

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования Российской Федерации
ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

На правах рукописи



Москалев Александр Сергеевич

**ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОНАБУХАЮЩИХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
С РЕГУЛИРУЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Карманова Ольга Викторовна

Воронеж 2021

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	4
Введение	5
Глава 1 Литературный обзор	10
1.1 Применение полимерных материалов для гидроизоляции зданий и сооружений	10
1.2 Принципы создания водонабухающих эластомерных материалов	16
1.2.1 Подходы к выбору полимерной основы водонабухающих материалов	17
1.2.2 Особенности рецептуростроения водонабухающих эластомерных материалов	20
1.3 Добавки и модификаторы, обеспечивающие водонабухание эластомеров	22
1.4 Применение методов математического моделирования при создании композиционных эластомерных материалов	29
Глава 2 Объекты и методы исследования	39
2.1 Объекты исследования	39
2.2 Методы исследования	46
2.2.1 Определение вязкости по Муни	46
2.2.2 Определение шприцуемости резиновых смесей	46
2.2.3 Определение вулканизационных характеристик	48
2.2.4 Определение физико-механических показателей	48
2.2.5 Определение степени набухания ВЭМ в воде	48
2.2.6 Определение содержания ионов Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в водных средах после набухания образцов	48
2.2.7 Определение спектральных свойств водных сред	49
2.2.8 Определение ХПК водных сред	49
2.2.9 Математическая обработка результатов эксперимента	59

Глава 3 Разработка водонабухающих эластомерных материалов на основе бентонита и исследование их свойств	50
3.1 Обоснование выбора полимерной основы ВЭМ на основе бентонита	51
3.2 Исследование влияния бентонита разных типов на сорбционную способность ВЭМ	54
3.3. Исследование технологических свойств ВЭМ на основе бентонита	62
Глава 4 Разработка водонабухающих эластомерных материалов на основе полиакриламида и исследование их свойств	65
4.1 Обоснование выбора компонентов ВЭМ на основе полиакриламида	65
4.2 Разработка рецептурно-технологических приёмов введения полиакриламида в эластомерную композицию	69
4.3 Получение ВЭМ, вулканизованных без давления	72
4.4 Получение ВЭМ, вулканизованных под давлением	88
Глава 5 Моделирование свойств водонабухающих эластомерных материалов с помощью аппарата искусственных нейронных сетей	92
5.1 Самоорганизующиеся сети Кохонена	96
5.2 Обработка результатов эксперимента	97
Заключение	109
Список литературы	111
Приложения	133

Список сокращений и условных обозначений

АА – акриламид

БК – бутилкаучук

БСК, SBR – бутадиен-стирольный каучук

ВЭМ – водонабухающие эластомерные материалы

ДФГ – дифенилгуанидин

КМЦ – карбоксиметилцеллюлоза

ПАА – полиакриламид

ПАГ – технологическая гидрофильная добавка, содержащая ПАА и глицерин в соотношении 1,5:1

ПАК – полиакриловая кислота

РТИ – резинотехнические изделия

СКЭП, ЕРМ – этиленпропиленовый каучук

СКЭПТ, ЕРДМ – этилен-пропилен-диеновый каучук

смЖК – смесь жирных кислот

ТГД - технологическая гидрофильная добавка

Тиурам Д – тетраметилтиурамдисульфид

ХПК – химическое потребление кислорода

α – степень набухания, %

M_L – максимальный крутящий момент, дН·м

M_H – минимальный крутящий момент, дН·м

τ_{90} – оптимальное время вулканизации, мин

F – критерии Фишера

R^2 – коэффициент детерминации

Введение

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 [1-2]. Большинство представленных на рынке водонабухающих уплотнителей – это материалы зарубежного производства, которые имеют узкую специализацию назначения, высокую стоимость и ограничения по эксплуатационным показателям [3-6]. При этом существующий ассортимент и объёмы 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 [7-8]. 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 предприняты попытки по созданию водонабухающих полимерных материалов, что отражено в работах Потапова Е.Э., Каблова В.Ф., Кейбал Н.А., Ваниева М.А., Успенской М. В., Галиханова М.Ф., Ахмедзяновой Д.М., Сабирова Р. К., Кольцова Н.И., Ушмарина Н.Ф., Nakason С., Ugbaja M.I., Xiang Y., Hasegawa Y., Sadana A.K., Sun X., Ф Zhang Y.X. и др. исследователей.

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.

Цель 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;
- промышленная апробация и выпуск опытно-промышленной партии ВЭМ.

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

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

На базе разработанных математических моделей осуществлен выбор оптимального состава ВЭМ, обеспечивающий заданную 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 для снижения 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. Используются следующие экспериментальные методы: определение вязкости по Муни, шприцуемости, вулканизационных характеристик резиновых смесей, физико-механических показателей резин, водопоглощения полимерных материалов, исследование водных сред после экспозиции эластомерных образцов

(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, основываются 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 соответствует паспорту специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов»: П.2 – физико-химические основы технологии получения и переработки полимеров, композитов и изделий на их основе, стадии, включающие смешение и гомогенизацию композиций, изготовление заготовок или изделий; П.3 –

исследование физико-химических свойств материалов на полимерной основе, коллоидных свойств системы полимер – пластификатор – наполнитель в зависимости от состава композиций. Соответствует области исследований П.2 – полимерные материалы и изделия; получение композиций, прогнозирование свойств, исследования в направлении прогнозирования состав-свойства, гомогенизация композиции, процессы изготовления изделий, модификация, вулканизация каучуков.

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 тезисов докладов по теме исследования.

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

Структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы из 187 наименований. Работа изложена на 134 страницах, содержит 54 таблицы, 32 рисунка и 2 приложения.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Применение полимерных материалов для гидроизоляции зданий и сооружений

Возрастающий рост темпов строительства, как в РФ, так и за рубежом, ставит перед учёными всего мира актуальную задачу разработки новых конструкционных и вспомогательных материалов, а также модификации уже применяемых, которые позволят обеспечить надёжность и долговечность возводимых конструкций и сооружений.

Важнейшим элементом строительства является гидроизоляция надземных и подземных сооружений. Гидроизоляция предназначена для предотвращения проникновения воды – дождевой или техногенной (подземной напорной, капиллярной) внутрь конструкций или помещений. В случае проникновения подземных или агрессивной техногенной воды – для предохранения конструкций от разрушения [1-2]. Поэтому при проектировании, организации и проведении строительных работ предусматривают использование герметизирующих материалов на основе полимеров. При использовании герметиков особое внимание следует уделять водонепроницаемости, водостойкости и долговечности применяемых полимерных материалов, которые, в свою очередь, должны удовлетворять требованиям по механической прочности, деформативности, химической стойкости и т.д. При условии обеспечения этих показателей применение гидроизоляционных полимерных материалов обеспечивает повышение стойкости строительной конструкции к коррозии. [3,9].

В случае наступления отказа гидроизолирующей системы для его ликвидации потребуются дополнительные материальные затраты и затраты рабочего времени, что приводит к нарушению сроков строительства и необходимости введения дополнительных этапов в график строительства. На практике большинство сооружений имеют значительно меньший, чем проектный, межремонтный период и сниженный срок эксплуатации, в том числе потому, что

отказ гидроизолирующей системы требует преждевременного ремонта сооружения [1,9].

Тип и характеристики гидроизоляции подбираются индивидуально для конкретных строительных конструкций и условий их эксплуатации. Как правило, защите подлежат фундаменты, стены (в том числе стены подземных сооружений), кровля, полы, перекрытия, чаши водоемов и бассейнов.

Среди основных видов технических решений для гидроизоляции выделяют ряд групп: окрасочная (обмазочная) гидроизоляция; оклеечная (наплавляемая) гидроизоляция; штукатурная гидроизоляция; инъекционная гидроизоляция; монтируемая гидроизоляция; насыпная гидроизоляция. Современные гидроизоляционные материалы разнообразны и по своей основе, обеспечивающей все их свойства. Сегодня наиболее широкое распространение получили следующие виды: на битумной основе; на базе полимеров; на минеральном вяжущем компоненте; на основе неорганических и полимерных компонентов.

Для выполнения комплекса задач по защите конструктивных элементов, а также учёта множества эксплуатационных факторов используют значительный ассортимент отечественных и импортных полимерных строительных материалов, включая рулонные битумно-полимерные материалы, полимерные мембраны, водонабухающие эластомерные материалы, мастичные и напыляемые герметики и антикоррозионные материалы, лакокрасочные и гидрофобизирующие составы, цементные и цементно-полимерные составы и др. [3,4].

Гидроизоляционные материалы являются важными конструктивными элементами, поэтому к ним предъявляются особые требования – материалы подвержены воздействию ультрафиолетовых лучей, переменной температуры, кислорода воздуха и озона, силы ветра, осадков, микроорганизмов, агрессивных жидких сред и газов, загрязняющих механических наносов и др. внешних факторов. Особое внимание необходимо уделять факторам тепло- и массопереноса, воздействия химических реагентов, старения, усадочных явлений и др. внутренних факторов. Кроме того, гидроизоляционные эластомерные материалы должны обладать необходимыми упруго-прочностными

характеристиками на протяжении всего срока эксплуатации [3, 10]. Гидроизоляционные водонабухающие композиты применяются в строительстве в виде профилей (шнуров), а также в сухом виде (засыпка, послойная укладка с перемешиванием) и в виде гелеобразных паст (нагнетание, заполнение закрытых полостей и др.).

В настоящее время в строительстве наряду с вышеуказанными видами гидроизоляции широкое распространение получили водонабухающие эластомерные материалы на основе каучуков и различных водонабухающих добавок. Монтируемая гидроизоляция с помощью набухающих наполненных эластомерных профилей получила широкое применение в строительстве при герметизации так называемых «холодных» швов, которые образуются при укладке слоя жидкого бетона на уже схватившийся бетон [3,4].

Бентонитовая гидроизоляция выполняется при бетонировании отдельных конструктивных элементов, мест прохождения инженерных коммуникаций в монолитных бетонных конструкциях, контактирующих с различными типами водных сред, которые создают проблему в случае проникновения внутрь. Так, под воздействием усадки твердеющего бетона в швах появляются мелкие трещины и пустоты, через которые может просачиваться вода. Использование бентонитовой гидроизоляции позволяет предупреждать возможные протечки в конструкции. Под воздействием различных типов водных сред уплотнители разбухают, заполняя всё пространство стыка, а также все трещины, пустоты и сколы (рис. 1.1-1.2).



Рис. 1.1. Бентонитовый гидроизоляционный шнур до контакта с водой и через 2-е суток после контакта с водой.

Бентонитовые шнуры используются для герметизации стыковых элементов железобетонных конструкций, а также уплотнения отверстий в месте прокладки инженерных коммуникаций в железобетонных конструкциях. Под воздействием различных типов водных сред они разбухают, заполняя всё пространство стыка, а также все трещины, пустоты и сколы [1,3,6].

Кроме того, применяются набухающие полимерные пробки, которые предназначены для герметизации и гидроизоляции монтажных отверстий в бетоне и железобетоне, в том числе оставленных после снятия крепежных элементов опалубки. Пробка помещается в монтажное отверстие железобетонной конструкции и увеличивается в объеме при контакте с водой, тем самым защищая конструкцию от повреждений (рис. 1.3) [11].

На сегодняшний день для гидроизоляции используются материалы, в основном зарубежного производства: SETCO Waterstop, Voltex (Великобритания, Польша/США) [12], TRADECC Bentostrip (Бельгия/США) [13], Penebar (США) [14], SIKА USA Swellstop (США) [15], Cormix ContiteWaterstop (США/Тайланд) [16], Bentorub (Великобритания/Бельгия) [17], Dacheng Rubber Co., Ltd (Китай) [18], и др. [19-22]. Из водонабухающих эластомерных материалов российских производителей получили распространение материалы Суперстоп, Аквастоп, Waterstop, Барьер, Изобент, Bentolock, Гидрофест и др. [23-30]. В последнее десятилетие в России отмечается значительный рост темпов жилищного строительства, промышленных зданий и сооружений, поэтому проблема импортозамещения в данном сегменте производства особенно актуальна.

Разработаны и изучены варианты противofильтрационной защиты сооружений [31], в том числе бентонитовые уплотнители зарубежного производства, особенности их монтажа, а также достоинства и недостатки. На основе сравнения рассмотренных способов гидроизоляции, авторами предложено использование противofильтрационного покрытия из бентоматовых матрасов на просадочных грунтах.

Применение гидропрокладки WATERSTOP RX (REDSTOP®)

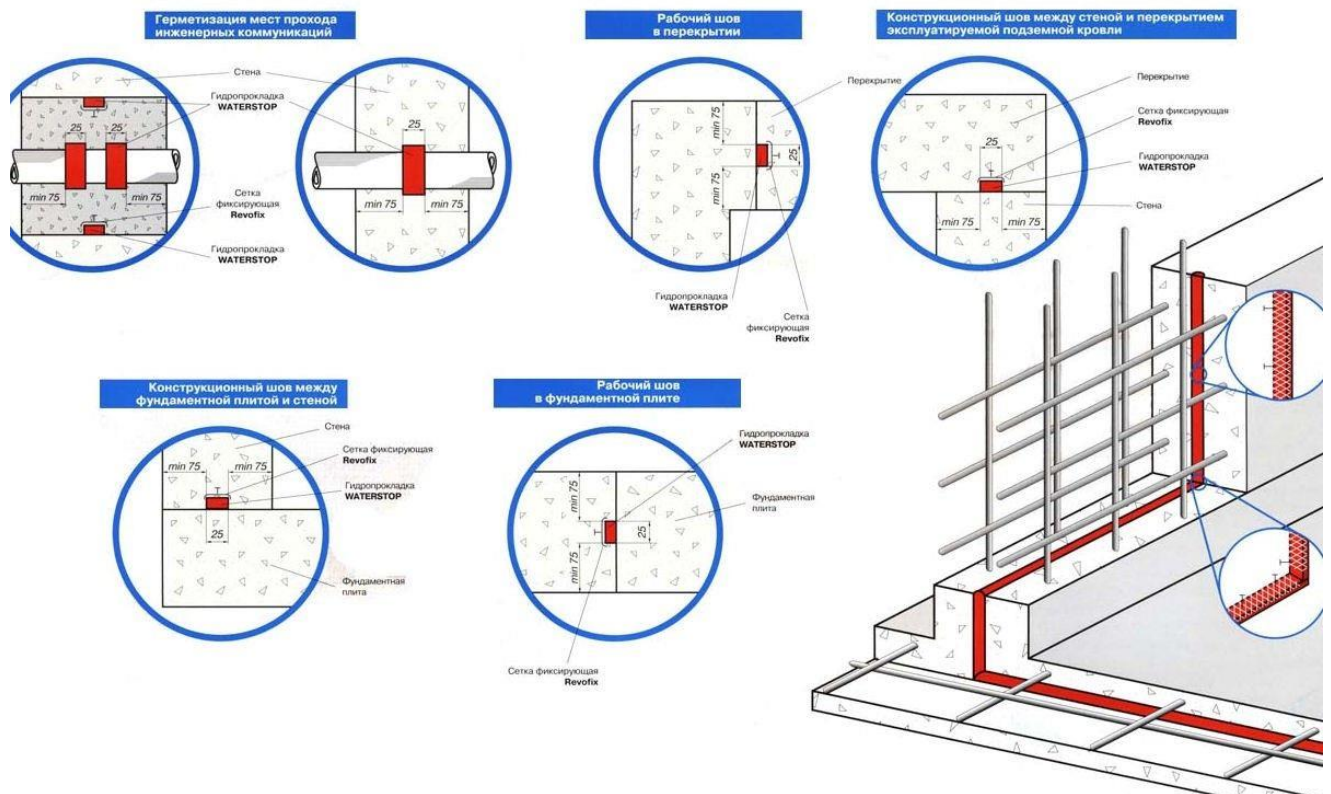


Рис.1.2. Применение бентонитовых шнуров в строительстве



Рис.1.3. Применение набухающих полимерных пробок в строительстве

Возможность использования уплотнительной пасты в узлах трубопроводной арматуры газопроводов, нефтепроводов и др. рассмотрено в работе [32]. Композиция содержит олигоорганосилоксан, смазку на нефтяной основе, бентонит, полимерные материал (низко- и высокомолекулярные каучуки и фторопласт) и др. Отмечается, что данная композиция обладает повышенной стойкостью к компонентам газового конденсата, нефтепродуктам и агрессивным средам, обладает высокой термостойкостью

Способы получения тампонажных составов для гидроизоляции и укрепления фундамента сооружений представлены в работах [33] и [34]. В основу данных составов входят цемент, бентонит, гидролизированный полиакриламид.

Отдельно стоит выделить направление по созданию водо-нфтенабухающих пакеров, применяемых в промышленности и бурении нефтяных и газовых скважин.

Учёными разработаны водонабухающие вулканизированные полимерные композиции на основе ПЭ, бутадиен-нитрильный каучук и натрий-карбоксиметилцеллюлозы, способные набухать в воде до 28% [8]. Изучены сорбционные и физико-механические свойства полученных композиций. Отмечены невысокие прочностные свойства из-за низкой совместимости выбранных компонентов, тем не менее, данные показатели позволяют применять полученные композиты в качестве герметизирующих уплотнителей. Особенностью разработки является регулирование набухания посредством создания электрретного состояния композитов. Данный метод позволяет предотвратить нежелательное преждевременное набухание полученных материалов, при замене и монтаже герметизирующих элементов.

Разработаны составы эластомерных уплотнителей пакерного нефтедобывающего оборудования, способных работать в широких интервалах температур. Показана зависимость способности к набуханию эластомерных композиций от степени минерализации воды и температуры. Исследования проводились с учётом возможности внедрения разработки в конкретные разрабатываемые нефтяные скважины. Отмечается высокий экономический эффект предложенных материалов в сравнении с зарубежными аналогами при сохранении всех требуемых эксплуатационных характеристик.

Работа в этом направлении активно ведётся на протяжении нескольких десятков лет, как в Российской Федерации, так и за рубежом, зарегистрировано большое количество патентных решений [35-39], результаты исследований изложены в научных статьях и сборниках тезисов докладов конференций [40-48].

1.2 Принципы создания водонабухающих эластомерных материалов

По мере расширения областей применения полимеров и ужесточения требований к их качеству все большее внимание уделяется разработке полимерных композиционных материалов. Сегодня полимерные композиции — это смеси различных типов полимеров, наполненные композиции, полученные на стадии синтеза, или же обычным механическим смешением на вальцах или экструдере [49]. Интерес к этому направлению исследования возрастает еще и потому, что очень часто в качестве полимерного компонента смеси используются вторичные полимеры и технологические добавки, существенно снижающие себестоимость полимерной композиции при сохранении их удовлетворительных свойств [49-51]. Кроме того, выпускаемые в промышленности полимеры не всегда могут удовлетворять современным требованиям техники и технологии. Поэтому, на современном этапе стратегия создания полимерной композиции преимущественно направлена на совершенствование их методов модификации, на улучшение технологической совместимости полимерных смесей, при котором на достаточно хорошем уровне формируются их основные физико-механические и эксплуатационные свойства [52-55].

При разработке рецепта необходимо также учитывать способы приготовления композиций, их вулканизации. Разрабатываемый рецепт должен обеспечивать эксплуатационные свойства изделий, и при этом композиция должна хорошо перерабатываться на технологическом оборудовании. Для выполнения этих требований необходимо знать достоинства и недостатки применяемого сырья и материалов, предвидеть как будут взаимодействовать те или иные ингредиенты при их совместном присутствии в композиции [10,56], так как возможные взаимодействия ингредиентов при их совместном присутствии в композиции могут приводить не только к положительному, но и к отрицательному результату [10].

Необходимые технологические свойства и эксплуатационные характеристики материалов могут быть достигнуты за счёт научно-обоснованного и рационального выбора ингредиентов. В зависимости от состава композиции некоторые компоненты могут выполнять совершенно противоположные функции

в зависимости от типа применяемой полимерной основы или вулканизирующей системы [10].

Расширение ассортимента резин вызвано, прежде всего, их необходимостью для всех отраслей промышленности. Широкое применение эластомеры нашли и в строительной индустрии в качестве гидроизоляционных и уплотнительных материалов [1-4].

Эффективным направлением являются работы [57-59], направленные на регулирование состава и структуры известных типов каучуков и эластомерных материалов на их основе за счет рецептурно-технологических факторов, опираясь на полученные фундаментальные знания о процессах смешения, формования, вулканизации, усиления и модификации, об особенностях поведения их в процессе переработки и в условиях эксплуатации.

Применяя рациональные подходы к рецептуростроению эластомерных водонабухающих композиций, можно варьировать величину набухания в водной среде, а также динамику водопоглощения в зависимости от условий эксплуатации водонабухающих эластомеров.

Принципиальный состав водонабухающих эластомерных материалов (ВЭМ) включает полимерную основу, водонабухающие добавки, модификаторы, технологические добавки, диспергаторы, вулканизирующую систему (для вулканизованных уплотнителей).

1.2.1 Подходы к выбору полимерной основы водонабухающих материалов

Полимерной основой ВЭМ могут служить каучуки различной химической природы, среди которых чаще других используются этиленпропиленовый и бутилкаучук. Выбор данных каучуков основан, на их преимуществах при использовании в составе герметизирующих материалов строительного назначения, которые эксплуатируются в условиях действия кислорода, атмосферных факторов и агрессивных сред [4, 10, 60]. Так же каучуки и смеси на их основе должны обладать удовлетворительными технологическими свойствами, обеспечивающими получение прецизионного профиля [60, 61]. В связи с этим возможно применение

бутадиен-стирольных каучуков, имеющих удовлетворительный комплекс технологических и упруго-прочностных свойств.

Этиленпропиленовые и этилен-пропилен-диеновые каучуки (EPM, EPDM) благодаря отсутствию (или малому количеству) двойных связей обладают исключительно высокой из всех карбоцепных неполярных каучуков химической стойкостью к действию тепла, окислителей, озона и атмосферных факторов, агрессивных сред. Они способны принимать очень большие количества наполнителей и мягчителей (до 100 мас. ч. каждого и особенно СКЭПТ) и после этого довольно хорошо вальцуются, каландруются, шприцуются, при этом сохраняя прочностные свойства резин [10, 60, 61]. Вышеперечисленные свойства позволяют эффективно использовать данный эластомер для производства ВЭМ.

Авторами [62] проведены исследования по способности к набуханию эластомерных композиций на основе этиленпропиленовых каучуков. Разработанные материалы обладают степенью набухания до 600% и в качестве водопоглощающего компонента содержат полиакрилат и силикагель.

В работе [63] разработаны водонабухающие резины на основе этилен-пропилен-диенового каучука и полиакриламида, способные набухать до 70%.

Бутилкаучук стоек к тепловому старению, действию озона, кислорода, кислот, щелочей, растворов солей, пара, воды, атмосферных факторов, ионизирующих излучений. Исключительно газонепроницаем, биологически инертен, имеет высокие диэлектрические свойства, в том числе в очень влажной среде. Он достаточно легко смешивается с ингредиентами, слабо при этом деструктируется; его композиции имеют хорошие технологические свойства, клейки [13, 66].

Патентный поиск показал, что в 2004 г авторами из РФ разработаны резиновые смеси для получения гидроизоляционных материалов [64]. Основой резиновой смеси могут быть этилен-пропилен-диеновый, бутилкаучук, а также бутилрегенерат. Разработанные смеси отличаются повышенной термо- и морозостойкостью.

Предложена герметизирующая высоконаполненная композиция на основе бутилкаучука и полиизотупелена, содержащая более 200 мас.ч. мела в качестве наполнителя, асбест, а также до 95 мас.ч. минерального масла [65].

Бутадиен-стирольные каучуки (БСК) относятся к наиболее распространенным синтетическим каучукам: используются в производстве шин, конвейерных лент, рукавов, формовых и неформовых РТИ. Популярность эмульсионных БСК обусловлена дешевизной и экологической безопасностью производства. Наполненные резины на основе БСК характеризуются высокой прочностью, износостойкостью, достаточной устойчивостью к старению, динамическим нагрузкам, нагреву [10, 61].

