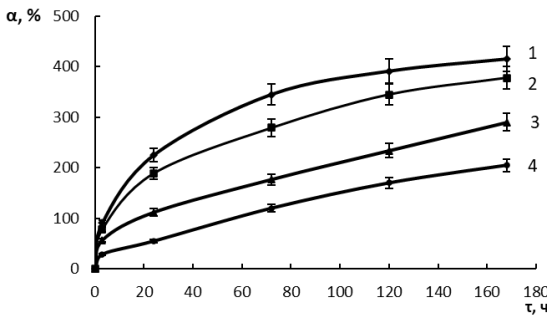


Рис. 5. Кинетика набухания ВЭМ (ускоритель - альтакс, режим вулканизации 130 °С×30 мин) в зависимости от содержания ПАГ (мас. ч.): 1 - 80; 2 - 70; 3 - 60, 4 - 50

Установлено, что за первые 2-4 ч наблюдается резкий прирост массы образцов, обусловленное набуханием в первую очередь приповерхностных слоёв ВЭМ вследствие свободного доступа молекул воды к ПАГ. Это подтверждается внешневидовыми характеристиками, а именно – изменение поверхности образцов с гладкой у исходных до шероховатой и шагреновой после набухания. Степень шероховатости возрастает с увеличением содержания ПАГ. Выбранные режимы вулканизации при всех дозировках ПАГ обеспечивают сохранение целостности образцов в течение 168 часов. Наиболее высокие показатели степени набухания получены для образцов, свулканизованных в течение 30 мин при 130°C (рис.5). При увеличении продолжительности вулканизации с 30 до 40 мин, происходит резкое снижение максимальной степени набухания. Дальнейшее увеличение

продолжительности вулканизации до 50 мин приводит к её снижению.

На рис. 6 представлены обобщенные данные по степени набухания образцов после 168 часов испытания. В качестве нормы контроля принят показатель степени набухания 200 %.

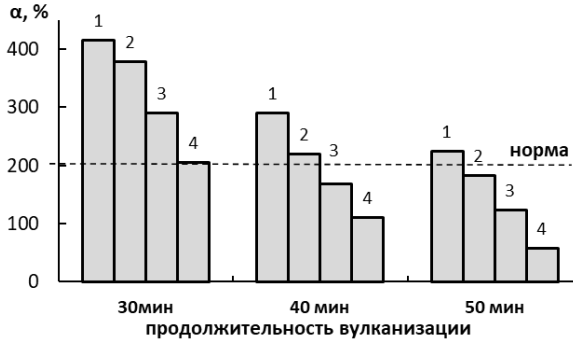


Рис. 6. Зависимости степени набухания ВЭМ (ускоритель – алттакс) после 168 часов испытаний от продолжительности вулканизации при различном содержании ПАГ (мас.ч.): 1 - 80; 2 - 70; 3 - 60; 4 - 50.

Полученные данные позволяют определить содержание ПАГ, обеспечивающее достижение не менее 200 % степени набухания образцов при заданных условиях вулканизации.

Поскольку в строительной индустрии находят применение эластомерные уплотнители, срок эксплуатации которых должен составлять более 7 суток, проведены испытания по набуханию образцов в течение 672 ч (рис. 7). Установлено, что не все выбранные режимы вулканизации обеспечивают сохранение целостности образцов за 672 ч испытаний. Образцы, вулканизированные в течение 30 мин, а также содержащие 80 мас.ч. ПАГ разрушились или утратили целостность до истечения заданного времени. Образцы ПАГ70 (130°C×30 мин); ПАГ60-(130°C×40 мин); ПАГ70 (130°C×50 мин) показали высокую степень набухания без разрушения. Анализ технологических свойств ВЭМ показал, что вязкость по Муни у исследуемых образцов лежит в пределах 36-38 ед. при содержании ПАГ 50-80 мас.ч., что обусловило их хорошую перерабатываемость на и сохранение целостности ВЭМ во время необходимого срока эксплуатации.