В работе [66] предложена эластомерная композиция на основе БСК, содержащая омыленные продукты привитого сополимера крахмала и акрилонитрила, обладающая высокой степенью набухания.

Автором [67] исследованы свойства водонабухающих резин на основе комбинации каучуков, в том числе бутадиен-стирольного. Показано, что введение в состав композиции ПАА, капролактама и гидрогеля приводит к увеличению сорбционной способности резины при обеспечении удовлетворительных физико-механических показателей.

Одним из перспективных направлений считается использование бутилового регенерата [68,69]. Проблема утилизации отходов полимеров является актуальной с точки зрения экологической целесообразности и экономии материальных ресурсов, несмотря на совершенствование технологии производства новых изделий. Использование регенерата в резиновых смесях представляет большой интерес не только для резиновой промышленности, но и для строительства. Применение регенерата позволяет в значительной степени изменить свойства полученных полимерных материалов и снизить их стоимость.

На основе анализа литературы по созданию и использованию водонабухающих эластомерных уплотнителей намечены направления по получению радиационного бутилового регенерата из диафрагменных резин как полимерной основы изделий, обладающего свойствами в широком интервале

значений. Бутиловый регенерат получают обработкой с помощью ионизирующих излучений. Рассмотренные подходы к радиационно-химическим превращениям полимеров позволяют обосновать влияние ионизирующих излучений на свойства регенерируемых резин [69-72]. Это позволит расширить область применения бутилового регенерата, например, в мастичных материалах, эластомерных материалах гидроизоляционного назначения.

1.2.2 Особенности рецептуростроения водонабухающих эластомерных материалов

При разработке рецептур водонабухающих уплотнителей на основе бентонита прежде всего требуется определить оптимум наполнения полимерной матрицы бентонитом [7] и разработать режим смешения. При введении более 100 мас.ч. Бентонита на 100 мас. ч. каучука требуется применение технологических добавок, применение которых в небольших количествах (5-7 мас. ч.) обеспечит хорошую переработку композиций, равномерное распределение компонентов, а также повлияет и на эксплуатационные свойства изделий. Технологические добавки способствуют повышению однородности и стабильности свойств изделий, выполняя функции молекулярных и структурных пластификаторов, диспергаторов и гомогенизаторов ингредиентов и наполнителей, вторичных активаторов [73, 74]. Правильный подбор технологических добавок открывает широкие возможности совершенствования рецептуры и процесса изготовления смесей: сокращается количество мягчителей в рецепте при сохранении продолжительности цикла смешения или сокращается продолжительность цикла смешения, в частности, стадийность изготовления, облегчаются процессы изготовления полуфабрикатов [75, 76].

Технологические добавки представляют собой в большинстве случаев смесевые продукты, включающие жирные и ароматические кислоты, их кальциевые и цинковые соли, эфиры, ПАВ, амиды, гликоли и т. д., что обуславливает полифункциональность действия большинства применяемых добавок.

Рецептуры вулканизованных набухающих материалов преимущественно состоят из эластомеров, различных суперабсорбирующих полимеров, наполнителей и преобразователей, вулканизирующей системы, кроме того, зачастую применяются армирующие материалы и модификаторы.

Авторами [78] разработаны рецептурные решения по созданию водонефтенабущающих резин на основе бутадиен-нитрильного каучука, этиленпропиленового каучука, модифицированных сополимером акриламида.. Показано, что при их использовании достигаются значения изменения массы и объема в пределах 18–22 %.

При создании водонабухающих материалов важно обеспечить сохранение целостности уплотнителя во время всего срока эксплуатации. Одним из технологических приемов является вулканизация полимерной матрицы. Однако, следует учитывать, что сшивание способствует снижению способности к набуханию эластомерной композиции, наполненной водонабухающими компонентами.

Выбор вулканизирующей системы в большей мере обусловлен ожидаемыми эксплуатационными характеристиками и полимерной основой композиции [79, 80].

Для получения вулканизатов, обладающих высокими водонабухающими свойствами возможно применение ускорителей вулканизации класса тиазолов (альтакс, каптакс), так как резины с их применением обладают повышенным сопротивлением старению и зачастую имеют низкие модули [81], что положительно повлияет на эксплуатационные свойства подобных материалов.

В работе [82] рассмотрены водонабухающие композиты на основе натурального каучука и полиакрилата натрия. Изучены сорбционные свойства синтезированного полиакрилата натрия. Показано, что равновесное поглощение воды частицами полиакрилата натрия сильно зависит, как от минерализации водной среды, так и от плотности сшивки полимера. Установлено, что на кинетику набухания в воде полученных полимерных композитов значительно влияют тип и дозировка сажи, гидрофильного полимера и сшивающего агента. Рассмотренные

данные объяснены и подтверждаются снимками, полученными с помощью сканирующего электронного микроскопа и др.

Авторами [83] изучено влияние различных вулканизирующих систем на упруго-прочностные и сорбционные свойства уплотнительных элементов пакеров. Установлены зависимости сорбционной способности уплотнителей от типа и содержания ингредиентов в составе рецептур (наполнителей, технологических добавок, активаторов вулканизации и др.)

1.3 Добавки и модификаторы, обеспечивающие водонабухание эластомеров

Важнейшим компонентом в рецептуростроении ВЭМ являются гидрофильные добавки, обеспечивающие их высокую степень набухания в водных средах. В ходе проведения литературного анализа выявлено, что в качестве подобных добавок наиболее часто применяются: бентонитовые глинопорошки различного состава, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), волокна различной химической природы, ПАА, полиакриловая кислота (ПАК), а также сополимеры на основе акриламида [84-90].

Бентонит – природный глинистый минерал, гидроалюмосиликат, обладающий свойством разбухать при гидратации. При свободном разбухании в присутствии воды образуется плотный гель, препятствующий дальнейшему проникновению влаги [91, 92]. Подобные сорбционные свойства данный минерал проявляет благодаря содержанию в своём составе – монтмориллонита. Способность к изменению объема глинистых минералов связывают с их слоистым строением (рис. 1.4) [93-95]. Структура глин представлена слоями из молекул алюмосиликатов, между которыми располагаются слои слабосвязанных с минералом гидратированных катионов, легко замещающихся на гидратированные катионы в составе раствора электролита. Обменная способность глинистых минералов обусловлена наличием на поверхности молекулярных слоёв отрицательного электрического заряда, скомпенсированного адсорбированными на поверхности слоёв катионами и диполями молекул воды.

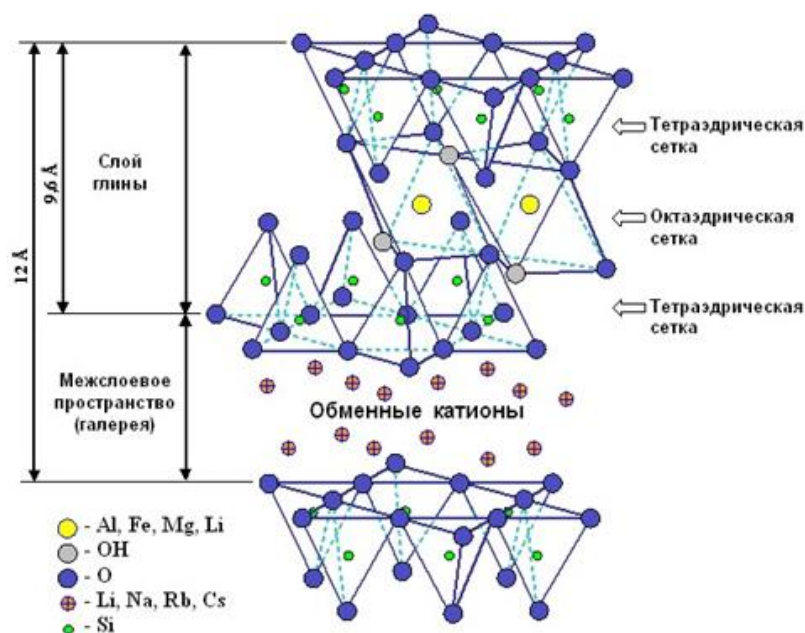


Рис.1.4. Схематическое представление молекулярной структуры монтмориллонита

Выделяют два типа бентонитов: кальциевый – с низкой степенью набухания, и бентонит натриевый – с высокой. Среди преимуществ данного материала стоит выделить нетоксичность и его химическую стойкость. Натриевый бентонит, обладающий наиболее высокими показателями набухающей способности, добывают в Северном Вайоминге и Северо-Западной Дакоте (США).

В таблице 1.1 представлены данные анализа долей использования бентонитовых глин в различных областях промышленности [96-98].

Таблица 1.1 - Доля использования бентонитовых глин в различных областях промышленности

Отрасль	Доля, %		
	Россия	Беларусь	Украина
Машиностроение	34	46	37,8
Газонефтехимия	33	24	26,6
Горнодобыча	11	17	11,6
Строительство	10	7	8,1
Текстильная промышленность	5	3	3,7
Водоподготовка	4	3	4,9
Пищевая	2	4	4,5
Ядерная энергетика	1	2	2,8

Среди бентонитов, применяемых отечественными производителями, стоит выделить бентониты Хакасского (республика Хакасия), Журавского (Воронежская область) месторождения. Также хорошими сорбционными свойствами обладает Азбентонит (Азербайджан) [99].

В работах [100,101] Кадырова З.Р., Сабиловым Б.Т. и других авторов представлены исследования бентонитов различных месторождений Узбекистана с целью разработки технологии производства гидроизоляционных материалов на основе бентонитовых глин и других материалов. Показана возможность активации бентонитов с низким содержанием монтмориллонита добавкой 1% соды (Na_2CO_3), что приводит к значительному увеличению коэффициента набухания образцов бентонитовых глин. Предложены методики по определению пригодности бентонита как составляющего компонента для получения гидроизоляционных композиций, методики по испытанию конструкционных вспомогательных элементов, а также нескольких методик, направленных на испытание основных эксплуатационных показателей гидроизоляционных материалов.

Горюшкиным В.В. изучены термические свойства палеоценовых бентонитов [102]. Экспериментально подобрана температура обработки бентонитов – не более 120 °С, при которой сохраняются полезные свойства минерала. Уточнен состав и оказано, что бентонит сложен железистой разновидностью монтмориллонита. Разработаны способы модификации бентонитов, повышающие их полезные свойства. Показана возможность применения соли и соды для активации бентонита.

В основном применяются два способа активации бентонитовых глин натрийсодержащим активатором: «сухой», где активируют глинистый материал в сухом состоянии, и «мокрый», где активация проходит при остаточной влажности бентонита. Похожий способ модификации свойств бентонитов предложен в разработках РФ [103, 104] и США [105]. В последнем предлагается измельченный бентонит укладывают слоями толщиной 5-100 см, разбрызгивания на поверхность водный раствор кальцинированной соды, после смесь бентонита с активатором выдерживают в течение 1-100 ч с последующей сушкой и совместным помолом.

Недостатком указанных способов является их трудоемкость, а раскладка тонкими слоями сырья в производственных условиях требует специальных условий.

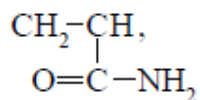
Существует способ активации бентонита в 2 стадии [103,106]. На первом этапе добавляют соединения натрия, перемешивают и увлажняют для получения пасты. На втором этапе вводятся соединения, образующие с обменными катионами глины комплексные соединения щелочноземельных и переходных металлов. После полученная смесь подвергается сушке и помолу. Активация бентонитов похожими способами предложена в разработках [107-110].

В работе [111] рассмотрен метод модификации бентонита триэтанололамином. Повышение сорбционных свойств бентонита, в частности относительно катионов Fe^{3+} содержащихся в водных растворах, обуславливается образованием комплексов за счет характерных функциональных групп модифицирующей добавки. В работе представлены изотермы адсорбции катионов Fe^{3+} и показано влияние концентрации исходных растворов и времени адсорбции.

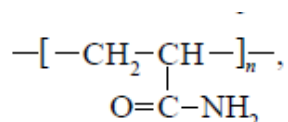
В совместных работе [7] показана возможность создания гидроизоляционных материалов на основе СКЭПТ и бентонита. В качестве повышения сорбционных свойств бентонит смешивался с различными активаторами в количестве 1-5 мас. ч. Авторы отмечают, что при дозировках бентонита превышающих 100 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука полученные смеси имеют низкие технологические свойства, крошатся. Степень набухания полученных композиций достигает до 77 %. Изучены прочностные характеристики материалов. Кроме того, работе [112,113] исследованы свойства набухающих композиций на основе различных каучуков (СКД, СКС, СКИ, СКЭПТ) и активированного бентонита. Отмечается, что лучшие технологические и сорбционные свойства композиций достигаются при активации бентонита 3% кальцинированной соды. Авторы утверждают, что полученные материалы превосходят зарубежные аналоги при эксплуатации в условиях циклических воздействий типа «набухание — высыхание» и «набухание — высыхание с промежуточным промерзанием». В работе [114] авторы предлагают использовать тройную комбинацию каучуков СКЭПТ40:СКИ-3:СКС-30АРКП в соотношении 80:10:10 в качестве полимерной основы водонабухающих

композиций. Отмечено, что данное решение позволит снизить стоимость гидроизоляционных композиций.

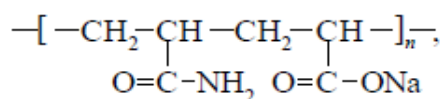
Перспективными компонентами в качестве водонабухающих добавок за счёт своих сорбционных свойств могут служить полимеры на основе акриламида [115,116]:



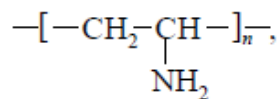
К ним относится полиакриламид – неионогенный полимер:



его анионные производные, например, частично гидролизованый ПАА:



и катионные производные, например, поливиниламин:



а также сополимеры акриламида с различными ионогенными и неионогенными мономерами (суперабсорбенты).

В работе [117] авторами исследованы свойства [118,119] глинополимерных композиций на основе бентонита и ПАА. Отмечено, что при получении композитов мономеры могут полимеризоваться между кристаллитами бентонита [120]. Установлено, что с уменьшением массы частиц скорость набухания композиций увеличивается, показатель набухания композитов, в состав которых входят анионные линейные ПАА, превосходят таковые с катионными ПАА. Следовательно, для разработки набухающих материалов стоит рекомендовать именно анионный ПАА.

В статье [121] представлены результаты исследования композиционных гидрогелевых материалов на основе полиакриламидного гидрогеля (ПААГ) и глинистых минералов. Определена степень и кинетика набухания композиционных

гидрогелевых материалов в воде. Установлено, что степень набухания образцов увеличивается в следующей последовательности: ПААГ-бентонит > ПААГ-диоксид кремния > ПААГ каолин. Авторами отмечено, что для модификации свойств композиционных гидрогелей в их состав вводят минеральные, неорганические наполнители [122-124].

Мусабаевой Б. Х. и Оразжановой Л. К. разработан способ получения гидрогелевых композиций, содержащих сшитый ПАА и различные минеральные наполнители (каолин, бентонит, монтмориллонит) [125]. Отмечено, что данные наполнители вводят на стадии синтеза т.к. они играют роль центров сшивки. Изучены свойства полученных материалов. Авторы утверждают, что полученные данные можно эффективно использовать для создания материалов различного спектра применения, от медицинской до нефтедобывающей промышленности.

Учеными получены гидрогели на основе акрилата натрия, имеющие высокие сорбционные свойства в различных средах [126]. Отмечается изменение кинетики набухания гидрогелей в зависимости от рН среды, в которой они применяются. Установлено, что в кислых средах, имеющих значение рН менее 3, полученные гидрогели претерпевают необратимые изменения непосредственно своего ионного состава, о чем свидетельствует уменьшение массы образцов после высушивания до значений меньших по сравнению с исходными. В свою очередь, при использовании гидрогелей в средах с рН от 3 до 13 процесс сорбции/десорбции обратим и изменение массы гидрогелей после нескольких циклов эксплуатации не превышает 5% по сравнению с исходным значением.

В работе Ферапонтова Н. Б., Вдовина С. Н. и др. [127] изучены поверхностные явления, протекающие при набухании полимерных гелей с полярными группами. Охарактеризованы такие понятия, как полимерный раствор и диффузионный слой. Изучены критерии установления равновесных состояний таких систем, как «полимер — насыщенный водяной пар» и «полимер — вода». Обоснованы зависимости содержания различных типов воды («свободной» и «связанной») при набухании полимерных гидрогелей. Установлено, что на содержание «связанной» воды в геле первостепенно влияют именно полярные

группы полимера, а содержание «свободной» воды напрямую зависит от степени сшивки полимера и природы сшивающего агента.

Авторами [128] обнаружено и исследовано явление самопроизвольной полимеризации акриламида в среде глицерина: отмечено, что при получении растворов вышеуказанных веществ возрастала их вязкость, что объясняется образованием полимера. Интересным является тот факт, что данный процесс протекает в отсутствие источников инициирования в широком интервале температур. Отмечена высокая степень конверсии полимера при протекании данного процесса. Установлены зависимости выхода продукта, от температуры и концентрации исходных веществ.

В статье [129] описаны водонабухающие пакеры, изготовленные на основе бутадиен-нитрильного каучука, частично сшитого ПАА, различных добавок и серной вулканизирующей группы.

Авторами [85] проведен анализ публикаций, посвященных исследованиям создания водо- и нефтенабухающих эластомерных материалов. Установлено, что перспективными на данный момент компонентами в качестве водонабухающих реагентов, являются сополимеры акриламида и производные карбоксиметилцеллюлозы.

В работе [47] представлены принципы создания термопластичных резиновых смесей, т.е. содержащих, как эластомер (ПХП), так и термопласт (сополимер этилена и винилацетата) способных набухать в воде. В качестве добавки, обеспечивающей водонабухание использовали натрий-карбоксиметилцеллюлозу. Отмечается, что для обеспечения необходимых эксплуатационных свойств, важным является порядок смешения компонентов. Авторами предложена специальная методика оценки герметизирующих и сорбционных свойств; определены физико-механические показатели разработанных материалов. С увеличением дозировки набухающей добавки наблюдается снижение прочностных показателей, однако снижается время необходимое для герметизации технического зазора по предложенной методике.

Разработаны рецепты резин, способных набухать в нефтепродуктах в присутствии инвертно-эмульсионного бурового раствора [84]. Отмечена актуальность разработки материалов пакерного оборудования, способных эксплуатироваться именно в данной среде. Изучены сорбционные и физико-механические показатели. Установлено, что добавление комбинации сшитого ПАА и КМЦ положительным образом влияет на сорбционные свойства набухающих резин (степень набухания достигает 27% по истечении 30 суток), при сохранении требуемых прочностных свойств. Отмечен высокий потенциал импортозамещения данной разработки.

1.4 Применение методов математического моделирования при создании композиционных эластомерных материалов

Применение математического моделирования при создании многокомпонентных систем и исследовании их свойства позволяет не только определять оптимальные соотношения компонентов, но и осуществлять прогнозирование эксплуатационных характеристик материалов. В настоящее время активно развиваются подходы на основе компьютерного моделирования зависимости «состав/структура – свойство» [130].

Методом системного анализа авторами [131] установлено влияния различных факторов на изменение вулканизационных свойств резиновых смесей, что позволило решить задачу оптимального состава композиционных материалов с помощью многокритериального синтеза.

В работе [132] на основе теории вероятности предложен подход к прогнозированию брака эластомерных изделий с использованием математической модели контроля качества.

Показана возможность использования метода наименьших квадратов для анализа кинетических зависимостей процессов вулканизации и порообразования вспененных материалов и прогнозирования свойств получаемых материалов в зависимости от технологических параметров их вулканизации.

Предлагается методика [133] прогнозирования активности низкомолекулярных добавок к полимеру при создании композиционных материалов, в соответствии с которой осуществлен анализ химической структуры веществ и функциональной активности по отношению к полимеру. Методика позволяет выбирать состав композита для обоснования прогнозируемых свойств, что позволяет сократить время поиска целевых добавок к полимеру.

Авторами [134] предложен комплексный метод компьютерного моделирования на основе метода молекулярной динамики и метода Монте-Карло для системного анализа структуры и свойств резины на молекулярном уровне.

В работах [135,136] представлены результаты моделирования процесса пиролиза с использованием аппарата нейронных сетей, в котором входными параметрами являлись температура и время, выходными – состав получаемых продуктов: легких и тяжелых фракций; олефиновых, нафтеновых, парафиновых и ароматических углеводородов.

В работе [137] разработан комплекс математических моделей ультразвукового контроля показателей качества: вязкости по Муни, условной прочности при растяжении, твердости по Шору А. и разработана методика моделирования температурной и частотной зависимости тангенса угла механических потерь с использованием взвешенных сумм решений дифференциального уравнения Пирсона.

Получена математическая модель [138] соотношений параметров молекулярной структуры сетчатого полимера и его упруго-деформационными свойствами при разрушении, применение которой актуально при решении задач полимерного материаловедения и вторичной переработки полимеров.

В работе [139] рассмотрена математическая модель структуры древесного полимер-песчаного композита, позволяющая имитировать механические свойства древесного композиционного материала от внешних воздействий и состава входящих компонентов.

Получены математические модели [140] в виде уравнений регрессии - зависимостей свойств полимер-битумных, вяжущих от компонентного состава,

использование которых позволяет оптимизировать составы для конкретных климатических условий эксплуатации.

В работе [141] изучено влияние водных сред на набухание сшитых гидрофильных полимеров в растворах электролитов различной концентрации. Предложена гетерофазная модель для объяснения набухания полимера. Показано, что изменение способности набухания полимера связано с различной сорбцией воды и описывается изотермой сорбции водяного пара. На основании полученных результатов были предложены и обсуждены три модели, описывающие структуру полимерных гелей. Анализ экспериментальных результатов позволил описать и сформулировать новое, ранее неизвестное свойство исследуемых полимерных гелей. Объем внешнего раствора, поглощаемый полимером при набухании в жидкости (после того, как он набухает в паре), постоянен и не зависит от концентрации раствора. Другими словами, объемная полимерная сетка, выполняющая роль «стенок сосуда» в геле, растягивается в жидкости на одну и ту же величину независимо от концентрации раствора. При этом наблюдаемое изменение объема геля связано с изменением количества «связанной» воды, воздействующей на полимер. Этот результат подтверждает адекватность гетерофазной модели, в которой количество воды, сорбированной полимером, является функцией активации воды во внешнем растворе. Анализ математических моделей, имитирующих структуру полимерного геля, показал, что предложенная модель «плоскости» дает более правдоподобное описание полученных данных. Согласно этой модели, полимерный гель имеет структуру типа «сэндвич», которая состоит из чередующихся слоев гидратированного полимера и внешнего раствора.

Авторами проведен сравнительный анализ методов оценки степени набухания вулканизатов, на примере НК с органическими растворителями [142]. Показаны преимущества определения данного показателя оптическим методом в сравнении с весовым и объемным методами. Выявлены зависимости между набуханием поверхностного слоя полимера и всего образца в целом. На основании полученных зависимостей предлагается экспресс метод оценки и прогнозирования способности предельного набухания образцов сшитых полимеров.

Для прогнозирования свойств многокомпонентных систем применяются самоорганизующиеся сети Кохонена. На первом этапе проводят классификацию объектов. Классификация упорядочивает объекты в однородные группы. Выявление структуры данных в обучающей выборке, когда число классов заранее неизвестно может быть выполнено с помощью самоорганизующихся сетей Кохонена. Нейроны самоорганизующейся сети обучаются выделять из совокупности n -мерных объектов сходные между собой. Применяются самоорганизующиеся сети Кохонена двух типов – слои Кохонена (с неупорядоченными нейронами) и карты Кохонена (упорядочены таким образом, что близким кластерам данных соответствуют близкие нейроны). В архитектуре слоя Кохонена (рис. 5.2) применяют конкурирующую функцию активации.

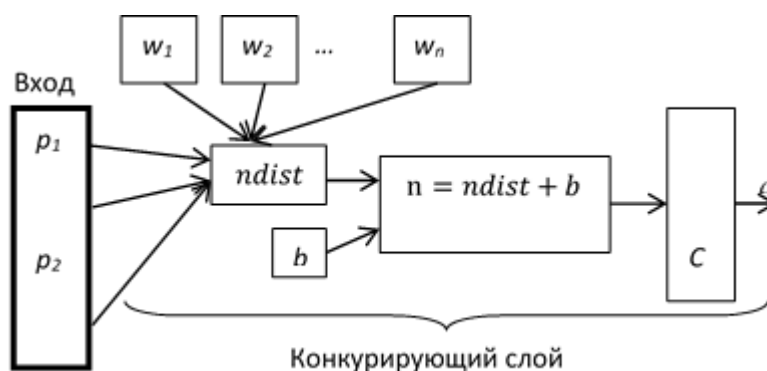


Рис. 1.5. Архитектура слоя Кохонена

Для оценки степени сродства объектов используют блок $ndist$, который позволяет вычислить отрицательное Евклидово расстояние между вектором входа p и вектором весов W .

$$\|ndist\| = -\sqrt{\sum (p_i - w_i)^2}$$

Вход функции активации - сумма вычисленного расстояния и смещения b . Если $b = 0$, то тогда максимальное значение входа функции активации составляет $n \leq 0$. Если же $p_i = w_i$ и $b = 0$, то в этом случае на вход функции активации подается $n = 0$. Если $b \neq 0$, возможен случай $n > 0$.

Нейрон, который характеризуется максимальным значением n , считается победителем. Выход конкурирующей функции активации, соответствующий нейрону-победителю равен 1, остальные выходы равны 0. Таким образом, выход функции активации можно описать следующим выражением:

$$a_i = \begin{cases} 1, & i = i^* \\ 0, & i \neq i^* \end{cases}, \quad i^* = \arg(\max n_i)$$

Порядковый номер нейрона-победителя определяет класс, к которому наиболее близок рассматриваемый объект (входной вектор). Правило обучения слоя Кохонена заключается в перенастройке веса каждого нейрона с учетом разницы между вектором входа и соответствующим значением веса. Вектор веса наиболее близкий к вектору входа перенастраивается, чтобы быть еще ближе к входному значению, т.е. чтобы расстояние между ними уменьшилось. В результате нейрон-победитель будет выигрывать каждый раз, когда на вход будет подаваться новый вектор, близкий к предыдущему. И наоборот, его победа будет менее вероятна, если входной вектор будет существенно отличаться от предыдущего. По окончании обучения каждая группа близких векторов окажется связанной с одним из нейронов сети.

$$w_i = w_{i-1} + \alpha(p_i - w_{i-1}),$$

где α - весовой коэффициент.

Задачу интерполяции данных можно решить с использованием многослойной нейронной сети, внутренние слои которой построены на основе сигмоидной функции активации, выход которой ограничен значениями от -1 до 1 (для гиперболического тангенса), и линейной функции активации в выходном слое, позволяющей осуществить масштабирование сигнала до требуемых значений.

Для двуслойной нейронной сети с n входными сигналами, m нейронами с функцией активации гиперболический тангенс в скрытом слое и h нейронами с линейной функцией активации в выходном слое расчет выходных значений сети (прямое распространение сигнала) осуществляется следующим образом.

Выходной сигнал x_i i -того нейрона скрытого слоя определяется функцией активации от суммы взвешенных входов

$$u_i = \sum_{j=1}^n v_{ij} p_j + \beta_i = V_i^T p + \beta_i,$$

$$x_i = f(u_i) = \frac{2}{1 + e^{-2u}} - 1, \quad i = 1..m,$$

а выход нейронной сети (сигнал выходного слоя) функцией активации от суммы взвешенных выходов скрытого слоя

$$z_k = \sum_{i=1}^m w_{ki} x_i + b_k = W_k^T x + b_k,$$

$$y_k = f(z_k) = z_k, \quad k = 1..h.$$

Обучение многослойной сети на основе алгоритма обратного распространения ошибки осуществляется следующим образом. На вход нейронной сети поочередно подаются N столбцов входов p , где N – количество наблюдений в обучающей выборке. Многослойный персептрон обучается градиентным методом. Веса перестраиваются в направлении минимума ошибки:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^h e_k^2 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^h (t_k - y_k)^2.$$

Веса связей между нейронами корректируются в обратном порядке – от выхода ко входу нейронной сети, поэтому алгоритм поиска весов получил название обратного распространения ошибки. При подаче на вход каждого P_l вектора обучающей выборки вес w_{ki} связи между k -тым нейроном выходного слоя и i -тым нейроном скрытого слоя корректируется согласно следующему правилу:

$$w_{ki}(l+1) = w_{ki}(l) + \eta \frac{\partial E}{\partial w_{ki}},$$

смещение для k -того нейрона выходного слоя изменяется согласно

$$b_k(l+1) = b_k(l) + \eta \frac{\partial E}{\partial b_k},$$

где η - коэффициент скорости обучения сети, $\frac{\partial E}{\partial w_{ki}}$, $\frac{\partial E}{\partial b_k}$ - градиент ошибки,

определяющийся следующим образом:

$$\frac{\partial E}{\partial w_{ki}} = \frac{\partial E}{\partial y_k} \frac{\partial y_k}{\partial z_k} \frac{\partial z_k}{\partial w_{ki}},$$

$$\frac{\partial E}{\partial b_k} = \frac{\partial E}{\partial y_k} \frac{\partial y_k}{\partial z_k} \frac{\partial z_k}{\partial b_k}$$

причем производная ошибки по k-тому выходу имеет вид:

$$\frac{\partial E}{\partial y_k} = \frac{\partial}{\partial y_k} \left(\frac{1}{2} \sum_{k=1}^h (t_k - y_k)^2 \right) = \sum_{k=1}^h (t_k - y_k) \frac{\partial(-y_k)}{\partial y_k} = -\sum_{k=1}^h e_k = \Delta,$$

Производная функции активации будет зависеть от вида используемой в слое функции активации. Как было показано выше для линейной функции активации в выходном слое:

$$\frac{\partial y_k}{\partial z_k} = 1.$$

Если в выходном слое используется гиперболический тангенс:

$$\frac{\partial y_k}{\partial z_k} = \frac{1}{2} (1 - y_k^2).$$

Производные выхода сумматора внешнего слоя по входному значению весов слоя

$$\frac{\partial z_k}{\partial w_{ki}} = \frac{\partial z_k}{\partial w_{ki}} \left(\sum_{i=1}^m w_{ki} x_i + b_k \right) = x_i$$

и по смещению:

$$\frac{\partial z_k}{\partial b_k} = \frac{\partial z_k}{\partial b_k} \left(\sum_{i=1}^m w_{ki} x_i + b_k \right) = 1.$$

Получаем

$$\frac{\partial E}{\partial w_{ki}} = -\Delta \frac{\partial y_k}{\partial z_k} x_i, \quad \frac{\partial E}{\partial b_k} = -\Delta \frac{\partial y_k}{\partial z_k},$$

тогда корректировка весов и смещения внешнего слоя:

$$w_{ki}(l+1) = w_{ki}(l) - \eta \Delta \frac{\partial y_k}{\partial z_k} x_i,$$

$$b_k(l+1) = b_k(l) - \eta \Delta \frac{\partial y_k}{\partial z_k}.$$

Ошибка на выходе скрытого слоя не имеет непосредственной связи с выходной ошибкой, так как не ясно каким должен быть эталонный выход скрытого слоя. Вес нейронов скрытого слоя корректируется в соответствии с их вкладом в величину ошибки выходного слоя. Чем больше ошибка на выходе сети и чем

больше вес связи между скрытым и выходным нейроном, тем больше ошибка на выходе скрытого нейрона. Градиент ошибки относительно скрытого слоя определяется следующим образом

$$\frac{\partial E}{\partial v_{ij}} = \frac{\partial E}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial u_i} \frac{\partial u_i}{\partial v_{ij}},$$

$$\frac{\partial E}{\partial \beta_i} = \frac{\partial E}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial u_i} \frac{\partial u_i}{\partial \beta_i},$$

где

$$\frac{\partial E}{\partial x_i} = \sum_{k=1}^m \frac{\partial E}{\partial y_k} \frac{\partial y_k}{\partial x_i} = \sum_{k=1}^m \frac{\partial E}{\partial y_k} \frac{\partial y_k}{\partial z_k} \frac{\partial z_k}{\partial x_i}.$$

Выражения для определения $\frac{\partial E}{\partial y_k} = -\Delta$ и $\frac{\partial y_k}{\partial z_k} = \frac{1}{2}(1 - y_k^2)$ для сигмоидной

функции активации, $\frac{\partial y_k}{\partial z_k} = 1$ - для линейной были получены ранее. Производную

от выхода сумматора выходного слоя по значениям выхода скрытого слоя определим как

$$\frac{\partial z_k}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\sum_{i=1}^m w_{ki} x_i + b_k \right) = w_{ki},$$

тогда

$$\frac{\partial E}{\partial x_i} = - \sum_{k=1}^m \Delta \frac{\partial y_k}{\partial z_k} w_{ki}.$$

Производная функции активации скрытого слоя для линейной функции активации равна 1, для гиперболического тангенса

$$\frac{\partial x_i}{\partial u_i} = \frac{1}{2}(1 - x_i^2),$$

производная выхода сумматора скрытого слоя по весам и смещению нейронов скрытого слоя:

$$\frac{\partial u_i}{\partial v_{ij}} = \frac{\partial}{\partial v_{ij}} \left(\sum_{j=1}^n v_{ij} p_j + \beta_i \right) = p_j,$$

$$\frac{\partial u_i}{\partial \beta_i} = \frac{\partial}{\partial \beta_i} \left(\sum_{j=1}^n v_{ij} p_j + \beta_i \right) = 1.$$

Получаем градиент ошибки скрытого слоя в виде

$$\frac{\partial E}{\partial v_{ij}} = -\sum_{k=1}^m \Delta \frac{\partial y_k}{\partial z_k} w_{ki} \frac{\partial x_i}{\partial u_i} p_j,$$

$$\frac{\partial E}{\partial \beta_j} = -\sum_{k=1}^m \Delta \frac{\partial y_k}{\partial z_k} w_{ki} \frac{\partial x_i}{\partial u_i},$$

Вес и смещение нейронов скрытого слоя корректируется согласно следующему правилу:

$$v_{ij}(l+1) = v_{ij}(l) - \eta \sum_{k=1}^m \Delta \frac{\partial y_k}{\partial z_k} w_{ki} \frac{\partial x_i}{\partial u_i} p_j,$$

$$\beta_i(l+1) = \beta_i(l) - \eta \sum_{k=1}^m \Delta \frac{\partial y_k}{\partial z_k} w_{ki} \frac{\partial x_i}{\partial u_i},$$

Выводы из литературного обзора

Анализ научно-технической литературы по проблематике использования эластомерных материалов в строительной индустрии показал, что в современных условиях постоянно увеличивается спрос на водонабухающие уплотнители, применение которых обеспечивает улучшение технико-экономических показателей строительных объектов (возрастает производительность труда, улучшается качество и долговечность возводимых конструкций и пр.). Стоит отметить преобладание импортных уплотнителей на рынке строительных гидроизоляционных материалов.

Применяемое в настоящее время сырьё и материалы для ВЭМ представлены в основном каучуками спецназначения и гидрофильными добавками: бентонитом с высоким содержанием монтмориллонита, целлюлозосодержащими волокнами, ПАА, сополимерами акриламида и др.

При создании ВЭМ на основе ПАА необходимо решить задачу по его распределению и удержанию в эластомерной матрице в процессе эксплуатации.

Для создания ВЭМ на основе бентонита с низким содержанием монтмориллонита Российского производства требуется его активация и обоснование выбора соотношения всех компонентов ВЭМ и технологических параметров их получения.

Для решения этой многопараметрической задачи необходимо использовать математический аппарат, что позволит получить ВЭМ с оптимальным соотношением компонентов и режимов изготовления. Обоснование выбора математического аппарата позволит создавать ВЭМ с регулируемыми свойствами в зависимости от требований эксплуатации.

Глава 2 Объекты и методы исследования

В научных исследованиях большая роль отводится выбору объектов и методов исследования, поскольку для достижения поставленной цели необходимо обеспечить точность воспроизведения реальных процессов, протекающих в исследуемой системе. Экспериментальная работа проводилась по следующим направлениям – исследование степени набухания эластомерных материалов в присутствии различных водопоглощающих добавок; исследование спектральных характеристик водных сред после экспозиции эластомерных образцов; исследование влияния рецептурно-технологических приемов изготовления водонабухающих композиций, а также режимов вулканизации на эксплуатационные свойства готовой продукции; исследование технологических свойств полученных композиций; определение кинетики вулканизации и физико-механических показателей образцов. Всё это определило выбор методов испытаний. Математическая обработка результатов эксперимента проводилась с использованием современного программного обеспечения.

2.1 Объекты исследования

Полимерной основой исследуемых водонабухающих эластомерных материалов являлись:

- 1) бутадиен-стирольный каучук марки СКС-30АРКМ-15;
- 2) этиленпропилендиеновый каучук марки СКЭПТ-50;
- 3) бутилкаучук марки БК-1675Н (табл.2.1);

В роли водопоглощающих добавок выступали:

- 1) бентониты различных производителей (месторождений): АО Журавский охровский завод (Воронежская область), ОАО «Хакасский бентонит» (республика Хакасия), ООО «АзРосПромИнвест» или «Азбентонит» (Азербайджан) (табл. 2.2 -2.5);
- 2) полиакриламид «Полифлок» (табл. 2.6).

Для активации бентонита использовали: хлорид натрия (ГОСТ Р 51574-2018) карбонат натрия (кальцинированная сода техническая марки А первый сорт ГОСТ 5100-85) и их комбинации.

Для модификации полиакриламида использовали глицерин (ГОСТ 6259-75).

В рецептуре водонабухающих композиций в качестве технологической добавки, улучшающей диспергирование компонентов, применяли технический продукт - смесь жирных кислот (смЖК), выделенных из соапстока производства растительных масел (табл. 2.8).

В качестве наполнителя использовали белую сажу марки БС-100 (ГОСТ 18307-78).

Для вулканизации использовали серную вулканизирующую группу, включающую вулканизирующий агент – серу (ГОСТ 127.4-93), активаторы вулканизации – цинковые белила БЦ0М (ГОСТ 202-84) и стеариновую кислоту марки Т-32 (ГОСТ 6484-96), в качестве ускорителей вулканизации применялись: 2-меркаптобензотиазол (ГОСТ 739-74), 2,2' - дибензотиазолдисульфид (альтакс) (ГОСТ 7087-75), дифенилгуанидин ГОСТ 40-80; тетраметилтиурамдисульфид (ГОСТ 740-76).

Таблица 2.1 – Характеристики применяемых каучуков

Наименование каучука, марка	Вязкость по Муни, усл. Ед.	Условная прочность при растяжении, Мпа, не менее	Температура стеклования, °С	Непредельность, %
Бутадиен-стирольный СКС-30АРКМ-15 (ТУ 2294-044-48158319-2010)	45-55	21,6	-52	89
Этиленпропилендиеновый СКЭПТ-50 (ТУ 2294-087-05766563-2010)	46-55	20	-60	2
Бутилкаучук БК-1675Н (ТУ 2294-021-48158319-2012)	50-55	18	-67	1,6

Таблица 2.2 – Технические характеристики бентонитового порошка производства ОАО «Хакасский бентонит» марки П1Т1А, ГОСТ 28-177-89

№	Показатели	по ГОСТ
1	Массовая доля монтмориллонита, %, не менее	50
2	Влажность, %	6-10
3	Коллоидальность, %, не менее	80
4	Водопоглощение, ед., не менее	6,6
5	Остаток на ситах, не более, % № сита 0,4 К № сита 0,16 К	3 не более 10
6	Термическая устойчивость, ед., не менее	0,6

Таблица 2.3 – Технические характеристики бентонитового порошка производства АО «Журавский охровый завод» марки П1Т2, ГОСТ 28-177-89

№	Показатели	по ГОСТ
1	Массовая доля монтмориллонита, %, не менее	30
2	Влажность, %	6-10
3	Коллоидальность, %, не менее	10
4	Водопоглощение, ед., не менее	1,5
5	Остаток на ситах, не более, % № сита 0,4 К № сита 0,16 К	3 10
6	Термическая устойчивость, ед., не менее	0,3

Таблица 2.4 – Технические характеристики бентонитового порошка производства ООО «АзРосПромИнвест» Даш-Салахлинского месторождения марки П1Т1, ГОСТ 28-177-89 (Азбентонит)

№	Показатели	по ГОСТ
1	Массовая доля монтмориллонита, %, не менее	30
2	Влажность, %	6-8
3	Коллоидальность, %, не менее	10
4	Водопоглощение, ед., не менее	1,5
5	Остаток на ситах, не более, % № сита 0,4 К № сита 0,16 К	3 10
6	Термическая устойчивость, ед., не менее	0,3

Таблица 2.5 – Характеристики применяемых бентонитов.

№	Бентонит	Средний химический состав						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
1	Журавский	56,3	14,0	4,2	1,5	1,7	1,1	0,6
2	Хакасский	59,7	18,6	3,9	2,8	2,4	1,6	1,0
3	Азбентонит	60	17,5	5,3	4,5	3,5	2,0	2,7

Таблица 2.6 – Характеристики применяемого полиакриламида Полифлок, ТУ 2414-002-74301823-2007

Наименование показателя	Значение
Молекулярная масса	10000
Плотность	1300 кг/м ³
Средний размер частиц, мкм	100-150
Температура стеклования, °С	190

Таблица 2.7 – Состав технической стеариновой кислоты марки Т-32, ГОСТ 6484-96

Наименование кислот	Химическая формула	Массовая доля жирных кислот в смеси, %
Пальмитиновая	C ₁₅ H ₃₁ COOH	10-25
Стеариновая	C ₁₇ H ₃₅ COOH	50-60
Олеиновая	C ₁₈ H ₃₃ COOH	25-35

Таблица 2.8 – Состав жирных кислот в техническом продукте смЖК ТУ 10.41.72 – 001-27192938-2018

Наименование кислот	Химическая формула	Массовая доля жирных кислот в смеси, %
Миристиновая	C ₁₃ H ₂₇ COOH	6.3
Пальмитиновая	C ₁₅ H ₃₁ COOH	6,0
Стеариновая	C ₁₇ H ₃₅ COOH	42.3
Олеиновая	C ₁₇ H ₃₃ COOH	15.7
Линоленовая	C ₁₇ H ₂₉ COOH	10.6
Другие жирные кислоты фракций C ₇ - C ₂₂	-	19,1

В качестве полимерной основы резиновых смесей водонабухающих композитов использовали каучуки СКЭПТ-50, БК-1675Н, СКС-30АРКМ-15.

Резиновые смеси изготавливали на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 с фрикцией 1:1,14 при температуре 60 ± 5 °С.

Рецептуры резиновых смесей и режимы смешения представлены в таблицах 2.9 - 2.13

Таблица 2.9 – Рецепты бентонитовых резиновых смесей для проведения сравнительной характеристики каучуков по способности к набуханию в воде

№	Наименование ингредиента	Содержание мас.ч. / шифр		
		К1	КП	КШ
1	Каучук СКЭПТ-50	100	-	-
2	Каучук БК-1675Н	-	100	-
3	Каучук СКС-30АРКМ-15	-	-	100
4	Белая сажа БС-100	20	20	20
5	Оксид цинка	5	5	5
6	Стеариновая кислота	7	7	7
7	Бентонит Хакасский П1Т1А	100	100	100

Таблица 2.10 – Базовые рецепты резиновых смесей для проведения сравнительного анализа бентонитов различных месторождений по способности к набуханию

№	Наименование ингредиента	Содержание мас.ч. / шифр		
		Б1	БП	БШ
1	Каучук СКЭПТ-50	100	100	100
2	Белая сажа БС-100	20	20	20
3	Оксид цинка	5	5	5
4	Стеариновая кислота	7	7	7
5	Бентонит Хакасский П1Т1А	100	-	-
6	Бентонит Журавский П1Т2	-	100	-
7	Азбентонит П1Т1	-	-	100

Таблица 2.11 - Режим изготовления резиновых смесей с применением бентонита

Порядок введения ингредиентов	Время начала процесса изготовления, мин	Время обработки, мин
Вальцевание каучука при зазоре 1,15±0,05 мм	0	7
Подрезка смеси на 3/4 валка с каждой стороны через 30 с.	-	-
Ввод оксида цинка	7	2
Ввод 2 мас.ч стеариновой кислоты. Подрезка смеси на 3/4 валка с каждой стороны через 1 мин	9	2
Ввод белой сажи. Подрезка смеси на 3/4 валка с каждой стороны через 1 мин	11	5
Ввод 5 мас.ч стеариновой кислоты.	16	2
Ввод 1/2 бентонита	18	6
Увеличение зазора между валками до 1,3 мм. Подрезка смеси на 3/4 валка по одному разу с каждой стороны	-	-
Ввод 1/2 бентонита и бентонита с противня.	24	6
Увеличение зазора между валками до 1,50 мм.	-	-
Подрезка смеси на 3/4 валка по 6 раз с каждой стороны	30	2
Срезка смеси и сдвиг валков до зазора 1,0 мм. Пропуск смеси при этом зазоре рулоном 5 раз	32	1
Увеличение зазора валков и листование смеси до необходимой толщины (3±0,5) мм	33	2
Снятие смеси	35	-

Таблица 2.12 – Базовые рецепты резиновых смесей на основе полиакриламида

№	Наименование ингредиента	Содержание мас.ч . / шифр		
		П10	П20	П30
1	Каучук СКС-30АРКМ-15	100	100	100
2	Белая сажа БС-100	20	20	20
3	Оксид цинка	5	5	5
4	Стеариновая кислота	2	4	5
5	ПАА	10	20	30

Таблица 2.13 - Режим изготовления резиновых смесей с применением полиакриламида

Порядок введения ингредиентов	Время начала процесса изготовления, мин	Время обработки, мин
Вальцевание каучука при зазоре $1,15 \pm 0,05$ мм	0	7
Подрезка смеси на $\frac{3}{4}$ валка с каждой стороны через 30 с.	-	-
Ввод оксида цинка	7	2
Подрезка смеси на $\frac{3}{4}$ валка с каждой стороны через 30 с.	-	-
Ввод стеариновой кислоты. Подрезка смеси на $\frac{3}{4}$ с каждой стороны один раз	9	2
Ввод белой сажи.	11	5
Подрезка смеси на $\frac{3}{4}$ валка с каждой стороны через 1 мин	-	-
Ввод ПАА	16	5
Подрезка смеси на $\frac{3}{4}$ валка с каждой стороны один раз в 1 мин.	-	-
Ввод ПАА с противня и пропуск смеси. Подрезка смеси на $\frac{3}{4}$ валка с каждой стороны один раз в 1 мин.	21	6
Срезка смеси и сдвиг валков до зазора 0,8 мм. Пропуск смеси при этом зазоре рулоном 5 раз	27	1
Увеличение зазора между валками до $1,4 \pm 0,1$ мм. Пропуск смеси и подрезка смеси на $\frac{3}{4}$ валка по одному разу с каждой стороны.	28	1
Ввод ПАА с противня и пропуск смеси.	29	2
Срезка смеси, увеличение зазора валков и листование смеси до необходимой толщины ($3,5 \pm 0,5$) мм	31	2
Снятие смеси	34	-

Базовые рецепты (табл. 2.10 – 2.13) были модифицированы с целью обеспечения требуемого комплекса свойств ВЭМ и представлены в главах 3 – 4.

Образцы бентонитовых ВЭМ получали вырубанием образцов и профилированием резиновой смеси. Профилирование заготовок осуществляли на шприц-машине МЧХ-45 при температуре 120 °С и скорости 20 м/мин. Из полученного

профиля в виде шнура прямоугольного сечения вырезали образцы 45×15×25 мм для испытаний.

Образцы ВЭМ на основе ПАА, вулканизованные без давления вырубали из листов резиновой смеси штанцевым ножом: заготовки в виде шайб диаметром 50 мм и толщиной $5,0 \pm 0,3$ мм. Для придания формы их подпрессовывали при давлении 20 МПа и температуре 100 °С в течение 1 минуты. Вулканизаты получали без давления в термостате при варьировании продолжительности 20 – 60 мин и температуры вулканизации 120 - 160 °С.