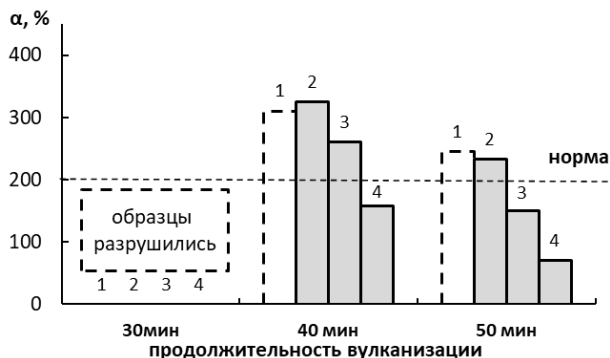


Рис. 7. Зависимости степени набухания ВЭМ (ускоритель – алттакс) после 672 часов испытаний от продолжительности вулканизации при различном содержании ПАГ (мас.ч.): 1 - 80; 2 – 70; 3 – 60; 4 – 50.

Для образцов, имеющих высокую степень набухания характерно увеличение оптической плотности и ХПК водных сред, что свидетельствует о частичном вымывании компонентов и разрушении поверхностных слоев образца после экспозиции в воде.

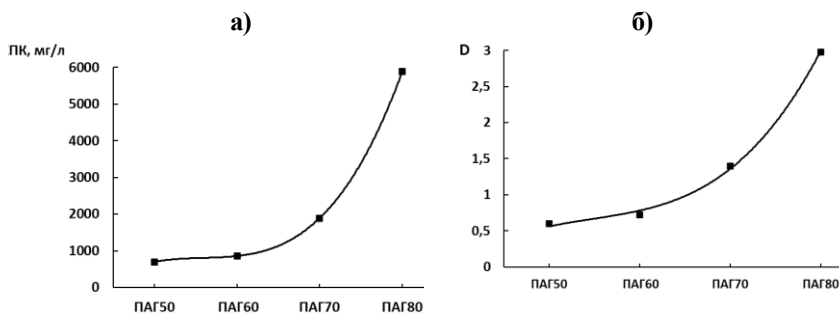


Рисунок 8. Зависимости ХПК (а) и оптической плотности D (б) водной среды от содержания ПАГ в исследуемых образцах ВЭМ

При исследовании свойств ВЭМ с применением комбинации ускорителей каптакс+ДФГ в соотношении 2:1 (1,5 мас.ч каптакса + 0,75 мас.ч. ДФГ) лучшие свойства показали образцы, полученные по режиму 120 °С×30 мин. Кинетика набухания ВЭМ с различным

содержанием ПАГ, представлена на рис. 9 (на рис. 9, б представлена кинетика набухания за первые 24 ч испытаний). Увеличение продолжительности вулканизации до 35 и 40 мин является нецелесообразным, т.к. отрицательно сказывается на водопоглощающей способности ВЭМ. Уменьшение времени вулканизации до 25 мин приводит к снижению прочностных показателей образцов и разрушению их до требуемого срока эксплуатации.

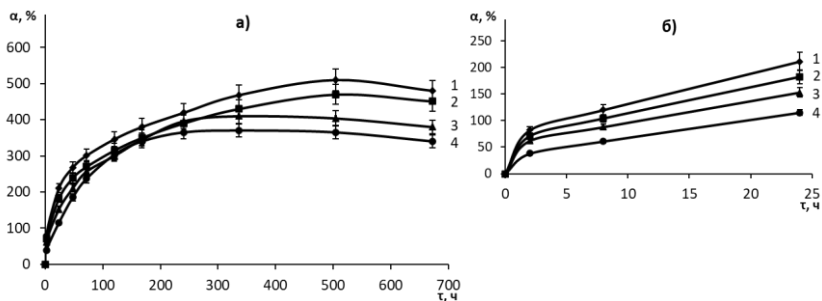


Рисунок 9. Кинетика набухания (α) ВЭМ, полученных при режиме вулканизации 120 °С, 30 мин с различным содержанием ПАГ (масс.ч.):
1 - ПАГ80, 2 - ПАГ70, 3 - ПАГ60, 4 - ПАГ50;

Анализ кинетики набухания показал, что процесс набухания ВЭМ имеет нелинейный характер и его можно разделить на несколько этапов, характеризующих различные физико-химические процессы: резкое набухание приповерхностных слоев образцов, вымывание компонентов эластомерной композиции, проникновение воды между микрореагентами, образование микрообластей с различной плотностью и т.д. Несмотря на то, что после нескольких суток экспозиции степень набухания изменяется незначительно, процесс набухания продолжается. При этом максимальную степень набухания не всегда удастся оценить из-за потерь, возникающих при извлечении образца из водной среды, так как на конечных этапах может иметь место частичное вымывание ПАГ из эластомера вследствие его значительного набухания.