При получении образцов ВЭМ на основе ПАА, вулканизованных под давлением из листов резиновой смеси штанцевым ножом вырубали заготовки, которые закладывали в предварительно подогретую пресс-форму. Вулканизацию осуществляли компрессионным методом при давлении 20 МПа на вулканизационном гидравлическом прессе 16-200-1Э при температурах 120 – 160 °С. Получали образцы в виде шайб размером $50 \times 6 \pm 0,15$ мм.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Определение вязкости по Муни

Вязкость по Муни (ML 1+4 при 100 °С) резиновых смесей определяли [143] на ротационном вискозиметре MV 2000 на большом роторе при температуре испытания ($100 \pm 0,5$ °С) через 4 минуты от начала вращения роторов. Продолжительность предварительного прогрева образца – 1 минута.

2.2.2 Определение шприцуемости резиновых смесей

Свойства резиновых смесей при профилировании оценивали с использованием лабораторного экструдера Plastograph EC Plus (L/D 19:10) с головкой типа Гарви (ф. Brabender) в соответствии со стандартной методикой [144]. В таблице 2.14 представлены параметры проведения испытаний.

Оценку внешневидовых характеристик экструдата оценивали по шкалам А и Б. По шкале А оценивали четыре показателя профиля: усадку и пористость профиля, ребро с

острым углом 30°, поверхность, углы и грани (рис. 2.4). По шкале Б оценивали качество кромки острого края (рис. 2.5).

Таблица 2.14 – Параметры шприцевания резиновых смесей

Параметры	Значения
Скорость вращения шнека, об/мин	5, 30, 45
Температура, °С:	
Валков на вальцах	50
Цилиндра экструдера	90
Головки Гарви	110

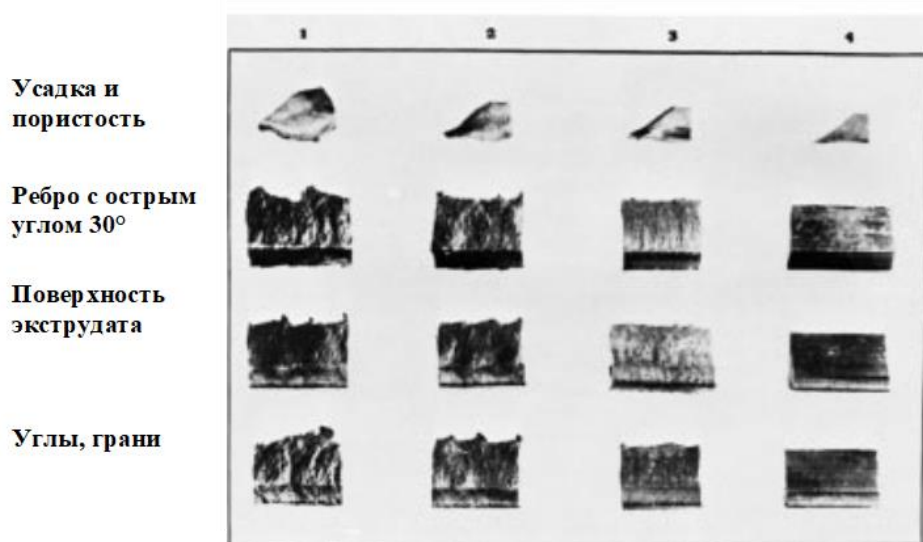


Рис 2.1. Рейтинг внешнего вида качества экструдата по шкале А

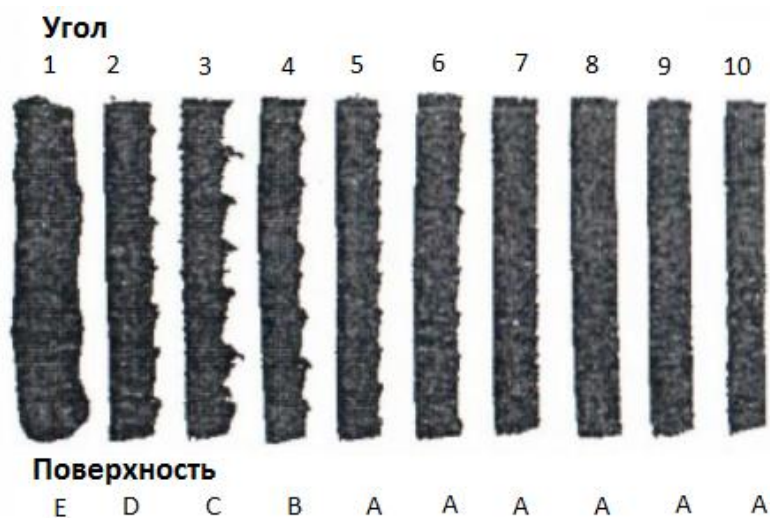


Рис. 2.2. Рейтинг внешнего вида качества экструдата по шкале Б

2.2.3 Определение вулканизационных характеристик

Вулканизационные характеристики резиновых смесей определяли на виброреометре «Monsanto» согласно ГОСТ [145] при следующих условиях: продолжительность выдержки резиновых смесей перед испытанием не менее 6 ч (23 ± 2) °С; частота колебаний ротора $1,7 \pm 0,1$ Гц; амплитуда колебаний $0,50 \pm 0,03$ °.

2.2.4 Определение физико-механических показателей

Физико-механические показатели вулканизатов определяли по гостируемой методике [146] на разрывной машине. Метод основан на растяжении образцов с постоянной скоростью до разрыва, с изменением силы при заданных условиях, а также в момент разрыва - удлинение образца. Для расчетов результатов испытания использовали все результаты определений при условии разрыва образцов по рабочей зоне. За результат испытания каждого показателя принимали медиану.

2.2.5 Определение степени набухания ВЭМ в воде

Для определения степени набухания полимерных композиций в воде использовали либо профилированные образцы на основе бентонита, либо шайбы на основе ПАА (по 3-5 параллельных образца каждого шифра). Определение показателя проводили с применением методики согласно ГОСТ 9.030-74 [147]. Образцы помещали в стакан, добавляли 200 мл воды различной степени минерализации: пресную (с содержанием NaCl – 1 г/л) и минерализованную (с содержанием NaCl – 10 г/л). Набухание оценивали по изменению массы образцов до и после выдержки в воде в течение 24- 672 ч:

$$\alpha = 100 \cdot (m - m_0) / m_0,$$

где m_0 , m – масса образца до и после набухания, соответственно.

2.2.6 Определение содержания ионов Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в водных средах после набухания образцов

Анализ пресных и минерализованных сред после набухания в них эластомерных уплотнителей производился на оптико-эмиссионном спектрометре с

индуктивно-связанной плазмой Agilent5100 ICP-OES, где определялось содержание ионов Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , вымываемых из образцов [148].

2.2.7 Определение спектральных свойств водных сред

На спектрофотометре CARY 1E Spectro определялась оптическая плотность [149] образцов водных сред на длине волны 271,48 нм. Поглощение анализируемого раствора измеряли относительно поглощения раствора сравнения (последнее принимали за оптический ноль).

2.2.8 Определение ХПК водных сред

С помощью кюветных тестов HachLange LCK514 с диапазоном измерений от 100 до 2000 мг/л (O_2) на спектрофотометре HachLangeDR6000 измеряли химическое потребление кислорода (ХПК) водных сред [150] образцов после набухания с целью установления зависимости содержания органических веществ от оптической плотности.

2.2.9 Математическая обработка результатов эксперимента

Математическую обработку результатов эксперимента осуществляли с использованием современных программных обеспечений в среде Excel и MATLAB.

Для моделирования свойств ВЭМ применяли аппарат искусственных нейронных сетей. Нейронная сеть была построена с помощью библиотек Keras и TensorFlow на языке Python в среде пакета прикладных программ MATLAB [151,152]. Предварительную классификацию исходной выборки осуществляли с помощью самоорганизующейся сетей Кохонена [153,154].

Глава 3 Разработка водонабухающих эластомерных материалов на основе бентонита и исследование их свойств

К набухающим уплотнителям предъявляются требования высокой эластичности, стойкости к атмосферным воздействиям и агрессивным средам, а главное - высокой способности к набуханию. Для их производства применяются полимеры, стойкие к внешним воздействиям, в комбинации с гидрофильными добавками. Каучуки и смеси на их основе должны обладать удовлетворительными технологическими свойствами, обеспечивающими получение прецизионного профиля.

На первом этапе проведены сравнительные испытания по способности к набуханию в воде промышленных образцов гидрофильных эластомерных уплотнителей, применяемых для герметизации строительных конструкций, для установления показателя водопоглощения необходимого для эксплуатации. Исследованы шесть типов образцов зарубежных и отечественных производителей, наиболее распространенных на рынке, в виде шнуров прямоугольного сечения. Полимерная основа и компоненты, обеспечивающие набухание в воде данных герметиков неизвестны.

От шнуров одинакового сечения (15x25) отрезались образцы размерами 40x25x15. Далее их помещали в пластиковые контейнеры и выдерживали в воде в течение 7 суток с промежуточным отбором проб (через 1, 6, 12, 24 ч и далее через каждые 24 ч) 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.

Полученные данные представлены на рисунке 3.1.

Из данных рисунка 3.1 следует, что образцы 1, 2, 3, 4 проявили ограниченное набухание в течение всего срока испытания с приращением массы на 100 - 280%. Профили 5 и 6 показали набухание до 270 и 350 %, при этом отмечено разрушение образцов после 24 ч испытаний.

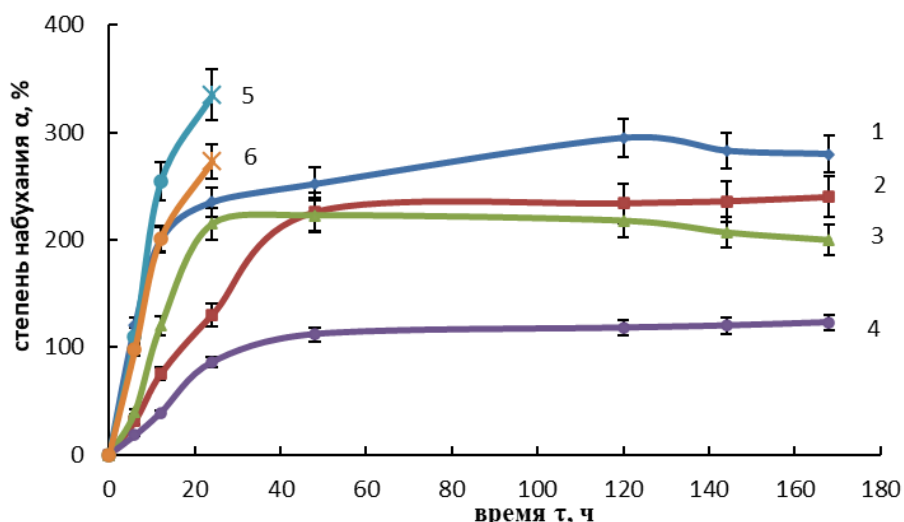


Рисунок 3.1. Зависимости степени набухания промышленных образцов от времени испытания

Анализ зависимости рисунка 3.1 показал, что для кинетики набухания характерно наличие 2-х этапов: на первом этапе наблюдается резкое набухание в первые 24-48 ч, на втором - наблюдается плато, т.е. степень набухания изменяется незначительно. После нескольких суток испытаний отмечено уменьшение массы образцов за счёт вымывания водопоглощающего компонента, о чем свидетельствует уменьшение массы образцов после извлечения из воды и их высушивания. Помимо вышеуказанной причины, для образцов 1 и 3 отмечен меньший прирост массы после 120 ч испытаний из-за потери массы за счет незначительного разрушения их поверхности. Образцы 2 и 4 сохранили гладкую поверхность и монолитную структуру.

Таким образом, диапазон значений α , обуславливающий практическое применение водонабухающих уплотнителей, составляет 100 – 350 % при эксплуатации не менее 168 часов. В тоже время на практике применяются гидрофильные уплотнители срок эксплуатации, которых ограничивается 24 ч при условии их быстрого набухания не менее чем на 200 % [155,156].

3.1 Обоснование выбора полимерной основы ВЭМ на основе бентонита

Разработку состава, обоснование и выбор технологических режимов смешения компонентов водонабухающих эластомерных материалов (ВЭМ)

осуществляли исходя из требования обеспечения высокого набухания - не менее 200 % при условии обеспечения удовлетворительных технологических свойств композиций и нормативных требований по основным показателям.

Особенностью рецептуростроения эластомерных гидроизоляционных материалов является применение гидрофильных добавок, обеспечивающих высокую степень набухания в водных средах. В качестве подобных добавок наиболее часто применяются: бентонитовые глинопорошки различного состава, ПАА и др. [85].

В качестве компонента, обеспечивающего набухание композиций в воде, выбраны бентонитовые глинопорошки различных месторождений. Бентонит является доступным и широко применяемым материалом. Сорбционная способность бентонита определяется содержанием монтмориллонита, что в свою очередь зависит от его месторождения.

Для обоснования выбора полимерной основы ВЭМ проведен сравнительный анализ степени набухания различных типов каучуков. В работе применялись каучуки: этиленпропиленовый, бутилкаучук, бутадиен-стирольный. Выбор первых двух типов каучуков основан, на их преимуществах при использовании в составе герметизирующих материалов строительного назначения, ввиду высокой стойкости к различным атмосферным факторам и агрессивным средам. Также каучуки и смеси на их основе должны обладать удовлетворительными технологическими свойствами, обеспечивающими получение прецизионного профиля, и хорошим комплексом упруго-прочностных показателей. В связи с этим возможно применение бутадиен-стирольных каучуков. Помимо прочего эмульсионные БСК широко доступны и имеют меньшую стоимость.

Анализ литературных данных и предварительные исследования показали, что для обеспечения высокой степени набухания в эластомерные композиции необходимо добавлять не менее 100 мас.ч. бентонита на 100 мас.ч. каучука.

Смешение каучуков СКЭПТ-50, БК-1675Н, СКС-30АРКМ-15 с бентонитом (100 мас.ч.) осуществляли на вальцах ЛБ 320 160/160 при температуре 60 ± 5 °С. Технология получения гидроизоляционных уплотнителей требует обеспечения

удовлетворительных свойств композиций, которые определяются усадкой, когезионной прочностью, показателем шприцуемости. Высокая степень наполнения композиций потребовала введения технологических добавок, способствующих лучшему распределению бентонита в эластомерной матрице – для этих целей использовали стеариновую кислоту в количестве 7 мас.ч. В целях улучшения технологических и прочностных показателей в смесь вводили 20 мас.ч. диоксида кремния (рецепт представлен в табл. 2.9).

В ходе смешения отмечено возникновение пузырей на поверхности резиновой смеси, а также выявлен неудовлетворительный показатель её шприцуемости – 2В-3С балла (по шкале Б соответствии с методикой ASTM D 2230-96) во время профилирования образцов на червячной машине при температуре 110 °С и скорости 30 м/мин. Установлено, что для исследуемых каучуков показатель шприцуемости полимерных композиций ухудшался в ряду СКС > СКЭПТ > БК.

Экспозиция образцов в виде образцов прямоугольного сечения размерами 40x15x25мм осуществлялась в воде в течение 168 - 192 ч.

Установлено, что степень набухания образцов практически не зависит от типа применяемого каучука и составила в среднем 21% (табл. 3.1).

Таблица 3.1. Результаты набухания ВЭМ на основе различных каучуков в воде.

Образец	Продолжительность испытаний, час / степень набухания, %									
	1	8	24	48	72	96	120	144	168	192
КИ-СКЭПТ	5,5	10,0	15,0	18,5	19,0	20,0	20,5	21,0	21,5	21,5
КП-БК	5,0	9,0	13,5	17,0	18,5	19,5	20,0	20,0	20,5	20,5
КП-СКС	5,5	10,0	14,5	18,5	19,0	20,0	20,5	20,5	21,0	21,0

Учитывая, что СКЭПТ-50 характеризовался удовлетворительными технологическими свойствами в сочетании с высокой стойкостью к атмосферному старению, данный полимер был выбран в качестве полимерной основы для отработки состава бентонитовых ВЭМ.

3.2 Исследование влияния бентонита разных типов на сорбционную способность ВЭМ

В качестве добавок, обеспечивающих водопоглощающие свойства ВЭМ, применяли несколько видов бентонитовых порошков: ОАО «Журавский охровый завод», ОАО «Хакасский бентонит», ООО «Азбентонит», характеристики которых приведены в таблицах 2.2 – 2.4.

Изучено влияние применяемых бентонитов (100 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука) на степень набухания ВЭМ на основе СКЭПТ (табл. 3.2). Рецепты резиновых смесей для проведения сравнительного анализа бентонитов различных марок по способности к набуханию представлены в табл. 2.10.

Таблица 3.2. Зависимость степени набухания ВЭМ с различными марками бентонитов от времени испытаний

Образец	Продолжительность испытаний, час									
	1	8	24	48	72	96	120	144	168	192
Б1 - Хакасский	5,0	9,0	15,0	18,0	18,5	19,0	19,5	20,0	20,5	21,0
БП- Журавский	5,5	10,0	15,0	18,5	19,0	20,0	20,5	21,0	21,5	21,5
БП - Азбентонит	5,5	11,0	17,0	19,5	21,0	22,5	23,5	24,0	24,5	25,5

Установлено, что интенсивное поглощение воды прекращается по истечении 48-72 ч испытаний, после чего степень набухания практически не изменяется и к 168 ч достигает 25,5 % для ВЭМ с азбентонитом, 21,5 % – Журавским и 21 % с Хакасским бентонитом.

В ходе предварительных исследований установлено, что азбентонит характеризуется лучшими сорбционными свойствами (таблица 3.2), в качестве гидрофильного компонента ВЭМ в дальнейших исследованиях использовался данный тип бентонитового глинопорошка.

Высокая исходная влажность бентонита (табл. 3.3), по нашему мнению, является одной из основных причин низкого набухания, а также возникновения

пузырей на поверхности резиновых смесей при их вальцевании, затрудняющих дальнейшее получение монолитного профиля.

Таблица 3.3. Содержание летучих веществ в бентонитовых порошках

Бентонит	Содержание летучих в-в, %
Журавский	9,0
Хакасский	10,2
Азбентонит	5,1

Для интенсификации удаления поверхностной и внутренней влаги процесс сушки осуществляли в 2 этапа: в течение 18 ч при 50 °С, затем в течение 2 ч при 120 °С. В результате содержание влаги составило не более 2 %.

Таким образом, при разработке технологии получения бентонитовых уплотнителей необходимо предусматривать предварительную сушку бентонита, а также осуществлять контроль влажности используемых компонентов резиновых смесей.

Для улучшения свойств бентонитовых порошков их активируют [86,90] – обогащают катионами более подвижного элемента, при этом происходит замена 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. Активация в этом случае происходит за счёт остаточной влажности бентонита.

Для изготовления ВЭМ, содержащих активированный бентонит, за основу был взят рецепт, указанный в таблице 2.10, однако дозировка бентонита 100 мас.ч. не обеспечивает получение образцов с высокой степенью набухания. Поэтому содержание бентонита в композиции увеличили до 150 мас.ч., что в свою очередь потребовало увеличить содержание технологической добавки.

По рецепту, представленному в таблице 3.4, изготовили образцы ВЭМ, содержащие в своём составе активированный бентонит. Отмечено, что введение активирующих добавок в состав бентонита не влияет на технологические свойства при изготовлении композиций.

Таблица 3.4 – Рецепт резиновой смеси ВЭМ, содержащего активированный бентонит

№	Наименование ингредиента	Содержание мас.ч
1	Каучук СКЭПТ-50	100
2	Белая сажа БС-100	20
3	Оксид цинка	5
4	Технологическая добавка	15
5	Азбентонит (активированный)	150

На следующем этапе работы подобрано содержание активаторов бентонита, обеспечивающее требуемую степень набухания ВЭМ. Влияние дозировки различных активирующих добавок на водопоглощающую способность эластомерных композиций представлено в таблицах 3.5 - 3.7.

Таблица 3.5 - Зависимость степени набухания ВЭК от содержания Na_2CO_3

Показатель	Значение					
	2	3	4	5	6	7
Дозировка, мас. ч на 100 мас.ч. бентонита						
Степень набухания после 168 ч испытаний, %	60	85	113	125	122	107

Таблица 3.6 - Зависимость степени набухания ВЭК от содержания NaCl

Показатель	Значение				
	2	3	4	5	6
Дозировка, мас. ч на 100 мас.ч. бентонита					
Степень набухания после 168 ч испытаний, %	48	65	73	73	73

Таблица 3.7 - Зависимость степени набухания ВЭК от содержания комбинированной активирующей добавки $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$

Показатель	Значение								
	1+1	2+2	3+2	4+2	5+2	4+3	3+3	2+3	2+4
Дозировка $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$ соответственно, мас. ч на 100 мас.ч. бентонита									
Степень набухания после 168 ч испытаний, %	44	81	110	139	145	152	135	101	112

Установлено, что все активаторы способствуют увеличению степени набухания эластомерных композиций. Введение Na_2CO_3 более 5 мас.ч. отрицательно сказывается на водопоглощении композиций. Увеличение дозировки

NaCl выше 4 мас.ч. не приводит к увеличению степени набухания. На рисунке 3.2 представлены данные кинетики набухания образцов ВЭМ, наполненных азбентонитом, активированных 4 мас.ч. NaCl, 5 мас.ч. Na₂CO₃ и их комбинацией с общим содержанием 7 мас.ч., соответственно на 100 мас.ч. бентонита.

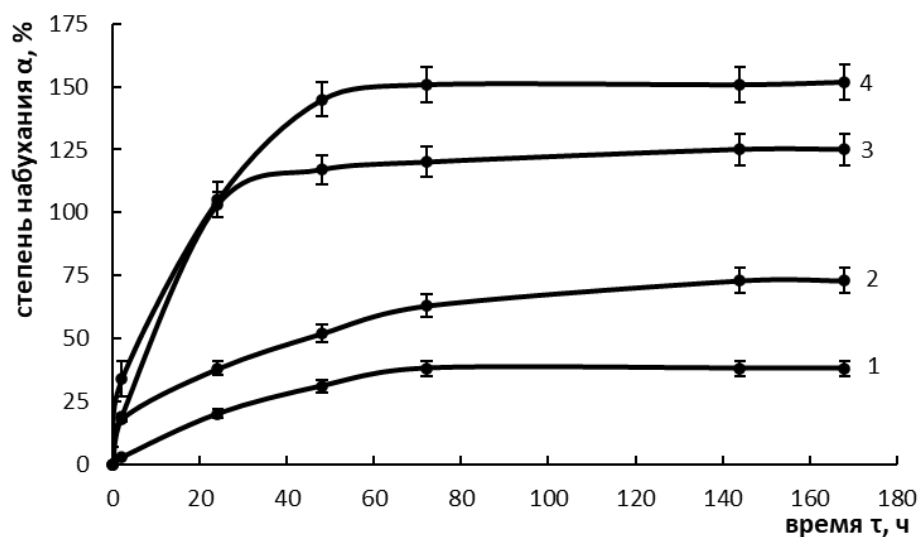


Рисунок 3.2. Зависимости набухания ВЭМ на основе бентонита (150 мас.ч.) от времени, с использованием различных активирующих добавок:
1– без добавок; 2– NaCl; 3 – Na₂CO₃; 4 – NaCl + Na₂CO₃

Анализ данных показал, что введение активаторов в бентонит позволяет увеличить набухание композиций с 38 % до 152 % [157]. Таким образом наилучшие сорбционные свойства бентонита в составе ВЭМ обеспечивает комбинированная добавка NaCl + Na₂CO₃, меньшую степень набухания (до 125 %) проявили образцы ВЭМ, содержащие бентонит активированный Na₂CO₃; образцы ВЭМ на основе бентонита, активированного хлоридом натрия, характеризовались худшей степенью набухания – 73 %, в сравнении с другими ВЭМ, содержащими активированный бентонит, тем не менее, данный показатель почти в 2 раза превосходит показатель степени набухания ВЭМ, содержащих не активированный бентонит.

Проведен анализ водных сред после экспозиции образцов ВЭМ в течение 168ч при помощи оптико-эмиссионного спектрометра Agilent 5100 ICP-OES, где определялось содержание ионов Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺. На рисунках 3.3 и 3.4

представлены данные содержания вышеуказанных ионов в воде после экспозиции образцов ВЭМ.

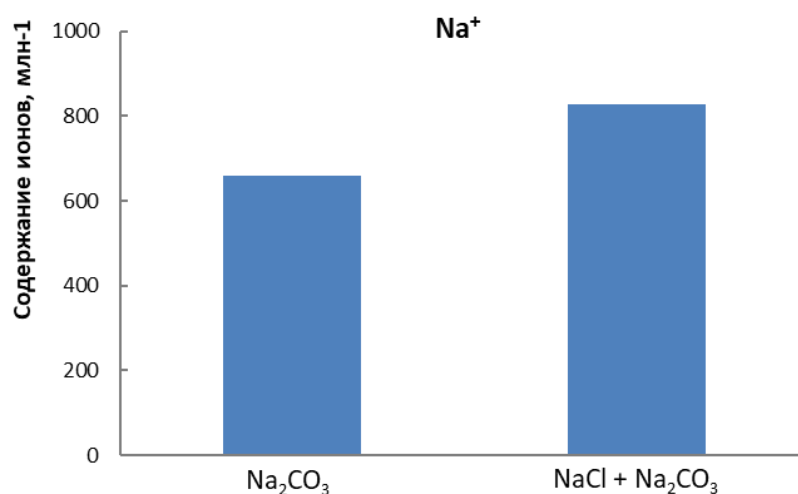


Рисунок 3.3. Содержание ионов Na^+ в воде после экспозиции ВЭМ на основе бентонита, активированного различными добавками

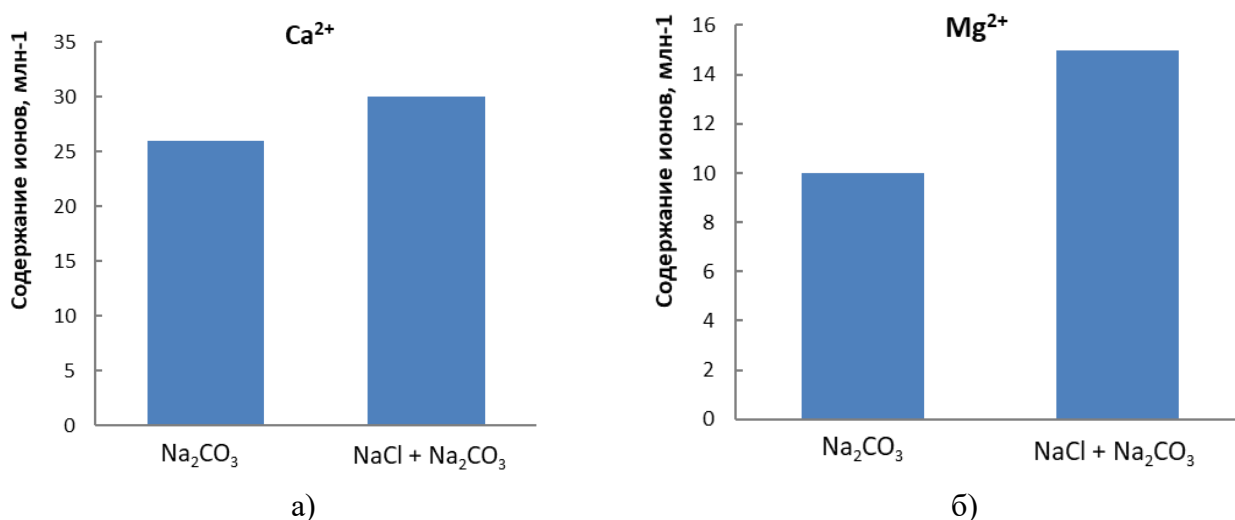


Рисунок 3.4. Содержание ионов Ca^{2+} (а) и Mg^{2+} (б) в воде после экспозиции ВЭМ на основе бентонита, активированного различными добавками

Полученные данные подтверждают, что сорбционная способность бентонита, распределенного в эластомерной матрице, обусловлена протеканием ионно-обменных реакций, преимущественно за счёт катионов натрия. Установлено, что активация бентонита комбинацией добавок $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ способствует замещению большего количества ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в структуре бентонита в

сравнении с активацией отдельно каждой добавкой, что обеспечивает более высокую степень набухания ВЭМ в их присутствии.

На следующем этапе работы были проведены исследования по подбору дозировки технологической добавки. Использовали техническую стеариновую кислоту и смесь жирных кислот (смЖК) выделенных из соапстока производства растительных масел, характеристика которых представлена в таблице 2.9. Поскольку в состав смЖК входит смесь высших карбоновых кислот с различной длиной цепи углеводородного радикала, это способствует лучшему диспергированию бентонита в объёме композиции. Кроме того применение смЖК в производстве водонабухающих эластомерных материалов позволит снизить стоимость готовых изделий, а также частично решить проблему утилизации отходов масложирового производства.

Приготовлены образцы резиновых смесей, содержащие каучук СКЭПТ-50, активированный бентонит, белую сажу, цинковые белила при различном содержании стеариновой кислоты и смЖК и оценены их технологические свойства по значению вязкости по Муни (табл. 3.8).

Таблица 3.8 - Зависимость вязкости по Муни ВЭМ, содержащих 150 мас.ч. бентонита, от типа и дозировки диспергирующей добавки

Содержание диспергирующей добавки, мас.ч. на 100 мас.ч. каучука	Вязкость по Муни, усл. ед.	
	стеариновая кислота	смЖК
7	99	95
10	92	88
15	70	65
20	58	53

Следует отметить лучший пластифицирующий эффект в случае применения смЖК – вязкость по Муни в среднем на 4-5 усл. ед. меньше, чем при использовании стеариновой кислоты.

Установлено, что при введении 15 – 20 мас.ч. технологической добавки обеспечивается удовлетворительный показатель вязкости по Муни от 53 до 70 усл. ед. для технологического процесса производства изделий данного типа.

Определению степень набухания в воде образцов ВЭМ, содержащих различное количество смЖК. Поверхность образцов содержащих 20 мас.ч. смЖК после 168 ч испытаний стала шероховатой, имело место частичное разрушение образцов. Лучшие сорбционные свойства при сохранении целостности в ходе испытаний проявили образцы содержащие 15 мас.ч. смЖК [158-162].

На рисунке 3.5 представлена кинетика набухания ВЭМ, содержащих 150 мас.ч. активированного бентонита и 15 мас.ч. смЖК.

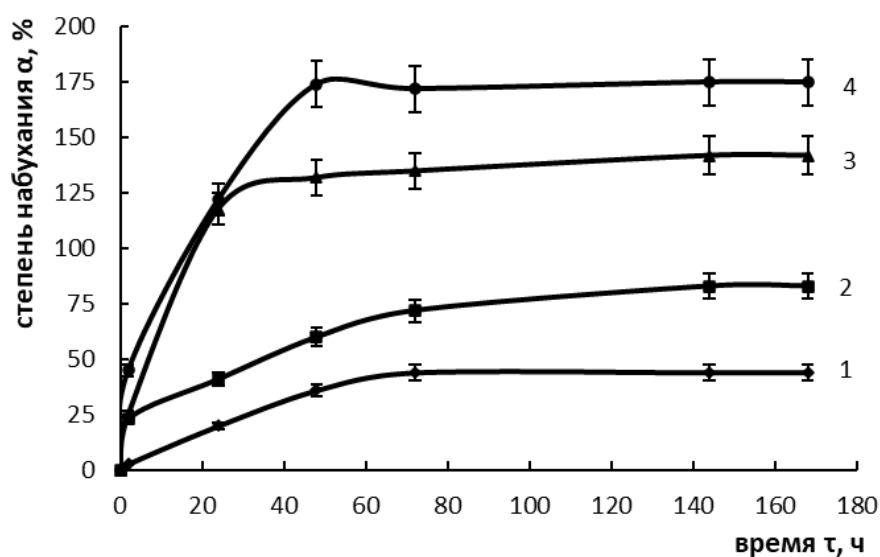


Рисунок 3.5. Зависимости набухания ВЭМ (смЖК) на основе бентонита (150 мас.ч.) от времени, с использованием различных активирующих добавок: 1– без добавок; 2– NaCl; 3 – Na₂CO₃; 4 – NaCl + Na₂CO₃

Анализ данных рисунков 3.2 и 3.5 показал, что при использовании активированного азбентонита (NaCl + Na₂CO₃ 7 мас.ч.) и добавлении 15 мас.ч. смЖК, степень набухания полученных ВЭМ достигает 175 %, что на 23 % больше в сравнении с ВЭМ, полученными с использованием стеариновой кислоты. Следует отметить, что все образцы сохранили целостность в течение всего срока экспозиции в воде.

Таким образом, для разработки водонабухающих эластомерных материалов на основе бентонита в качестве диспергирующей добавки можно рекомендовать смесь жирных кислот выделенных из соапстока производства растительных масел (смЖК).

На следующем этапе для оценки влияния дозировки бентонита на степень набухания ВЭМ были получены образцы, содержащие 150, 200 и 250 мас.ч. активированного азбентонита. При изготовлении композиции, содержащей более 300 мас.ч. бентонита отмечены неудовлетворительные технологические свойства: залипание, крошение, отсутствие монолитности.

Данные степени набухания полученных образцов после 168 ч испытаний представлены на рисунке 3.6.

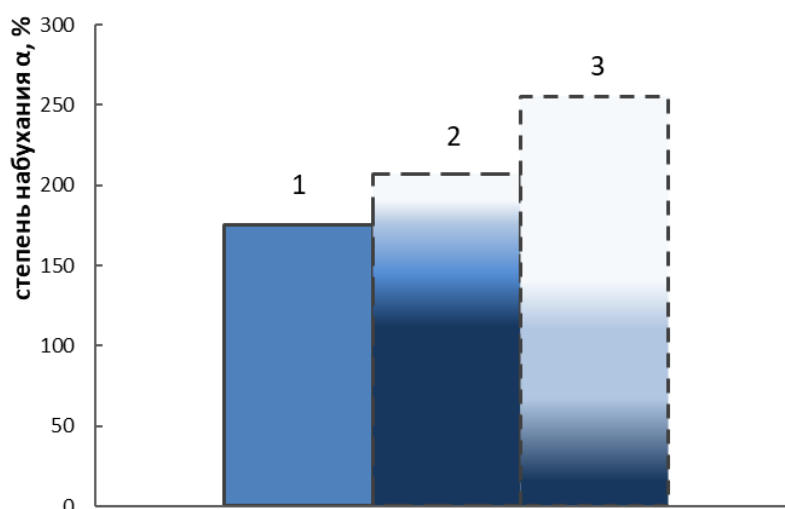


Рисунок 3.6. Степень набухания ВЭМ после 168 часов испытаний. Содержание активированного бентонита (мас.ч.): 1 -150, 2 - 200, 3 - 250

Установлено, что при введении активированного бентонита более 150 мас.ч. наблюдается увеличение степени набухания, но при этом ухудшаются технологические свойства ВЭМ, значительно увеличивается цикл смешения, а также снижается когезионная прочность уплотнителей, что приводит к частичному разрушению поверхности образцов и потере массы уже после 96 ч испытаний в воде. Образцы, содержащие 250 мас.ч. бентонита полностью разрушились после 140 ч испытаний.

Таким образом, для обеспечения необходимых свойств бентонитовых ВЭМ рекомендуется введение не более 200 мас.ч. бентонита.

Для обеспечения степени набухания ВЭМ 155 - 175 % рекомендовано введение 150 мас.ч. активированного азбентонита на 100 мас. ч. каучука.

3.3. Исследование технологических свойств ВЭМ на основе бентонита

На основе проведённых испытаний для практической реализации разработаны базовые рецепты ВЭМ на основе СКЭПТ-50 и СКС-30АРКМ15 (табл. 3.9).

Таблица 3.9 – Базовый рецепт ВЭМ на основе СКЭПТ-50, СКС-30АРКМ-15

№	Наименование ингредиента	Содержание, мас.ч
1	Каучук СКЭПТ-50 / СКС-30АРКМ-15	100
2	Белая сажа БС-100	20
3	Оксид цинка	5
4	смЖК	15
5	Азбентонит (активированный)	150

Провели оценку технологических свойств резиновых смесей ВЭМ на основе СКС-30АРКМ15 по показателям шприцуемости и вязкости по Муни (табл. 3.11-3.13, рис. 3.7 и 3.8) [163].

Таблица 3.11 – Вязкость по Муни образцов ВЭМ на основе СКС-30АРКМ-15

Содержание диспергирующей добавки смЖК в образце	Вязкость по Муни, усл. ед.
7	92
10	83
15	62

Скорость вращения
шнека 45 об/мин

Скорость вращения
шнека 30 об/мин

Скорость вращения
шнека 5 об/мин



Рисунок 3.7. Фотографии профилей ВЭМ на основе СКС-30АРКМ15, содержащих 10 мас.ч. смЖК

Талица 3.12 – Оценка шприцуемости образцов ВЭМ на основе СКС-30АРКМ15, содержащих 10 мас.ч. смЖК

Условия испытаний	Параметры оценки по ASTM D 2230-96		
	Шкала А	Шкала Б	Усадка, после вылежки 1ч, %
Скорость вращения шнека, об/мин			
45	3-1-2-3	3С	1
30	3-1-2-3	3С	1
5	3-2-2-3	4В	0,5

Скорость вращения шнека 45 об/мин

Скорость вращения шнека 30 об/мин

Скорость вращения шнека 5 об/мин



Рисунок 3.8. Фотографии профилей ВЭМ на основе СКС-30АРКМ15 содержащих 15 мас.ч. смЖК

Талица 3.13 – Оценка шприцуемости образцов ВЭМ на основе СКС-30АРКМ15, содержащих 15 мас.ч. смЖК

Условия испытаний	Параметры оценки по ASTM D 2230-96		
	Шкала А	Шкала Б	Усадка, после вылежки 1ч, %
Скорость вращения шнека, об/мин			
45	3-3-3-2	5А	1
30	3-3-3-2	5А	0,5
5	3-2-2-3	6А	0,5

Сопоставительный анализ технологических свойств и параметров шприцевания исследуемых образцов профилей ВЭМ показал, что при содержании смЖК 15 мас.ч. в ВЭМ и при температуре профилирования 90 /110 °С можно получить профили удовлетворительного качества, т.к. шприцуемость по шкале Б составила 5-6 (А) баллов, вязкость по Муни – 62 усл.ед.

Проведены исследования по способности к набуханию в воде образцов ВЭМ на основе СКС-30АРКМ15, содержащих 15 мас.ч. смЖК (табл. 3.14)

Таблица 3.14 – Зависимость степени набухания ВЭМ на основе СКС-30АРКМ15

Образец	Продолжительность испытаний, час / степень набухания, %							
	2	8	24	48	72	144	168	192
Б150-СКС	37	88	118	157	165	170	170	168

Из полученных данных видно, что степень набухания ВЭМ на основе бутадиен-стирольного каучука через 168 ч испытаний составила 170 % и сопоставима с образцами ВЭМ на основе СКЭПТ-50 – 175 % (рис. 3.3).

Таким образом, для создания водонабухающих эластомерных материалов можно рекомендовать композицию на основе СКС-30АРКМ15, содержащую 150 мас.ч. активированного бентонита и 15 мас.ч. технологической добавки смЖК.

Глава 4 Разработка водонабухающих эластомерных материалов на основе полиакриламида и исследование их свойств

4.1 Обоснование выбора компонентов ВЭМ на основе полиакриламида

Одним из наиболее перспективных водопоглощающих компонентов для создания водонабухающих эластомерных материалов является ПАА, обладающий значительно более высокими сорбционными свойствами в сравнении с бентонитом. Применение бентонитов с высоким содержанием монтмориллонита обеспечивает степень набухания эластомерных уплотнителей не более 200-250% даже при значительном наполнении до 200 масс.ч. Однако при такой высокой степени наполнения трудно обеспечить необходимые технологические свойства, когезионную прочность, требуется дополнительное введение диспергирующих добавок, что может привести к ухудшению эксплуатационных показателей. Применение добавки, обеспечивающей более высокие водопоглощающие свойства по сравнению с бентонитами, позволит снизить её содержание в смеси, что положительно отразится на технологических и прочностных свойствах, а также позволит получать ВЭМ с повышенной степенью набухания.

При создании водонабухающих эластомерных материалов на основе ПАА в качестве полимерной основы использовали бутадиен-стирольный каучук марки СКС-30АРКМ-15. Данный эластомер обладает хорошим комплексом технологических и прочностных свойств, имеет меньшую стоимость в сравнении с каучуками специального назначения, хорошо зарекомендовал себя при разработке бентонитовых ВЭМ (глава 3).

Для обеспечения удовлетворительных технологических свойств в смесь добавляли белую сажу марки БС-100 в количестве 20 мас.ч., цинковые белила БЦОМ - 5 мас.ч., стеариновую кислоту 2 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Для оценки качества диспергирования ПАА в полимерной матрице и степени набухания образцов ВЭМ на его основе готовили резиновые смеси на вальцах с разным содержанием ПАА: 10, 20 и 30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука, которым присвоены

шифры П10, П20 и П30, соответственно. Рецепты и режим смешения представлены в таблицах 2.12 и 2.13.

В ходе изготовления эластомерных композиций на вальцах отмечено неудовлетворительное распределение ПАА в смеси: кристаллические частицы плохо распределялись и оставались на поверхности смеси, просыпались на противень. Поэтому общая продолжительность цикла смешения увеличивалась за счет дополнительных операций.

Внешневидовые характеристики полученных смесей, следующие:

1) смесь П10 имела удовлетворительные характеристики, не имела пузырей. Весь введенный ПАА распределился (общее время приготовления смеси 30 мин), но часть его отмечена на поверхности. Смесь характеризуется блеском от видимых частиц полиакриламида на поверхности, который также отмечен и на срезе смеси.

2) смесь П20 имела сопоставимые с П10 характеристики, однако отмечено более продолжительное время смешения для распределения ПАА в смеси. После смешения, по выбранному режиму (30 мин) полимерная композиция характеризовалась еще большим количеством кристаллов полиакриламида, как на поверхности, так и на срезе, которые при незначительных механических воздействиях выкрашивались из массы эластомера.

3) смесь П30 характеризовалась еще более низкими характеристиками в сравнении с П10и П20. Из-за увеличения дозировки полиакриламида до 30 мас.ч. смесь хуже перемешивалась, плохо «садилась» на валок. При выбранном режиме смешения за 30 мин не удалось диспергировать весь ПАА в эластомерную композицию. Часть полиакриламида осталась на противне, часть на поверхности смеси.

Увеличение времени смешения до 35 мин позволило распределить оставшийся ПАА в смеси, однако значительная его часть также находилась на поверхности и не была полностью распределена в композиции.

Далее была оценена способность к набуханию в воде всех полученных эластомерных композиций. Из листов резиновой смеси, после вылежки в течение 6 часов, штанцевым ножом вырубали шайбы диаметром 50 мм и толщиной $4,8 \pm 0,3$ мм. Образцы помещали в прозрачные пластиковые стаканы, заливали 200 мл воды; композиции выдерживали со свободным доступом воды со всех сторон. После 2-х часов испытаний отмечена пористость и разрушение поверхности образцов из-за сильного набухания приповерхностных слоёв, ввиду свободного доступа воды к полиакриламиду, имело место вымывание компонентов. Через 24 часа испытаний образцы значительно увеличились, приобрели неопределенные габаритные размеры, частично экстрагировались в воду, что затрудняет объективную их оценку по величине набухания. Образец П30 полностью разрушился. Образец П20 разрушился после 40 часов испытаний.

Полученные результаты говорят о необходимости решения следующих задач:

- 1) улучшение диспергирования и равномерности распределения ПАА в эластомерной композиции;
- 2) удержание ПАА в полимерной матрице во время экспозиции образцов в воде.

Важным технологическим приёмом в технологии резинотехнических изделий является вулканизация. В процессе вулканизации происходит сшивание макромолекул полимера в прочную трехмерную структуру при помощи действующего агента вулканизации. Данный процесс позволит удержать молекулы ПАА в объеме каучука, а следовательно, и в объеме эластомерной композиции, что предотвратит разрушение образцов и интенсивное вымывание ПАА.

В строительной промышленности применяются неформовые водонабухающие уплотнители в виде шнуров и профилей различного сечения, а также формовые водонабухающие пробки, которые можно получить вулканизацией без давления и под давлением.

На первом этапе исследования влияния процесса вулканизации на свойства ВЭМ получены образцы компрессионным методом формования.

Предварительно приготовлены резиновые смеси по рецептам, указанным в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Рецепты резиновых смесей для вулканизованных под давлением ВЭМ на основе ПАА

№	Наименование ингредиента	Содержание мас.ч. / шифр		
		ПВК10	ПВК20	ПВК30
1	Каучук СКС-30АРКМ-15	100	100	100
2	Оксид цинка	5	5	5
3	Стеариновая кислота	2	4	5
4	Белая сажа БС-100	20	20	20
5	Альтакс	3	3	3
6	Сера	2	2	2
7	ПАА	10	20	30

Вулканизацию осуществляли в гидравлическом прессе под давлением 20 МПа по режиму 160 °С×35 мин. Получены образцы в виде шайб диаметром 50 мм и толщиной $6 \pm 0,15$.

Установлено, что в процессе вулканизации под давлением ПАА выкристаллизовывается на поверхность изделий. Вследствие этого явления на образцах образуются дефекты в виде шероховатой поверхности, также, очевидно, снижается дозировка данного компонента в объёме изделия.

Проведена оценка степени набухания в воде полученных образцов. Результаты представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Степень набухания образцов ВЭМ, полученных вулканизацией под давлением

Образец	Продолжительность испытаний, час/ степень набухания, %								
	3	8	24	48	72	96	120	144	168
ПВК10	0	1	3	3	3	3	3	3	3
ПВК20	3	7	12	1	11	11	11	11	11
ПВК30	4	13	17	18	19	19	19	19	19

Как видно из полученных данных, образцы ВЭМ обладают низкой степенью набухания, максимальный прирост массы составляет около 19 % для образца, содержащего 30 мас.ч. ПАА. Во время проведения испытаний ВЭМ на поверхности образцов отмечено образование слоя геля, образовавшегося в ходе набухания за счет, выкристаллизованного на поверхность полиакриламида.

Таким образом, выбранный режим и метод вулканизации не позволяют получить ВЭМ с необходимой степенью набухания. По нашему мнению, высокая степень сшивки каучука, полученная при данном режиме вулканизации (160°C×35 мин.) в совокупности с действием давления формования препятствуют свободному набуханию образцов. К тому же сорбционные свойства композита снижаются из-за неравномерного распределения ПАА в эластомерной матрице, что сопровождается его выкристаллизовыванием на поверхность композита и последующим вымыванием, как с поверхности, так и из внутренней части образцов.

Дальнейшие исследования были направлены на разработку рецептурно-технологических приёмов, позволяющих равномерно распределить ПАА в полимерной матрице, а также на подбор режимов вулканизации, обеспечивающих с одной стороны - высокую степень набухания, с другой - целостность и прочность образцов.

4.2 Разработка рецептурно-технологических приёмов введения полиакриламида в эластомерную композицию

С использованием известных теоретических аспектов и практических подходов к созданию высоконаполненных полимерных композиций разработаны рецептурно-технологические приёмы по созданию технологической гидрофильной добавки (ТГД) на основе ПАА в виде пасты. Для изготовления паст смешивали ПАА с глицерином при интенсивном перемешивании в течение 15-20 мин при нормальных условиях. Соотношение ПАА и глицерина в пасте подбирали таким образом, чтобы обеспечить ограниченное набухание ПАА (табл. 4.3).

На данном этапе работы было важно оценить качество смешения ПАА с каучуков и влияние полученных паст на технологические свойства эластомерной композиции.

Получены резиновые смеси с ТГД различного состава при фиксированном содержании ПАА 20 мас.ч. на 100 мас. ч. каучука. Резиновые смеси изготавливались по рецепту, представленному в таблице 4.1.