Для оценки максимальной степени набухания образцов ВЭМ в воде и кинетических характеристик процесса выбран следующий подход. Аппроксимируем зависимость степени набухания от времени следующей зависимостью:

$$\alpha = \frac{t}{a+bt} \quad (1)$$

где t – время набухания; a и b константы.

Если принять за максимальную степень набухания такое значение, при котором в течение последующего часа масса образца увеличивается не более, чем на 1 % ($\varepsilon=0,01$), то

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{a}{(a+bt)^2} \ll \varepsilon \quad (2)$$

Решение неравенства (2) позволило оценить:

$$t_{max} = \frac{10\sqrt{a}-a}{b} \quad (3)$$

Процесс набухания, согласно формальной кинетике, описывается уравнением:

$$\alpha = \alpha_{max}(1 - e^{-kt}) \quad (4)$$

где α_{max} – максимальное значение степени набухания образцов, %; k – константа скорости набухания образцов, $ч^{-1}$.

Расчетную степень набухания α определяли из формулы (1), кинетические параметры процесса – с использованием уравнений (3) и (4) (табл. 1). Коэффициент корреляции между экспериментальными и вычисленными значениями по зависимости (4) составляет 0,86-0,94. Оценка статистической значимости модели по критериям $F_{расч.}$ и R^2 . по всем экспериментам подтверждает надежность модели.

Таблица 1. Результаты расчетов кинетических параметров набухания ВЭМ

Образец	a	b	t_{max}	α_{max}	$\alpha_{200\%}$	k	k'	R^2	$F_{расч.}$
ПАГ70А (130°С × 40 мин)	0.032	0.004	523	249	203	0.022	0.031	0.89	57
ПАГ70А (130°С × 50 мин)	0.154	0.006	708	354	138	0.017	0.020	0.94	119

Применение математической обработки позволило прогнозировать поведение водонабухающих композиций, оценить кинетические параметры процесса и определить время, необходимое для достижения максимальной степени набухания.

На следующем этапе проведены исследования по созданию ВЭМ вулканизацией под давлением. Выбор режимов вулканизации осуществляли на основании данных кинетики вулканизации (табл. 2).

Таблица 2. Вулканизационные характеристики резиновых смесей с различным содержанием ПАГ

Образец	ML, Н·м	MH, Н·м	τ 50, мин	τ 90, мин	V _{вулк} , % /мин
80 ПАГ	10	32	3,0	5,0	25
70 ПАГ	8	34	2,8	5,0	26
60 ПАГ	6	34	2,5	4,5	28
50 ПАГ	6	34	2,5	4,5	28

Таким образом, созданы образцы с высокой степенью набухания и удовлетворительными упруго-прочностными свойствами (табл. 3), лучшим из которых являлся ВЭМ, полученный по режиму 120 °С×3 мин, давление 20 МПа (рис.10).

Таблица 3. Физико-механические показатели образцов ВЭМ полученных при режиме вулканизации 120 °С, 3 мин.

Показатели	ПАГ50	ПАГ60	ПАГ70	ПАГ80
M ₁₀₀ , МПа	0,8	0,8	0,9	1,0
M ₃₀₀ , МПа	0,9	0,9	1,0	1,2
f _p ., МПа	3,8	3,4	3,3	3,0
ϵ , %	950	930	870	780
δ , %	50,0	46,0	42,0	37,0

Так, при содержании ПАГ в 80 мас.ч. достигается максимальная степень набухания 605%, что является высоким показателем для материалов подобного назначения. Отмечено, что образцы, вулканизированные менее 3 мин не обладают необходимыми прочностными характеристиками и начинают разрушаться уже после 24 ч испытаний в воде.

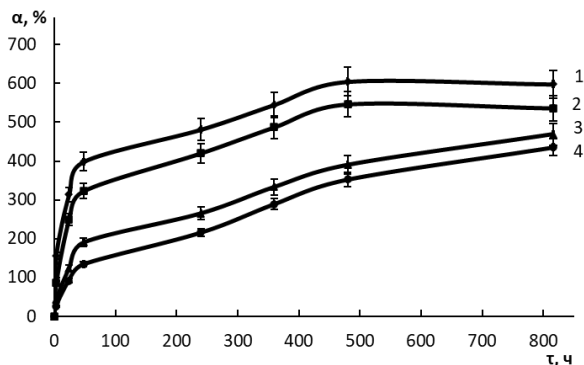


Рис.10. Кинетика набухания (α) ВЭМ, полученных по режиму $120\text{ }^{\circ}\text{C}\times 3\text{ мин}$; с различным содержанием ПАГ (мас. ч.): 1-80; 2- 70, 3- 60, 4- 50.

В главе 5 осуществлено моделирование свойств полимерных композиций с помощью аппарата искусственной нейронной сети. Обучающая выборка содержит результаты 32 экспериментов. Входными данными являлись содержание ПАГ и продолжительность процесса вулканизации. Содержание ПАГ варьировалось от 50 до 80 мас. ч. С шагом 10, время вулканизации изменялось от 30 до 40 мин с шагом 5 мин. Оценивалась динамика степени набухания полимера в течение 672 ч (рис. 9). На первом этапе оценена возможность восстановления значений исходных данных с помощью многослойной нейронной сети обратного распространения ошибки.

Предварительная классификация исходной выборки с целью выделения однородных групп осуществлялась с помощью самоорганизующейся сети Кохонена. Максимальное число выделяемых классов изменялось от 12 до 6. Исходными данными для классификации служили содержание добавки ПАГ, продолжительность вулканизации и изменение степени набухания ВЭМ в 9 временных точках, то есть число входов -11. Например, класс 1 (7 образцов) объединил степень набухания полимерных композиций, содержащих 80 мас. ч. ПАГ, вулканизированных за 35 (4 образца) и 40 мин (2 образца) (рис.11). Для дальнейшего моделирования свойств полимеров было принято разбиение исходной выборки на 5 классов (классы 5 и 6 объединены в один).

Параметры		Время вулканизации, мин		
		30	35	40
Содержание ПАГ, мас. ч	50	Класс 3		Класс
	60			2
	70	Класс 5 - 6		Класс 4
	80			Класс 1

Рисунок 11. Характеристики условий проведения экспериментов для полученных классов

Моделирование степени набухания полимерных композиций в каждой группе проведено отдельно. Для восстановления свойств использованы многослойные нейронные сети прямого распространения сигнала, обученные на основе алгоритма обратного распространения ошибки. В табл. 4 представлены данные ошибок моделирования свойств полимеров каждого выделенного класса.

Таблица 4. Ошибки моделирования свойств полимерных композиций

Класс	Относительные ошибки моделирования, %			
	Двухслойная сеть		Трехслойная сеть	
	Максимальная	Средняя	Максимальная	Средняя
1	9,5	2,65	12,34	2,58
2	24,07	3,75	26,25	3,75
3	24,07	3,75	26,25	3,75
4	32,69	4,79	28,26	5,08
5	49,5	6,22	21,12	3,98

Установлено, что для моделирования свойств ВЭМ достаточно двухслойной нейронной сети. Предложенная математическая модель «состав-свойства» позволяет подобрать оптимальные дозировки водопоглощающей добавки и режимы вулканизации для получения ВЭМ заданной степени набухания.

Для промышленной апробации изготовлены эластомерные композиции и получены материалы: неформовой профиль на основе СКС-30АРКМ-15, содержащий 150 мас.ч. активированного бентонита; набухающие пробки на основе СКС-30АРКМ-15, содержащие добавку с полиакриламидом в количестве 70 мас.ч.

Опытно-промышленные партии выпущены на ООО «РПИ КурскПром» и ООО «Совтех» в соответствии с лабораторным регламентом.

Выводы

Изучены физико-химические особенности набухания ВЭМ в присутствии водопоглощающих компонентов разной природы: бентонитов с различных месторождений и полиакриламида.

Предложены и обоснованы способы модификации ВЭМ на основе бентонитов путём его активации натрийсодержащими электролитами. Установлено увеличение сорбционной активности бентонитов в присутствии комбинации NaCl и Na₂CO₃ более чем в 6 раз, что подтверждается результатами определения спектральных характеристик водных сред после экспозиции. Показано, что для достижения степени набухания композита до 175 % требуется введение не менее 150 мас. ч. активированного бентонита.

Предложены рецептурно-технологические приемы подготовки и введения ПАА в каучук путем его предварительного смешения с глицерином в соотношении 1,5:1 для улучшения распределения ПАА в эластомерной матрице и предотвращения его вымывания в процессе эксплуатации ВЭМ, что обеспечило достижение степени набухания ВЭМ до 600 %.

Показана целесообразность применения смеси жирных кислот – побочных продуктов масложирового производства для улучшения технологических свойств ВЭМ: введение 7 мас. ч смЖК сокращает продолжительность смешения на 3 мин и обеспечивает улучшение шприцуемости на 2 балла при сохранении физико-механических показателей в пределах норм.