Таблица 4.3 – Состав добавок ТГД с различным соотношением компонентов

№	Шифр образца ТГД (соотношение ПАА: глицерин)	Соотношение ПАА:глицерин в ТГД, мас.ч.
1	ТГД (2:0,5)	20:5
2	ТГД (2:1)	20: 10
3	ТГД (1,5:1)	20:13,5
4	ТГД (1:1)	20:20
5	ТГД (1:1,5)	20: 30
6	ТГД (1:2)	20: 40

Качественный анализ смешения показал:

- применение добавки ТГД (2:0,5) не обеспечило улучшение диспергирования ПАА в эластомере, на срезе и на поверхности образца отмечены включения кристаллов присущие образцам с чистым ПАА;

- добавки ТГД (1:2) и ТГД (1:1,5) по консистенции – жидкие пасты, поэтому отмечен сильный пластифицирующий эффект ТГД по отношению к каучуку, что может неблагоприятно повлиять на прочностные показатели эластомерной композиции.

- добавки ТГД (2:1), ТГД (1,5: 1), ТГД (1:1) вводились в резиновую смесь без технологических затруднений, хорошо распределялись. Резиновые смеси были однородными, пластичными, имели ровные кромки. На срезе отмечена однородная мелкая пористость. Таким образом, дальнейшие исследования проводили в присутствии ТГД (2:1), ТГД (1,5:1), ТГД (1:1).

Вулканизацию образцов проводили при режиме 160°С×35 мин в прессе под давлением (шифры ПВК) и в термостате без давления (шифры ПВТ).

Применение паст ТГД вместо ПАА позволило предотвратить его выкристаллизовывание на поверхность образцов в процесс вулканизации.

Результаты исследования степени набухания ВЭМ за 168 ч испытаний представлены в таблицах 4.4 и 4.5.

Таблица 4.4 – Степень набухания образцов ВЭМ, вулканизованных под давлением, от состава ТГД (20 масс.ч ПАА).

Образец	Продолжительность испытаний, час / степень набухания, %								
	3	8	24	48	72	96	120	144	168
ПВК+ТГД (2:1)	3	8	13	14	14	13	13	13	13
ПВК+ТГД (1,5:1)	3	8	14	14	14	14	14	14	14
ПВК+ТГД (1:1)	4	9	14	16	16	16	16	15	15

Установлено, что сорбционные свойства ВЭМ с различными ТГД, вулканизованных под давлением, отличались незначительно и характеризовались довольно низкими показателями степени набухания (13 - 16 %) при сохранении монолитности и целостности образцов (табл. 4.4). Поэтому потребовалась корректировка режимов вулканизации. В тоже время применение ПАА в виде паст способствует увеличению степени набухания эластомерных композитов.

При вулканизации без давления отмечено увеличение степени набухания в 2 – 3 раза (табл. 4.5). Лучшими сорбционными свойствами характеризовался образец с ТГД (1,5:1). Кроме того, отмечено, что он сохранил целостность и ровные кромки в течение всего срока испытания. У образца ВЭМ с ТГД (2:1) наблюдали вымывание ПАА в водную среду и шероховатую поверхность. Образец ПВТ + ТГД (1:1) показал худшие сорбционные свойства в этой серии испытаний, отмечено интенсивное вымывание ПАА, образование большого количества геля на поверхности образца. По нашему мнению, это связано с повышенным содержанием глицерина в добавке: сильный пластифицирующий эффект глицерина способствовал снижению вязкости смеси, а также прочности полученных образцов.

Таблица 4.5 – Зависимость степени набухания образцов ВЭМ, вулканизованных без давления, от состава ТГД (20 масс.ч ПАА).

Образец	Продолжительность испытаний, час / степень набухания, %								
	3	8	24	48	72	96	120	144	168
ПВТ+ТГД (2 :1)	7	17	27	33	38	38	35	37	37
ПВТ+ТГД (1,5:1)	8	16	27	34	38	39	40	40	40
ПВТ+ТГД (1:1)	8	17	25	28	30	34	31	34	32

Из данных таблицы видно, что экспозиция образца в воде сопровождается двумя параллельными процессами — увеличением массы вследствие набухания образца, а также потерей массы из-за вымывания ПАА и разрушения поверхностных слоёв, что затрудняет объективную оценку степени набухания.

Таким образом, для создания водонабухающих эластомерных материалов целесообразно вводить полиакриламид в резиновую смесь в виде пасты состава (1,5:1) – ПАА:глицерин, соответственно.

4.3 Получение ВЭМ, вулканизованных без давления

Водонабухающие эластомерные материалы, содержащие до 20 мас.ч. ПАА не обеспечивают необходимую на практике степень набухания, поэтому потребовалось увеличение дозировки водопоглощающего компонента.

Для удобства интерпретации данных далее указано содержание ТГД на 100 мас.ч. каучука, а в таблице 4.6 приведено расчетное содержание ПАА при каждой используемой дозировке ТГД. Добавке ТГД (1,5:1) присвоен шифр «ПАГ».

В рецептурах ВЭМ варьировали содержание ПАГ от 50 до 80 мас.ч. с шагом в 10 единиц.

Таблица 4.6 – Содержание полиакриламида и глицерина в образцах при различных дозировках ТГД

№	Шифр образца*	Дозировка ТГД в образце, мас.ч.	Содержание ПАА÷ глицерин, мас.ч.
1	ПАГ50А	50	30:20
2	ПАГ60А	60	36:24
3	ПАГ70А	70	42:28
4	ПАГ80А	80	48:32

*Образцам ВЭМ, содержащим ПАГ (ПАА:глицерин – 1,5:1) присвоены шифры «ПАГnА», где n – содержание ПАГ в мас.ч.; А – в составе композиции используется ускоритель вулканизации альтакс.

Получены резиновые смеси по рецепту, приведённому в таблице 4.7 и режиму, представленному в таблице 4.8.

Таблица 4.7 – Рецептуры резиновых смесей ВЭМ с различным содержанием ПАГ

№	Наименование ингредиента	Содержание мас.ч. / шифр			
		ПАГ50А	ПАГ60А	ПАГ70А	ПАГ80А
1	Каучук СКС-30АРКМ-15	100	100	100	100
2	Оксид цинка	5	5	5	5
3	Стеариновая кислота	2	2	2	2
4	Белая сажа БС-100	20	20	20	20
5	смЖК	3	4	5	5
6	Альтакс	3	3	3	3
7	Сера	2	2	2	2
8	ПАГ	50	60	70	80

Для улучшения технологических свойств в эластомерную композицию вводили смесь жирных кислот (смЖК). Введение данного компонента позволило сократить время смешения всех резиновых смесей в среднем на 3 минуты за счёт лучшего диспергирования ингредиентов.

Технологические гидрофильные добавки в виде паст в резиновые смеси вводили дробно двумя равными частями для лучшего распределения и предотвращения крошения смеси. В результате получали однородные, пластичные резиновые смеси с ровными кромками.

Таблица 4.8 - Режим изготовления резиновых смесей с применением ПАГ

Порядок введения ингредиентов	Время начала процесса изготовления, мин	Время обработки, мин
Вальцевание каучука при зазоре 1,15±0,05 мм	0	7
Подрезка смеси на 3/4 валка с каждой стороны через 30 с.	-	-
Ввод оксида цинка	7	2
Подрезка смеси на 3/4 валка с каждой стороны через 30 с.	-	-
Ввод стеариновой кислоты. Подрезка смеси на 3/4 с каждой стороны один раз	9	2
Ввод белой сажи.	11	5
Подрезка смеси на 3/4 валка с каждой стороны через 1 мин	-	-
Ввод серы и ускорителей вулканизации.	16	3
Подрезка смеси на 3/4 валка с каждой стороны через 1 мин	-	-
Срезка смеси и сдвиг валков до зазора 0,8 мм. Пропуск смеси при этом зазоре рулоном 5 раз	19	1
Увеличение зазора между валками до 1,3 мм. пропуск смеси и подрезка смеси на 3/4 валка по одному разу с каждой стороны.	20	1
Ввод 1/2 добавки ПА	21	5
Подрезка смеси на 3/4 валка с каждой стороны через 1 мин.	-	-
Ввод 1/2 диспергирующей добавки. Подрезка смеси на 3/4 валка с каждой стороны один раз.	26	2
Ввод 1/2 добавки ПА и добавки ПА с противня.	28	6
Увеличение зазора между валками до 1,50 мм.	-	-
Подрезка смеси на 3/4 валка по 5 раз с каждой стороны	34	2
Срезка смеси и сдвиг валков до зазора 1,0 мм. Пропуск смеси при этом зазоре рулоном 5 раз	36	1
Увеличение зазора валков и листование смеси до необходимой толщины (3,5±0,5) мм	37	2
Снятие смеси	39	-

Технологические свойства ВЭМ оценивали по значению вязкости по Муни. Установлено, что значения всех исследуемых образцов лежат в пределах 42 - 46 ед. что указывает на хорошую переработку на оборудовании.

После вылежки в течение 6 часов из резиновой смеси получали заготовки и осуществляли их вулканизацию в термостате без давления в соответствии с режимами, приведенными в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Режимы вулканизации, осуществляемые при получении ВЭМ (ускоритель вулканизации альтакс) без давления

120 °С × 30 мин	120 °С × 40 мин	120 °С × 50 мин
125 °С × 30 мин	125 °С × 40 мин	125 °С × 50 мин
130 °С × 30 мин	130 °С × 40 мин	130 °С × 50 мин

Степень набухания образцов в воде оценивали по увеличению их массы в течение 672ч (28 суток). Результаты изменения массы образцов представлены в таблице 4.10 [164, 165].

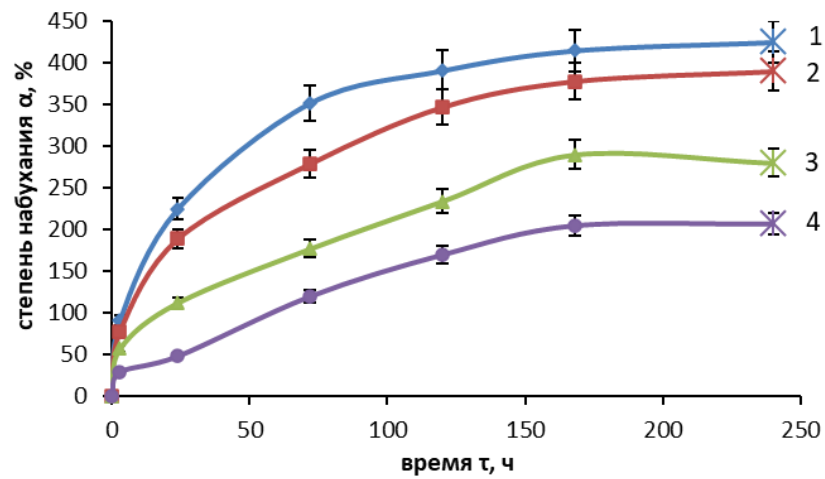
На рисунке 4.1 показана кинетика набухания образцов ВЭМ в течение 672 ч с различным содержанием ПАГ при варьировании режимов вулканизации: температура 130°С при продолжительности 30, 40 и 50 мин.

Установлено, что содержание ПАГ оказывает влияние на кинетику набухания ВЭМ. За первые 3 часа наблюдается резкое увеличение массы образцов, обусловленное набуханием в первую очередь приповерхностных слоёв эластомера вследствие свободного доступа молекул воды к ПАА. 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.

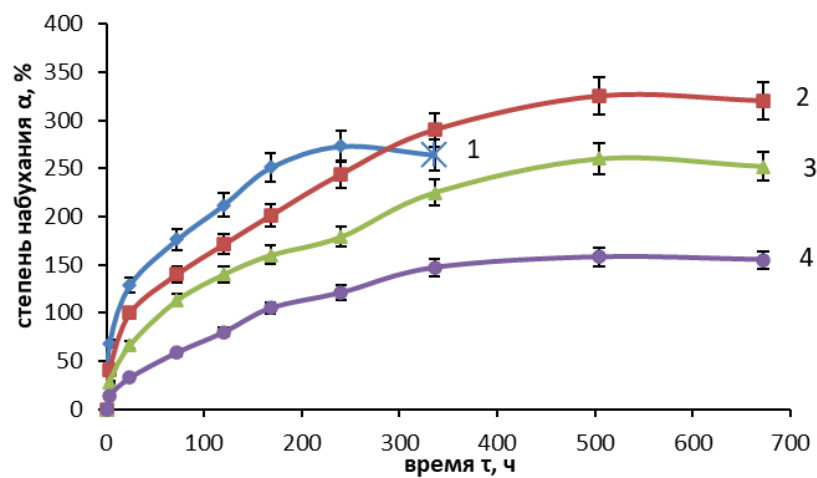
Установлено, что при увеличении продолжительности вулканизации с 30 до 40 мин, происходит резкое снижение максимальной степени набухания для всех образцов. Увеличение продолжительности вулканизации до 50 мин также приводит к дальнейшему снижению показателя.

Таблица 4.10 – Зависимость изменения массы образцов ВЭМ при экспозиции в воде от содержания ПАГ и режимов вулканизации (ускоритель вулканизации альтакс); «х» - образец частично или полностью разрушился.

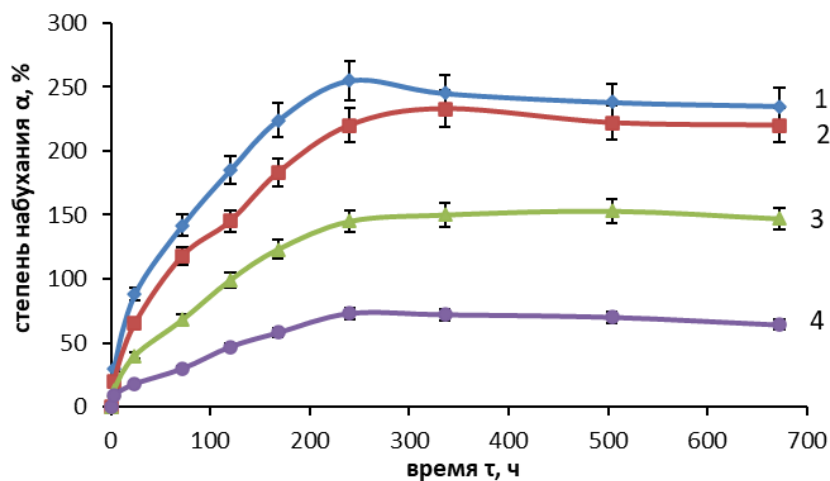
Образец	Продолжительность испытаний, ч / степень набухания, %								
	3	24	72	120	168	240	336	540	672
ПАГ80А (120°С × 30 мин)	105	х							
ПАГ70А (120°С × 30 мин)	97	х							
ПАГ60А (120°С × 30 мин)	75	х							
ПАГ50А (120°С × 30 мин)	55	х							
ПАГ80А (120°С × 40 мин)	93	210	327	433	х				
ПАГ70А (120°С × 40 мин)	67	142	208	288	362	х			
ПАГ60А (120°С × 40 мин)	50	108	162	235	315	х			
ПАГ50А (120°С × 40 мин)	34	103	140	206	280	х			
ПАГ80А (120°С × 50 мин)	46	108	147	198	258	302	х		
ПАГ70А (120°С × 50 мин)	32	78	110	151	208	269	312	х	
ПАГ60А (120°С × 50 мин)	26	63	90	130	193	250	300	313	х
ПАГ50А (120°С × 50 мин)	17	58	83	122	172	224	255	270	х
ПАГ80А (125°С × 30 мин)	100	439	х						
ПАГ70А (125°С × 30 мин)	100	420	х						
ПАГ60А (125°С × 30 мин)	83	330	х						
ПАГ50А (125°С × 30 мин)	42	303	х						
ПАГ80А (125°С × 40 мин)	87	250	442	500	507	х			
ПАГ70А (125°С × 40 мин)	52	111	203	248	300	377	410	400	х
ПАГ60А (125°С × 40 мин)	33	86	153	183	230	311	335	326	х
ПАГ50А (125°С × 40 мин)	18	42	82	100	126	177	217	204	198
ПАГ80А (125°С × 50 мин)	36	76	195	249	300	324	358	х	
ПАГ70А (125°С × 50 мин)	22	68	131	157	202	263	300	295	290
ПАГ60А (125°С × 50 мин)	17	57	105	125	161	222	245	240	236
ПАГ50А (125°С × 50 мин)	13	21	46	52	69	104	125	130	130
ПАГ80А (130°С × 30 мин)	91	225	352	391	415	х			
ПАГ70А (130°С × 30 мин)	78	189	279	347	378	х			
ПАГ60А (130°С × 30 мин)	57	112	177	234	290	280	х		
ПАГ50А (130°С × 30 мин)	29	48	120	170	205	207	х		
ПАГ80А (130°С × 40 мин)	68	129	176	212	251	273	264	х	
ПАГ70А (130°С × 40 мин)	41	100	140	171	201	244	290	325	320
ПАГ60А (130°С × 40 мин)	28	67	113	140	160	179	225	260	252
ПАГ50А (130°С × 40 мин)	14	33	59	80	105	121	147	158	155
ПАГ80А (130°С × 50 мин)	30	88	142	185	224	255	245	238	235
ПАГ70А (130°С × 50 мин)	20	65	118	145	183	220	233	222	220
ПАГ60А (130°С × 50 мин)	13	40	68	99	123	145	150	153	147
ПАГ50А (130°С × 50 мин)	9	18	30	47	58	73	72	70	64



а)



б)



в)

Рисунок 4.1. Кинетика набухания ВЭМ с различным содержанием ПАГ (мас.ч.):
1-ПАГ80, 2-ПАГ70, 3-ПАГ60, 4-ПАГ50.

Режимы вулканизации: а) 130 °С×30 мин; б) 130 °С×40 мин; в) 130 °С×50 мин

Высокие показатели степени набухания как в первые 24 часа испытаний, так и после 168 часов, получены для образцов, свулканизованных в течение 30 мин при всех дозировка ПАГ (от 50 до 80 мас.ч.). Однако, для большинства ВЭМ, время вулканизации 30 мин, при всех температурных режимах, является недостаточным для сохранения целостности образцов и приводит к их разрушению после определенного времени испытания.

Температурный режим вулканизации 130°C, независимо от продолжительности вулканизации (30 - 50 мин), обеспечивает сохранение целостности образцов при всех дозировках ПАГ в течение 168 часов испытаний. В строительной индустрии находят применение эластомерные уплотнители, срок эксплуатации которых может составлять не более 7 суток (168 ч).

На рисунке 4.2 представлены обобщенные данные по степени набухания образцов после 168 часов испытания, вулканизованных при 130 °С. В качестве нормы контроля принят показатель степени набухания 200 %. С использованием рисунка 4.2 можно определить содержание ПАГ, обеспечивающее достижение 200 % степени набухания образцов при заданных условиях вулканизации.

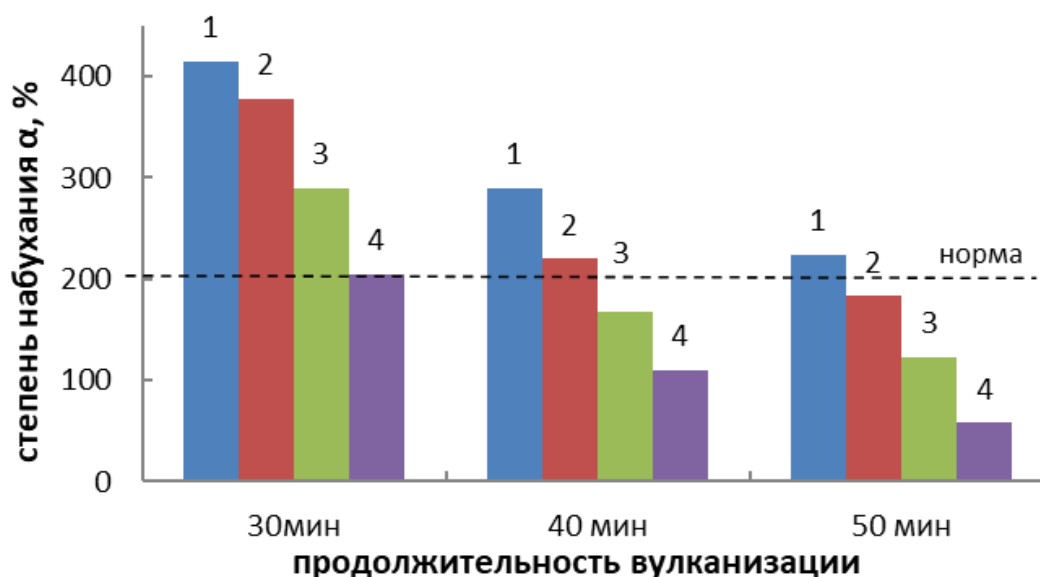


Рисунок 4.2. Зависимости степени набухания ВЭМ, вулканизованных при 130 °С, от продолжительности вулканизации при различном содержании ПАГ после 168 часов испытаний в воде: 1 - ПАГ80, 2 - ПАГ70, 3 - ПАГ60, 4 - ПАГ50

Анализ экспериментальных данных таблицы 4.10 показал, что не все выбранные режимы вулканизации обеспечили сохранение целостности образцов за 672 ч испытаний. Вулканизация при 120°С не позволяет получить ВЭМ с необходимыми свойствами: образцы разрушались частично или полностью в течение экспозиции в воде ввиду недостаточной степени сшивки и происходило интенсивное вымывание ПАА в водную среду.

Водонабухающие эластомерные материалы, вулканизованные при 125°С, в основном, также разрушались до окончания заданного срока испытания, имели шероховатую поверхность. Исключением явился образец ПАГ60 (125°С×50 мин), который сохранил целостность после всего срока испытаний (672 ч.) при удовлетворительном показателе степени набухания ~ 240 %. Образец ПАГ50 (125°С×50 мин) имел недостаточную степень набухания – до 130%, что не позволяет рекомендовать его для практического применения.

Увеличение температуры вулканизации до 130 °С позволяет получать ВЭМ при содержании ПАГ от 50 до 70 мас.ч., сохраняющие целостность за всё время экспозиции в воде, при продолжительности вулканизации 40-50 мин (рис. 4.3).

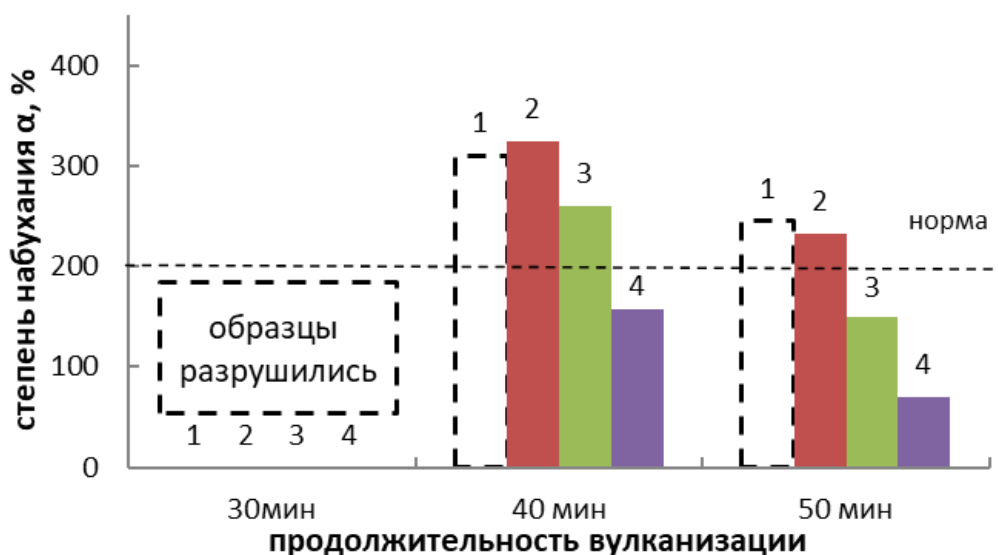


Рисунок 4.3. Зависимости степени набухания ВЭМ, вулканизованных при 130°С, от продолжительности вулканизации при различном содержании ПАГ после 672 часов испытаний в воде: 1 - ПАГ80, 2 - ПАГ70, 3 – ПАГ60, 4 – ПАГ50

Стоит отметить, что все образцы, содержащие 50 мас.ч. ПАГ, независимо от режима вулканизации, имели низкие значения степени набухания. Дозировка в 80 мас.ч. ПАГ обеспечивает высокую степень набухания в первые часы испытаний, однако в дальнейшем приводит к постепенному разрушению образцов. Поэтому дальнейшее увеличение дозировки ПАГ в составе водонабухающих композиций является нецелесообразным.