Выявлены кинетические особенности набухания ВЭМ в воде в зависимости от состава и способа их получения. Предложен математический аппарат обработки кинетических зависимостей, в соответствии с которым выполнены расчеты прогнозирования водопоглощения ВЭМ.

На основе аппарата искусственных нейронных сетей разработана математическая модель, обеспечивающая возможность прогнозирования эксплуатационных свойств ВЭМ.

В соответствии с разработанными рецептурами и технологическим регламентом на ООО «РПИ КурскПром», ООО «Совтех» выпущены опытно-промышленные партии гидроизоляционных уплотнителей, в ходе испытаний которых установлено соответствие нормам контроля. Экономическая эффективность предложенных технических решений обеспечивается за счет снижения себестоимости ВЭМ не менее, чем на 20 %.

Список основных работ, опубликованных автором по теме диссертации

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК

1. Эластомерные невулканизованные гидроизоляционные материалы строительного назначения / О.В. Карманова, А.С. Москалев, Ю.Ф. Шутилин, Л.А. Власова // Вестник ВГУИТ. - 2016. - № 4. - С. 228-232.
2. Эластомерные уплотнители для оборудования нефтедобывающей промышленности / О.В. Карманова, Ю.Ф. Шутилин, А.С. Москалев [и др.] // Химическое и нефтегазовое машиностроение. - 2017. - № 10. – С. 6-9. / Elastomer seals for oil production equipment / Karmanova O.V., Shutilin Y.F., Moskalev A.S. [etc] // Chemical and Petroleum Engineering. - 2018. - Т. 53. № 9-10. - P. 642-646. (*Scopus*)
3. The composition and technological aspects of obtaining water-swelling elastomeric materials / Karmanova O.V., Moskalev A.S., Tikhomirov S.G., Shutilin Yu.F. // Advanced Materials and Technologies. - 2019. - № 1. - С. 45-48.
4. Research of swelling kinetics of elastomers filled with polyacrylamide using neural network framework / Anatoly K. Pogodaev1, Olga V. Karmanova, Sergey G. Tikhomirov, Semen L. Podvalny, Elena A. Balashova, Alexander S. Moskalev // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2021. - № 3 (56). – P. 506-510 (*Scopus*)

Публикации в сборниках трудов научных конференций

5. Карманова, О.В. Гидроразбухающие эластомерные материалы строительного назначения / О.В. Карманова, А.С. Москалев // Проблемы и инновационные решения в химической технологии: материалы междунар. науч.-практ. конф. Воронеж: ВГУИТ, 2016. - С. 26-27.
6. Москалев, А.С. Эластомерные уплотнительные элементы оборудования нефтяных скважин / А.С. Москалев // «Нефть и газ – 2017» Тезисы докладов 71-й междунар. молодежной науч. конф. Москва, 18-20 апреля 2017 г. Т.2, С. 399.
7. Москалев, А.С. Гидроизоляционные эластомерные материалы строительного назначения / А.С. Москалев, И.А. Борисова, О.В. Карманова // Юбилейная семидесятая всероссийская науч.-тех. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с междунар. участием «Научно-технические и инженерные разработки – основа решения современных экологических проблем». 19 апреля 2017 г., Ярославль: сб. материалов конф. В. 3 ч. Ч. 1. – Ярославль : Издат. дом ЯГТУ, 2017. С. 359-362
8. Москалев А.С. Гидроизоляционные эластомерные материалы строительного назначения / А.С. Москалев // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017» [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2017.