Таким образом, обоснованы рецептурно-технологические режимы получения ВЭМ с высокой степенью набухания:

- 1) ПАГ70 (130°C × 40 мин) – 320 %;
- 2) ПАГ60 (130°C × 40 мин) – 252 %;
- 3) ПАГ70 (130°C × 50 мин) – 220 %.

Далее проведено исследование водных сред после экспозиции в течении 168 ч. серии образцов (ПАГ50,60,70,80; 130°C × 40 мин) на содержание органических соединений, которое заключалось в определении оптической плотности, химического потребления кислорода.

На спектрофотометре определена оптическая плотность образцов водных сред (рис.4.4). В случае если значения плотности превышали 1, образцы разбавлялись, а полученное в результате повторного измерения значение умножалось на величину разбавления.

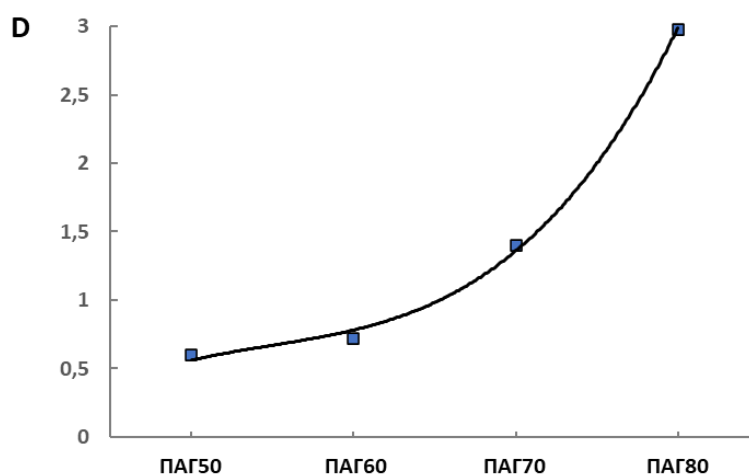


Рисунок 4.4. Зависимость оптической плотности (D) водной среды экспозиции от содержания ПАГ в исследуемых образцах ВЭМ

Анализ ХПК проводили с помощью кювет Насч Lange LCK514 с диапазоном 100-2000 мг/л. В случае превышения значения ХПК указанного диапазона значения корректировались аналогичным с определением оптического плотности образом. Результаты измерений ХПК представлены на рисунке 4.5.

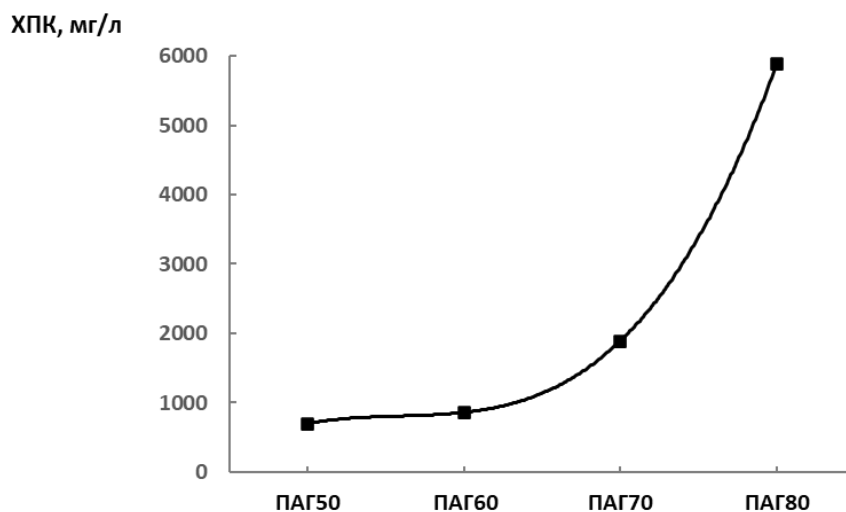


Рисунок 4.5. Зависимость ХПК водной среды экспозиции от содержания ПАГ в исследуемых образцах ВЭМ

По данным рисунков видно, что характер зависимостей оптической плотности и ХПК в образцах схожий, что говорит о прямой корреляции данных. Можно сделать вывод, что при дозировке добавки ПАГ 80 мас.ч. большое её количество вымывается в воду и приводит частичному разрушению образца (рис. 4.3).

Таким образом для данной рецептуры и режима получения рекомендуется вводить ПАГ в количестве не более 70 мас.ч.

На следующем этапе проведены исследования влияния состава вулканизирующей группы на свойства ВЭМ. Применение различных классов ускорителей вулканизации может обусловить различные плотности сшивки каучука и повлиять на степень набухания ВЭМ.

В качестве вулканизирующей группы на 100 мас.ч. каучука использовали серу – 2,0 мас.ч., оксид цинка – 5 мас.ч., стеариновую кислоту – 2 мас.ч., ускорители вулканизации: альтакс - 3 мас.ч.; каптакс - 3 мас.ч.; комбинацию каптакс – 1,5 мас.ч. +ДФГ 0,75 мас.ч.; тиурам Д – 3,0 мас.ч.

Вулканизацию образцов ВЭМ, содержащих 70 мас.ч. ПАГ, с разными ускорителями вулканизации осуществляли по режиму 130°C × 30 мин без давления.

Результаты исследования степени набухания полученных образцов ВЭМ после 168ч (7 суток) представлены на рисунке 4.6 [166,167].

Из анализа данных видно, что высокие показатели степени набухания, при сохранении целостности проявили образцы ВЭМ с применением комбинации ускорителей Каптакс + ДФГ в соотношении 2:1.

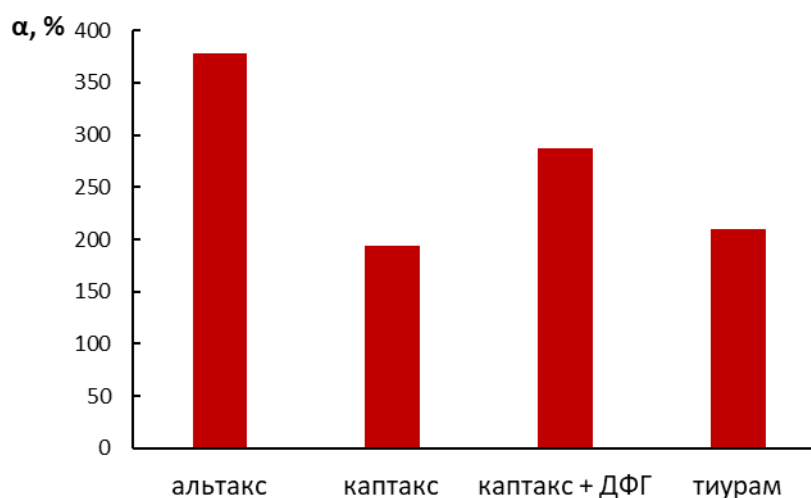


Рисунок 4.6. Зависимости степени набухания (α) ВЭМ, полученных при 130°C, содержащих 70 мас.ч. ПАГ от типа ускорителя вулканизации

Изготовлены образцы ВЭМ с комбинацией ускорителей Каптакс + ДФГ при различных режимах вулканизации и дозировках ПАГ. С целью обеспечения высокой степени набухания после проведения серии испытаний температурный режим вулканизации скорректирован до 120 °С.

Рецепты резиновых смесей ВЭМ представлены в таблице 4.11. Данным образцам присвоены шифры «ПАГnД», где n – содержание ПАГ в мас.ч.; Д – в составе композиции используется комбинация ускорителей вулканизации Каптакс + ДФГ.

Таблица 4.11 – Рецептуры резиновых смесей ВЭМ с различным содержанием ПАГ

№	Наименование ингредиента	Содержание мас.ч. / шифр			
		ПАГ50Д	ПАГ60Д	ПАГ70Д	ПАГ80Д
1	Каучук СКС-30АРКМ-15	100	100	100	100
2	Оксид цинка	5	5	5	5
3	Стеариновая кислота	2	2	2	2
4	Белая сажа БС-100	20	20	20	20
5	смЖК	3	4	5	5
6	Каптакс	1,5	1,5	1,5	1,5
7	ДФГ	0,75	0,75	0,75	0,75
8	Сера	2	2	2	2
9	ПАГ	50	60	70	80

Результаты изменения массы образцов при их экспозиции в воде в течение 672 ч представлены в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Зависимость изменения массы образцов ВЭМ при экспозиции в воде от содержания ПАГ и режимов вулканизации (ускорители вулканизации каптакс + ДФГ);

Образец	Продолжительность испытаний, ч / степень набухания, %								
	2	24	72	120	168	240	336	540	672
ПАГ80Д (120°С × 30 мин)	82	211	301	346	380	419	468	510	480
ПАГ70Д (120°С × 30 мин)	71	182	270	315	350	390	430	470	451
ПАГ60Д (120°С × 30 мин)	62	153	257	300	345	396	410	404	380
ПАГ50Д (120°С × 30 мин)	38	115	237	303	340	365	370	365	340
ПАГ80Д (120°С × 35 мин)	72	185	262	312	350	403	452	470	450
ПАГ70Д (120°С × 35 мин)	68	158	237	280	315	348	395	445	430
ПАГ60Д (120°С × 35 мин)	56	130	220	280	310	336	355	345	340
ПАГ50Д (120°С × 35 мин)	35	97	208	263	285	310	325	310	295
ПАГ80Д (120°С × 40 мин)	71	180	258	307	344	380	424	445	432
ПАГ70Д (120°С × 40 мин)	65	153	236	270	300	328	377	425	413
ПАГ60Д (120°С × 40 мин)	55	124	214	270	295	325	330	328	312
ПАГ50Д (120°С × 40 мин)	33	91	210	255	275	289	305	295	280

По данным таблицы 4.12 и рисунка 4.7 видно, что все образцы ВЭМ характеризовались высокими сорбционными свойствами при выбранных режимах вулканизации. Нормативный показатель степени набухания 200% достигался менее чем за 72 ч испытаний. Все образцы сохранили целостность после 672 ч

экспозиции в воде. Однако образец ПАГ80Д ($120^{\circ}\text{C} \times 30$ мин) стал иметь сильно шероховатую поверхность после 540 ч испытаний, что не позволяет рекомендовать его к применению при длительной экспозиции в воде.

С увеличением содержания ПАГ в композиции увеличивается как максимальная степень набухания после 672 ч испытаний, так и прирост массы в первые часы экспозиции в воде.

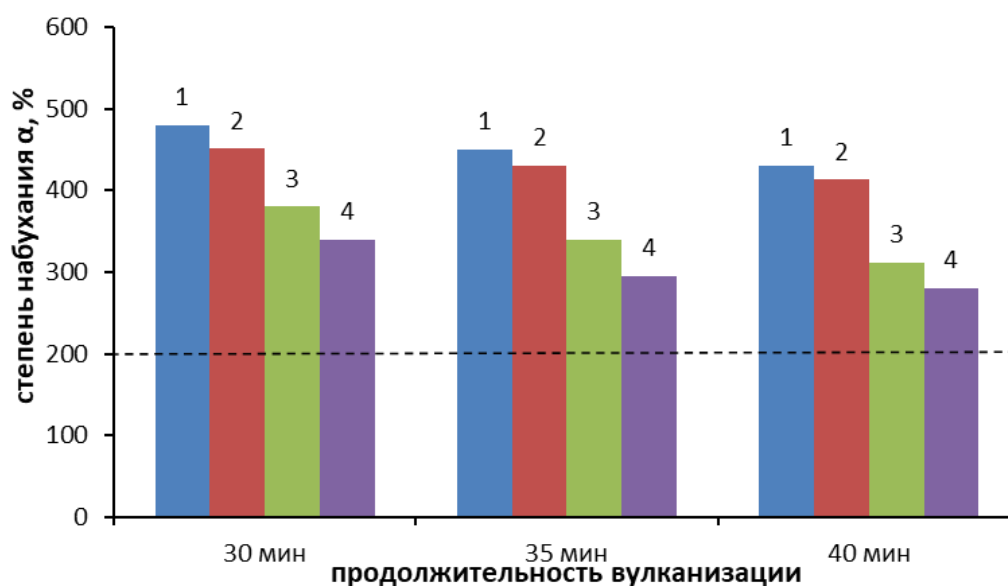
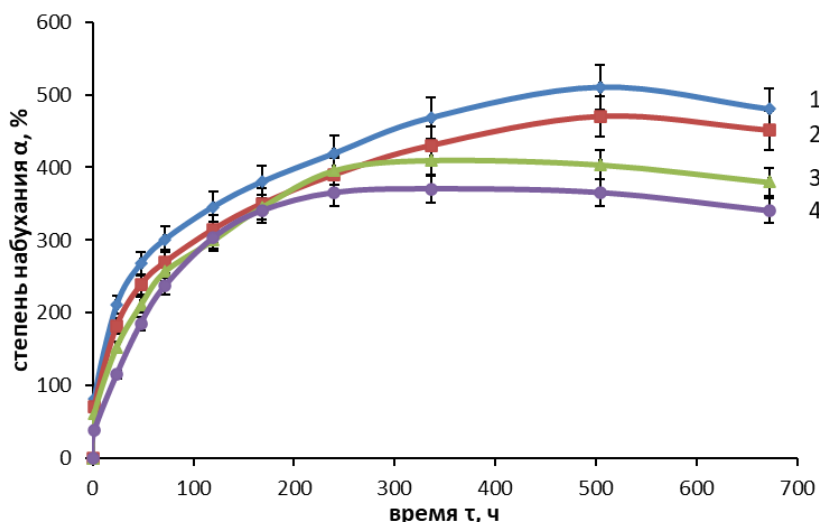


Рисунок 4.7. Зависимости степени набухания образцов ВЭМ, вулканизованных при 120°C , от продолжительности вулканизации при различном содержании ПАГ после 672 часов испытаний: 1 - ПАГ80, 2 - ПАГ70, 3 - ПАГ60, 4 - ПАГ50

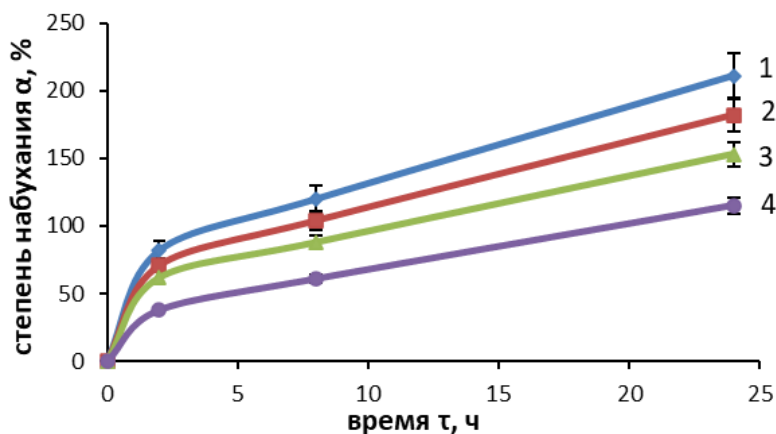
Установлено, что режим вулканизации « $120^{\circ}\text{C} \times 30$ мин» обеспечивает наилучшие показатели степени набухания ВЭМ при сохранении целостности образцов. Увеличение продолжительности вулканизации до 35 и 40 мин является нецелесообразным, т.к. отрицательно сказывается на водопоглощающей способности ВЭМ. Уменьшение времени вулканизации до 25 мин приводит к снижению прочностных показателей образцов и разрушению их до требуемого срока эксплуатации.

Кинетика набухания образцов ВЭМ, полученных при режиме вулканизации $120^{\circ}\text{C} \times 30$ мин с различным содержанием ПАГ представлена на рисунке 4.6.

По данным кинетики набухания образцов (рисунки 4.1 и 4.8) видно, что процесс набухания ВЭМ не линеен и его можно разделить на несколько этапов, характеризующихся различными физико-химическими процессами и вызванными ими явлениями: резким набуханием приповерхностных слоев образцов, вымыванием компонентов эластомерной композиции, проникновением воды между микрореагентами, образованием микрообластей с различной плотностью и т.д.



а)



б)

Рисунок 4.8. Кинетика набухания ВЭМ, полученных при режиме вулканизации 120 °С, 30 мин с различным содержанием ПАГ (мас. ч.):
 1 - ПАГ80, 2 - ПАГ70, 3 - ПАГ60, 4 - ПАГ50;
 а) 672 ч испытаний; б) 24 ч испытаний.

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 жидкости, так как на конечных этапах может иметь место частичное вымывание ПА из эластомера вследствие его значительного набухания.

Для оценки максимальной степени набухания образцов и кинетических характеристик процесса был выбран следующий подход [117,168]. Степень набухания и время связаны следующей зависимостью:

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

где α - степень набухания по массе; t – время от начала проведения эксперимента; a и b постоянные, зависящие от условий проведения эксперимента.

Если принять за максимальную степень набухания такую величину, при которой 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) позволяет оценить время достижения максимальной степени набухания:

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

Процесс набухания, согласно формальной кинетике, описывается уравнением:

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

где α_{max} – максимальное значение степени набухания образцов, %; t – время набухания, ч; k – константа скорости набухания образцов, ч⁻¹.

Степень набухания рассчитывали из формулы (2)

Результаты расчетов кинетических параметров набухания образцов ВЭМ: ПАГ70А (130°С × 40 мин) и ПАГ70А (130°С × 50 мин), представленных на рисунке 4.9 с использованием уравнений (3-4) представлены в таблице 4.13.

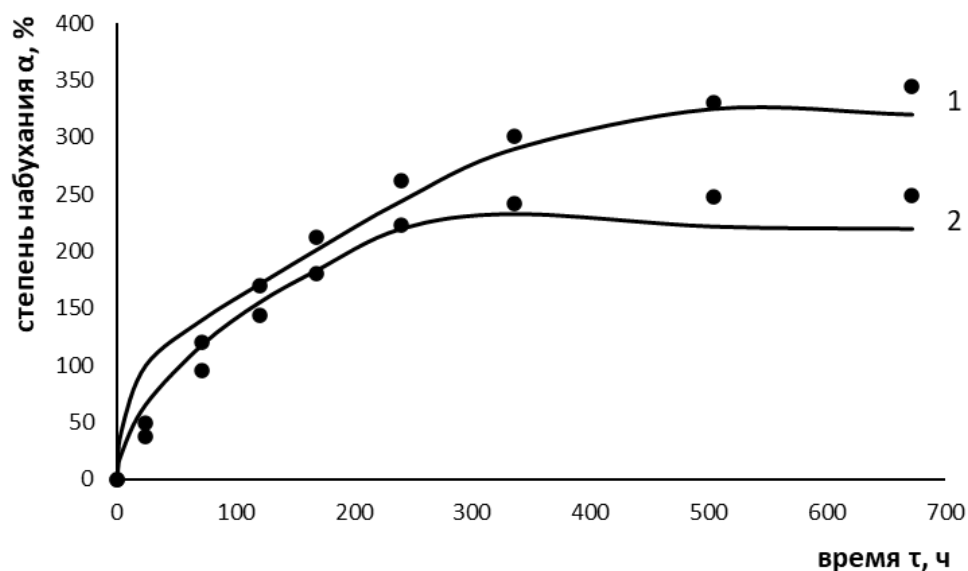


Рис. 4.9. Зависимости степени набухания (α) от времени (t) для ВЭМ содержащих 70 мас.ч. ПАГ, полученных при различных режимах вулканизации: 1 - ПАГ70А ($130^{\circ}\text{C}\times 40$ мин); ПАГ70А ($130^{\circ}\text{C}\times 50$ мин); сплошные линии – эксперимент, точки – расчет.

Исходными данными для получения расчетных значений степени набухания $\alpha_{200\%}$ являлись экспериментальные значения α_{exp} . Сглаживание данных осуществлено с использованием процедуры скользящего среднего. Средняя погрешность вычислений составила 13,3 % отн.

Вычислительный эксперимент по модели (2) - (4) показал, что процесс набухания протекает в 2 стадии. На первой стадии поглощение воды происходит за счет диффузионных процессов с образованием мономолекулярного сольватного слоя. На второй стадии набухание полиакриламида в большей степени определяется термодинамическими явлениями. В этой связи предложено описание кинетики набухания с использованием констант скорости отдельно для каждой стадии. Это позволило снизить погрешность вычислений до 8 % отн.

Коэффициент корреляции между экспериментальными и вычисленными значениями по зависимости (4) составляет 0,8-0,9, что свидетельствует о высокой степени аппроксимации. Оценка статистической значимости модели (1) – (4) осуществлена с использованием критериев Фишера (F) и R^2 . Поскольку $F_{табл.}$ (5,59) $\ll F_{расч.}$ по всем экспериментам подтверждается надежность модели.

Таблица 4.13 – Результаты расчетов кинетики набухания образцов ВЭМ

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

Анализ кинетики набухания образцов (табл. 4.13) показал, что константа скорости набухания k , рассчитанная для процесса в целом и константа k' – для участка кривой в первые 2 суток зависят от количества ПАА. Параметры t_{\max} и α_{\max} также определяются, как количеством водопоглощающего компонента, так и режимом вулканизации образцов. Например, для достижения степени набухания ~200 % потребуется 138 ч для образца ПАГ70А (130°C × 40 мин) и 203 ч для ПАГ70А (130°C × 50 мин)

Применение данной математической обработки данных позволяет прогнозировать поведение водонабухающих композиций, оценивать кинетические параметры процесса и определять максимальное время, необходимое для достижения требуемой степени набухания.

4.4 Получение ВЭМ, вулканизованных под давлением

Герметизация монтажных отверстий, оставшихся после снятия стяжных болтов и разборки щитовой опалубки, может осуществляться различными способами. Однако наиболее дешевым, эффективным простым методом является использование специальных набухающих пробок. Данные пробки относятся к формовым РТИ и могут быть получены компрессионным методом формования, т.е. вулканизацией под давлением в прессе.

По рецептам представленным в таблице 10 были изготовлены резиновые смеси с различным содержанием ПАГ от 50 до 80 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Образцам ВЭМ, полученным компрессионным формованием присвоены шифры «ПАГnДК», где n – содержание ПАГ в мас.ч.; Д – в составе композиции используется комбинация

ускорителей вулканизации Каптакс + ДФГ; К – ВЭМ получен компрессионным формованием.

С помощью Реометра Monsanto исследованы вулканизационные характеристики полученных смесей, данные представлены в таблице 4.14 и на рисунке 4.10. Как видно степень наполнения ПА незначительно влияет на вулканизационные свойства. В среднем оптимальное время вулканизации составило около 5 мин при температуре вулканизации 140 °С.