9. Расчет кинетики набухания эластомерных уплотнителей / С.Г. Тихомиров, С. Л. Подвальный, А.В. Карманов, А.С. Москалев // Моделирование энергоинформационных процессов: Сборник статей VI международной научно-практической интернет- конференции (26-28.12.2017). - Воронеж. гос. ун-т инж. технол. – Воронеж: ВГУИТ, 2017.- С.190-194
10. Карманова, О.В. Исследование свойств водонабухающих эластомерных уплотнителей /О.В. Карманова, Ю.Ф. Шутилин, А.С. Москалев // Технология органических веществ : тезисы 82-ой науч.-технич. конференции профессорско преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 1–14 февраля 2018 г. [Электронный ресурс]. УО «БГТУ». –Минск : БГТУ, 2018. С. 77.
11. Применение нейросетевых технологий при исследовании свойств набухающих эластомеров / О.В. Карманова, С.Г. Тихомиров, А.С. Москалев, Е.А. Балашова // Каучук и резина – 2019: традиции и инновации. Материалы IX Всероссийской конференции. Москва, 24-25 апреля 2019 г. С. 98-99.
12. Карманова, О.В. Исследование влияния режима вулканизации на свойства набухающих эластомерных композиций / О.В. Карманова, А.С. Москалев, А.С. Щеглова // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии. XXIV научно-практическая конференция. ООО «научно-исследовательский центр «НИИШП». 2019. С. 144-146
13. Выбор архитектуры нейронной сети для восстановления динамической последовательности по исходным статическим признакам / Е.А. Балашова, Г.С. Тихомиров, О.В. Карманова, А.С. Москалев // Современные методы прикладной математики, теории управления и компьютерных технологий: сб. тр. XII междунар. конф. «ПМТУКТ-2019» / под ред. А.П. Жабко, В.В. Провоторова, Д.С. Сайко; С.- Петербург. гос. ун-т., Моск. гос. ун-т., Воронеж. гос. ун-т. инж. технол., Военно-возд. академия (Воронеж), Воронеж. гос. ун-т., Пермск. гос. нац. исслед. ун-т, Пермск. нац. исслед. политех. ун-т. – Воронеж: ВГУИТ, 2019. С. 67-70.
14. Рецептурно - технологические приемы получения водонабухающих / О.В. Карманова, А.С. Москалев, А.С. Щеглова , А.В. Тёлушкина // Проблемы и инновационные решения в химической технологии ПИРХТ-2019 [Текст]: материалы всероссийской конференции с международным участием / Воронеж. гос. ун-т инж. техн. – Воронеж: ВГУИТ, 2019. С. 235-236
15. Математическое описание кинетики набухания эластомерных гидроизоляционных материалов / Е.А. Балашова, С.Г. Тихомиров, О.В. Карманова, А.С. Москалев // Моделирование энергоинформационных процессов [Электронный ресурс]: Сборник статей VIII национальной научно-практической конференции с международным участием (24-26.12.2019). - Воронеж. гос. ун-т инж. технол. – Воронеж: ВГУИТ, 2020. С. 163-167

16. Карманова О.В. Вулканизирующие системы для водонабухающих эластомерных композиций / О.В. Карманова, А.С. Москалев, Ю.Ф. Шутилин // Технология органических веществ : материалы 84-ой науч.-технич. конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 3–14 февраля 2020 г. [Электронный ресурс] / отв. за издание И. В. Войтов; УО «БГТУ». – Минск : БГТУ, 2020. С. 272.
17. Карманова, О.В. Влияние модификации бентонита на водонабухание полимерных композиций/ О.В. Карманова, А.С. Москалев // Труды Международной научно-практической online конференции «Интеграция науки, образования и производства – основа реализации Плана нации» (Сагиновские чтения №12), 18-19 июня 2020 г. В 2-х частях. Часть 2/Министерство образования и науки РК, Карагандинский государственный технический университет. - Караганда: Изд-во КарГТУ, 2020. С. 773-775
18. Карманова О.В. Исследование кинетики набухания эластомерных композиций / О.В. Карманова, А.С. Москалев // Сб. материалов Междунар. молодежной конф., приуроченной к 90-летию СГТУ имени Гагарина Ю.А. «Современные материалы и технологии» Саратов, 27-28 мая 2020 г., 2020. С. 134-135
19. Москалев, А.С. Водонабухающие композиты на основе синтетических каучуков / А.С. Москалев, М.С. Деркачев, О.В. Карманова // Китайско-российский конкурс инноваций и предпринимательства [Текст]: сборник материалов конференции-конкурса / под ред. С.Г. Тихомирова; Воронеж. гос. ун-т инж. техн. - Воронеж: ВГУИТ, 2021. - С. 54-58.
20. Москалев, А.С. Водонабухающие эластомерные материалы на основе синтетических каучуков и полиакриламида / А.С. Москалев, М.С. Деркачев, О.В. Карманова // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии. Доклады XXVI научно-практической конференции. Москва, 2021. С. 145-147.

Подписано в печать 25.10.2021. Формат 60x84 1/16.

Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 62.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет
инженерных технологий» (ФГБОУ ВО ВГУИТ)

Отдел оперативной полиграфии

Адрес университета и отдела оперативной полиграфии
394036, Воронеж, пр. Революции, 19