Таблица 4.14 – Вулканизационные характеристики резиновых смесей с различным содержанием ПА при 140 °С

Образец	M_L , Н*м	M_H , Н*м	τ_{90} , МИН	V_B , %/МИН
ПАГ80ДК	10	32	5	25
ПАГ70ДК	8	34	5	26
ПАГ60ДК	6	34	4,5	28
ПАГ50ДК	6	34	4,5	28

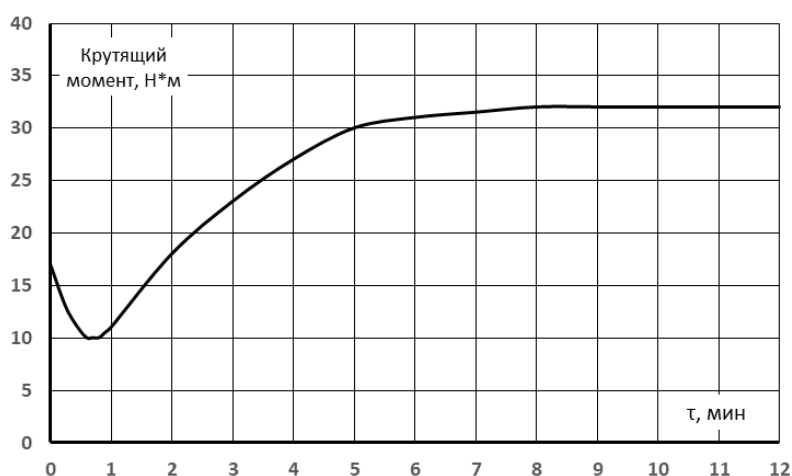
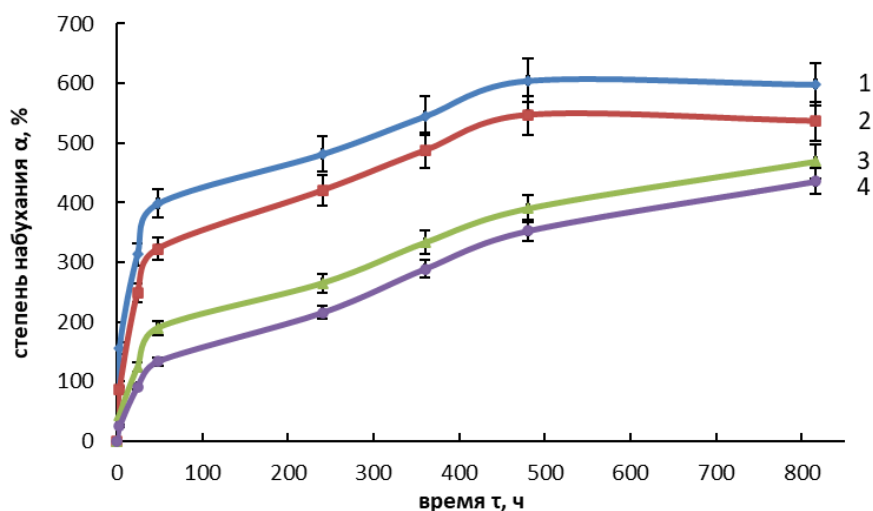


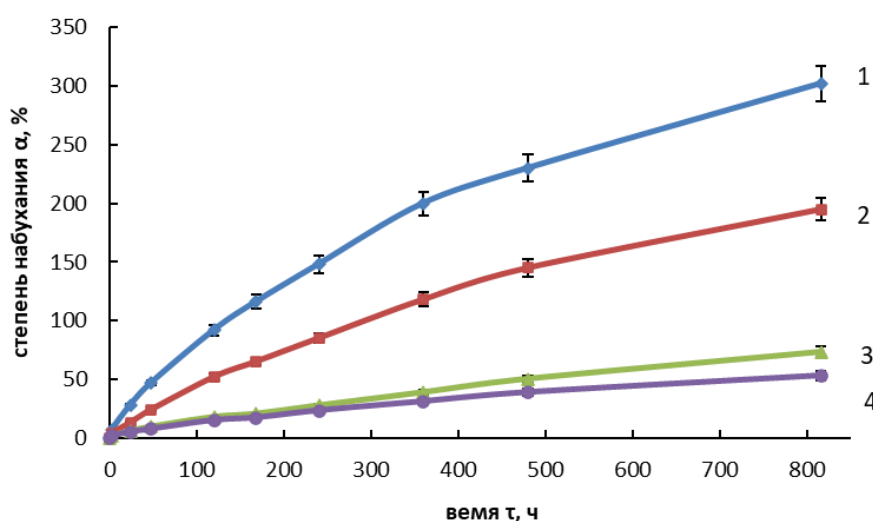
Рисунок 4.10. Кинетика вулканизации образца ВЭМ, содержащего 80 мас.ч. ПАГ. Температура вулканизации 140 °С

На основании проведённых в работе испытаний, сделали предположение, что образцы полученные при оптимальном режиме вулканизации будут обладать низкой сорбционной способностью из-за высокой степени сшивки. Поэтому были получены образцы, свулканизованные при температуре 120 °С в течение 3-х и 5-ти

мин под давлением 20 МПа. На рисунке 4.11 представлена кинетика набухания ВЭМ, вулканизованных компрессионным методом.



а)



б)

Рисунок 4.11. Кинетика набухания ВЭМ, полученных компрессионным методом с различным содержанием ПАГ (мас. ч.):
 1 - ПАГ80, 2 - ПАГ70, 3 - ПАГ60, 4 - ПАГ50;
 Режимы вулканизации: а) 120 °С×3 мин; б) 120 °С×5 мин;

Как видно из полученных данных, ВЭМ, вулканизованные в течение 3 минут, обладают значительно более высокой степенью набухания в сравнении с образцами, вулканизованными 5 минут, при сохранении целостности образцов. Так при содержании ПАГ 80 мас.ч. достигается максимальная степень набухания в 605%, что является высоким показателем для материалов подобного назначения.

Образцы, вулканизованные менее 3-х мин, не обладают необходимыми прочностными характеристиками и начинают разрушаться уже после 24 ч испытаний в воде.

Учитывая, что изделия подобного вида эксплуатируются в условиях сильно ограниченного объёма, к применению можно рекомендовать ВЭМ содержащие 50 – 60 мас.ч. ПАГ с максимальной степенью набухания до 400%

В таблице 4.15 представлены физико-механические показатели образцов ВЭМ, вулканизованных в течении 3 мин.

Таблица 4.15 - Физико-механические показатели образцов ВЭМ с различным содержанием водонабухающей добавки вулканизованных при режиме 120°С×3 мин.

Наименование показателей		ПАГ50ДК	ПАГ60ДК	ПАГ70ДК	ПАГ80ДК
Условное напряжение при удлинении, МПа	100 %	0,8	0,8	0,9	1,0
	300 %	0,9	0,9	1,0	1,2
Условная прочность при растяжении, МПа		3,8	3,4	3,3	3,0
Относительно удлинение при разрыве, %		950	930	870	780
Относительное остаточное удлинение, %		50,0	46,0	42,0	37,0

Анализ данных (табл. 4.15) показал, что при введении 50 - 80 масс.ч. ПАГ обеспечивается уровень физико-механических показателей, необходимый для эксплуатации ВЭМ в течение заданного времени. Образцы сохраняли целостность в ходе экспозиции в воде при показателе условной прочности при растяжении 3,0 - 3,8 МПа, характеризовались удовлетворительными деформационными характеристиками [169,174].

Таким образом, разработаны рецептурно-технологические решения по созданию ВЭМ для широкого практического применения.

Глава 5 Моделирование свойств водонабухающих эластомерных материалов с помощью аппарата искусственных нейронных сетей

Кинетика набухания эластомерных образцов с разным содержанием ПА, полученных при различных условиях вулканизации, представлена на рисунке 5.1. Из анализа данных, представленных на рисунке видно, что увеличение продолжительности вулканизации снижает степень набухания образцов ВЭМ. Степень набухания увеличивается с увеличением содержания ПАГ. Однако форма кривых указывает на неоднозначное влияние времени вулканизации на кинетику набухания ВЭМ с различным содержанием ПАГ [175-176].

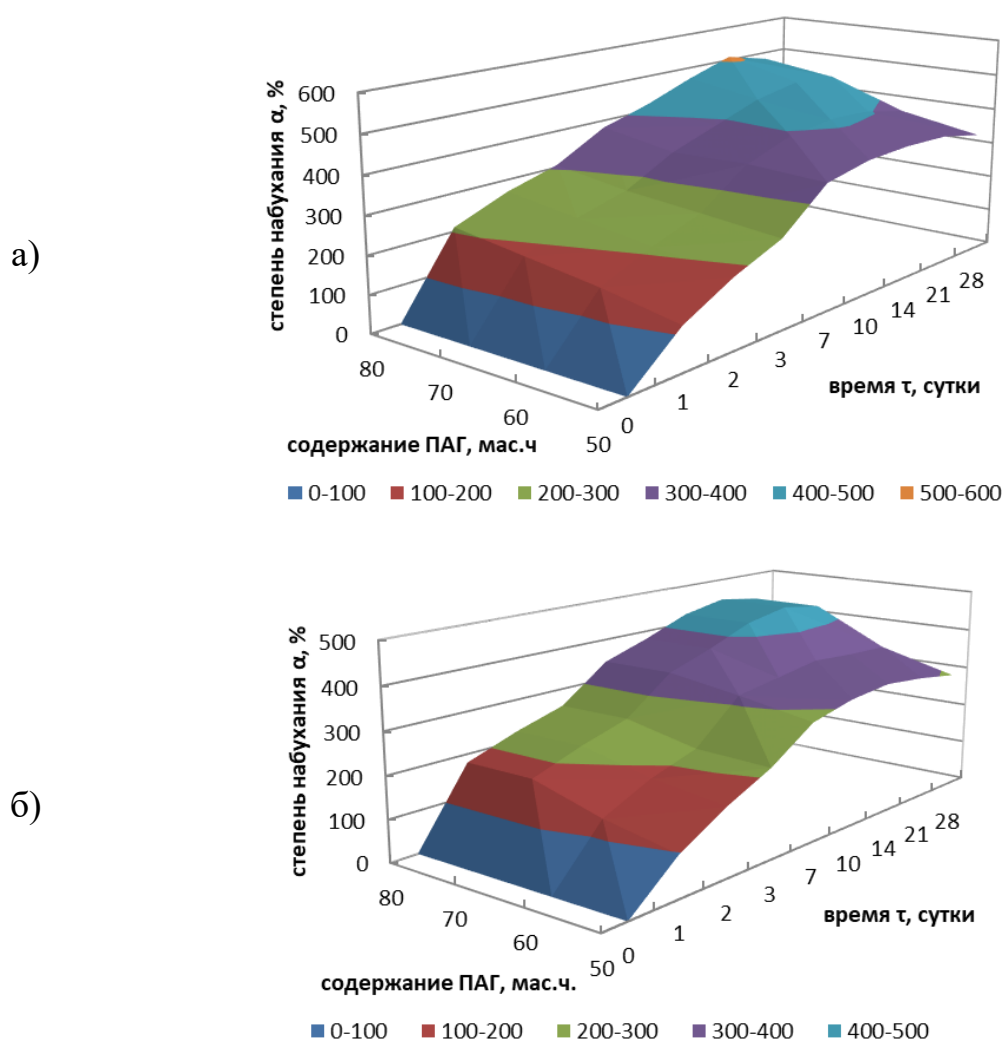


Рис. 5.1. Кинетика набухания ВЭМ в зависимости содержания ПАГ и времени вулканизации: а) $120\text{ }^{\circ}\text{C}\times 30\text{ мин}$; б) $120\text{ }^{\circ}\text{C}\times 40\text{ мин}$

Выбор оптимальной дозировки ПАГ и времени вулканизации композита, отвечающего требованиям эксплуатации, является сложной задачей. Поэтому необходимо провести исследования по моделированию свойств ВЭМ в широком диапазоне изменений их состава и условий получения, оценить точность предложенных методов моделирования и интерполировать свойства полимеров при изменении режима их получения [59,177].

Поскольку динамика процесса набухания полимера обладает ярко выраженной нелинейностью, в которой можно выделить два характерных периода [176] можно ожидать высокой точности моделирования свойств полимера с помощью нейронной сети, представляющей собой нелинейное преобразование входных данных в выходные величины. Для интерполирования данных хорошо себя зарекомендовали многослойные нейронные сети прямого распространения сигнала, обучающиеся на основе алгоритма обратного распространения ошибки [55,153,177]. Однако представленные в литературе примеры использования многослойных сетей обратного распространения ошибки касаются обработки статических данных [178]. В рассматриваемом нами случае требуется моделирование динамики свойств полимера. Нейронные сети прямого распространения сигналов позволяют с высокой точностью моделировать статические свойства объектов. Моделирование динамических свойств требует особых подходов к построению обучающей выборки и обучению сети [179]. Кроме того, обработка динамической информации зачастую требует предварительного выделения ее характерных признаков, предварительной классификации для последующей обработки [180].

В последнее время набирает популярность использование глубоких нейронных сетей для моделирования динамических последовательностей. Глубокое машинное обучение позволяет отказаться от этапа предварительного выявления информативных признаков, описывающих свойства динамической последовательности, и предоставить выделение признаков самой нейронной сети.

Наиболее часто для решения таких задач используются свёрточные нейронные сети [154]. Сверточная сеть покрывает входную динамическую последовательность небольшими окнами (например, по 3 наблюдения) и выделяет признаки в каждом из них. Особенность их использования заключается в том, что в каждом окне выделяются одни и те же признаки, образующие «строительные блоки». Благодаря этому нейронная сеть имеет возможность описывать сложные взаимодействия между «строительными блоками», каждый из которых отражает разреженные взаимодействия.

Обучающая выборка состояла из 12 различных комбинаций содержания ПАГ, мас. ч. и времени 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 28 суток (672 ч). Каждая серия экспериментов состояла из 2 - 4 параллельных опытов.

Целью исследования являлось определение архитектуры нейронной сети, для моделирования степени набухания полимерных композитов, оценка точности предлагаемых методов моделирования и интерполирование свойств полимеров при изменении режима их изготовления.

Степень набухания полимера α , % оценивалась на 1, 2, 3, 7, 10, 14, 21 и 28 сутки. Обучающая выборка состояла из 32 опытов. Входными данными являлись содержание ПАГ, мас. ч. (50, 60, 70, 80), продолжительность вулканизации, мин (30, 35, 40) и время эксперимента, сут (0, 1, 2, 3, 7, 10, 14, 21, 28). Выходная величина – степень набухания полимера α , %.

Предварительно была оценена возможность восстановления значений исходных данных с помощью многослойной нейронной сети обратного распространения ошибки. С учетом того, что каждый эксперимент состоял из двух значений условий эксперимента (содержание ПАГ, мас. ч. и продолжительность вулканизации, мин) и девяти значений времени проведения измерений, час и степени набухания полимера, %, обучающая выборка была организована следующим образом. Векторы входов для обучения сети состояли из 11 элементов - содержание ПАГ, мас. ч. и продолжительность вулканизации, мин и значения

времени проведения измерений, час. Выход сети представлял собой вектор из 9 значений степени набухания в соответствующие моменты времени. Обучающая выборка состояла из результатов 32 экспериментов, образующих 12 комбинаций содержания ПАГ, мас. ч. и продолжительности вулканизации, мин.

Для обработки результатов эксперимента было создано две разновидности архитектуры сети:

- двухслойная сеть с тангенсальной функцией активации во внутреннем слое, состоящем из 150 нейронов и линейной - во внешнем, содержащем 9 нейронов (по числу наблюдаемых значений степени набухания для каждого опыта);
- трехслойная сеть, из 150 нейронов в первом слое, 100 – во втором и 9 нейронов в выходном слое. Функция активации во внутренних слоях – гиперболический тангенс, во внешнем – линейная;
- четырехслойная сеть, из 150 нейронов в первом слое, 100 – во втором, 70 – в третьем и 9 нейронов в выходном слое. Функция активации во внутренних слоях – гиперболический тангенс, во внешнем – линейная.

Двухслойная сеть не может восстановить результаты эксперимента. Средняя ошибка составляет 166,7%. Увеличение количества слоев до трех позволяет снизить среднюю ошибку до 9,68%, однако отдельные точки эксперимента восстанавливаются с ошибкой, достигающей 250%. Усложнение архитектуры сети до 4 слоев позволяет снизить среднюю ошибку до 5,95% и максимальную ошибку до 63,14%, но значительно увеличивает время обучения сети.

Для создания специальной архитектуры искусственных нейронных сетей – сверточной нейронной сети - использовали библиотеки глубокого обучения Keras и TensorFlow на языке Python. На вход сверточной сети подавались нормированные к максимальному значению величины. Полученные с помощью сверточной сети результаты имели максимальную ошибку в первой точке динамической последовательности. Чем дальше точка отстояла от начала, тем меньше была ошибка предсказания. Однако средняя ошибка предсказания составила 18,51%, а максимальная – 21,56%. Очевидно, что небольшая длина последовательности не позволяет сверточной сети эффективно работать.

Очевидно, сложности восстановления исходных данных связаны с большой неоднородностью свойств рассматриваемых 12 групп полимеров, описывающихся небольшой обучающей выборкой. Для повышения точности моделирования свойств полимеров требуется выделение из совокупности исходных данных классов полимеров, обладающих близкими трендами степени набухания.

Выявление структуры данных в обучающей выборке, когда число классов заранее неизвестно может быть выполнено с помощью самоорганизующихся сетей Кохонена [153, 154].

5.1 Самоорганизующиеся сети Кохонена

На первом этапе осуществляли классификацию объектов в однородные группы и определяли структуру данных в обучающей выборке. В том случае, если число классов заранее неизвестно процедуру выполняли с помощью самоорганизующихся сетей Кохонена, когда нейроны самоорганизующейся сети обучаются выделять из совокупности n -мерных объектов сходные между собой.

Входом функции активации являлась сумма вычисленного расстояния и смещения b . При $b = 0$, максимальное значение $n \leq 0$. При $p_i = w_i$ и $b = 0$, на вход функции активации подается $n = 0$. Если $b \neq 0$, то может составлять $n > 0$.

Нейрон-победитель имеет максимальное значение n . Выход конкурирующей функции активации, соответствующий нейрону-победителю равен 1, остальные выходы равны 0. Выход функции активации:

$$a_i = \begin{cases} 1, & i = i^* \\ 0, & i \neq i^* \end{cases}, \quad i^* = \arg(\max n_i)$$

После обучения каждая группа близких объектов связана с одним из нейронов сети:

$$w_i = w_{i-1} + \alpha(p_i - w_{i-1}),$$

где α - весовой коэффициент.

Для двуслойной нейронной сети с n входными сигналами, m нейронами с функцией активации гиперболический тангенс в скрытом слое и h нейронами с линейной функцией активации в выходном слое расчет выходных значений сети

(прямое распространение сигнала) осуществляли с учетом того, что выходной сигнал x_i i -того нейрона скрытого слоя определяется функцией активации от суммы взвешенных входов, а выход нейронной сети (сигнал выходного слоя) функцией активации от суммы взвешенных выходов скрытого слоя [154].

Далее осуществляли обучение многослойной сети на основе алгоритма обратного распространения ошибки. Ошибка на выходе скрытого слоя не связана с выходной ошибкой. Чем больше ошибка на выходе сети и чем больше вес связи между скрытым и выходным нейроном, тем больше ошибка на выходе скрытого нейрона.

Алгоритм обучения сети включал этапы:

1. Определение начальных значений весов связей между нейронами на всех слоях сети.
2. Подача на вход сети значения текущего входного вектора. Расчет в прямом направлении значений выходных сигналов нейронов скрытого слоя и выходного слоя.
3. Расчет градиента ошибки выходного слоя и коррекция весов связей между нейронами скрытого и выходного слоев.
4. Расчет градиента ошибки скрытого слоя и коррекция весов связей между входами сети и нейронами скрытого слоя.
5. Повторение операций с пункта 2.

Перенастройка весов и смещений производится до тех пор, пока норма градиента не станет ниже заданного значения погрешности ϵ , которая определяет точность процесса обучения. Процесс обучения прекращается, когда реализовано заданное количество этапов обучения или в том случае, если целевая функция достигла заданной величины или некоторого значения и перестала уменьшаться.

5.2 Обработка результатов эксперимента

Предварительная классификация исходной выборки с целью выделить однородные группы осуществлялась с помощью самоорганизующейся сети Кохонена. Максимальное число выделяемых классов изменялось от 12 до 6.

Исходными данными для классификации служили содержание ПАГ, мас. ч, Продолжительность вулканизации, мин и динамика изменения степени набухания полимера в 9 временных точках, то есть число входов -11. В результате была получена следующая структура обучающей выборки (рис. 5.3 и 5.4):

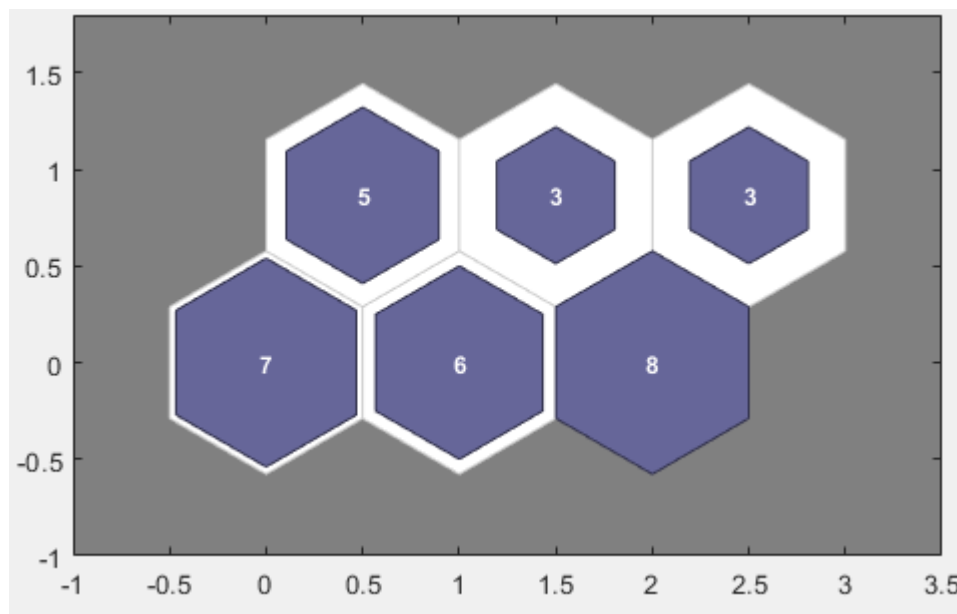


Рис. 5.3. Структура обучающей выборки

- Класс 1 (7 образцов) объединил степень набухания полимеров, содержащих 80 мас. ч. ПАГ, вулканизованных за 35 (4 шт) и 40 мин (2 шт). Характеристики еще одного образца, отнесенного к первому классу, изложены ниже.
- В класс 2 (6 образцов) вошли свойства полимеров, содержащих 50 (3 шт) и 60 мас. ч. ПАГ (3 шт), время вулканизации которых составило 40 мин.
- Класс 3 (8 шт) составили полимеры, с содержанием ПАГ 50 мас. ч, вулканизованные за 30 (2 образца) и 35 мин (3 образца), а также образцы с содержанием ПАГ 60 мас. ч за время вулканизации 35 мин (3шт).
- Класс 4 (5 образцов) соответствует свойствам полимеров, содержащих 70 мас. ч. ПАГ, вулканизованных 40 (2 шт) и 35 мин (3 шт).
- Классы 5 (3 образца) и 6 (3 образца) вобрали в себя образцы, вулканизованные 30 мин. Класс 5 образовали полимеры, изготовленные из 60 мас.

ч. ПАГ (2 шт), класс 6 – из 80 мас. ч. ПАГ (2 шт). Образцы, изготовленные из 70 мас. ч. ПАГ разделились между классами 5 и 6 поровну (по одному образцу).

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

Рис. 5.4. Характеристики условий проведения экспериментов для полученных классов

Один из образцов изготовленный из 70 массовых частей ПАГ с вулканизацией в течение 35 мин был отнесен не к классу 4, как остальные 3 образца в этой серии опытов, а к классу 1. Поскольку согласно рис. 5.5, иллюстрирующему степень тесноты связи между классами с помощью интенсивности цвета (от бледно-желтого до черного) связь между классом 1 и классом 4 очень слабая (отображена бледно-желтым цветом), то есть степень набухания полимеров, отнесенных к первому и к четвертому классу соответственно имеет разную динамику изменения. Указанный случай исключили из дальнейшего рассмотрения, как случайную ошибку, полученную в ходе эксперимента.

Несмотря на то, что объекты класса 5 ближе по свойствам к классу 4 (на рис. 3 связь обозначена бордовым цветом), а результаты экспериментов, объединенные в класс 6 близки по свойствам к классу 3 (связь коричневого цвета), а между классами 2 и 5 отмечается наиболее тесная связь (выделена черным) эксперименты, вошедшие в 5 и 6 классы, были укрупнены в один класс. Это обуславливается тем, что общий фактор - время вулканизации, равное наименьшему значению 30 мин, однозначно является предопределяющим для выходных свойств (степень набухания) данной группы полимеров.

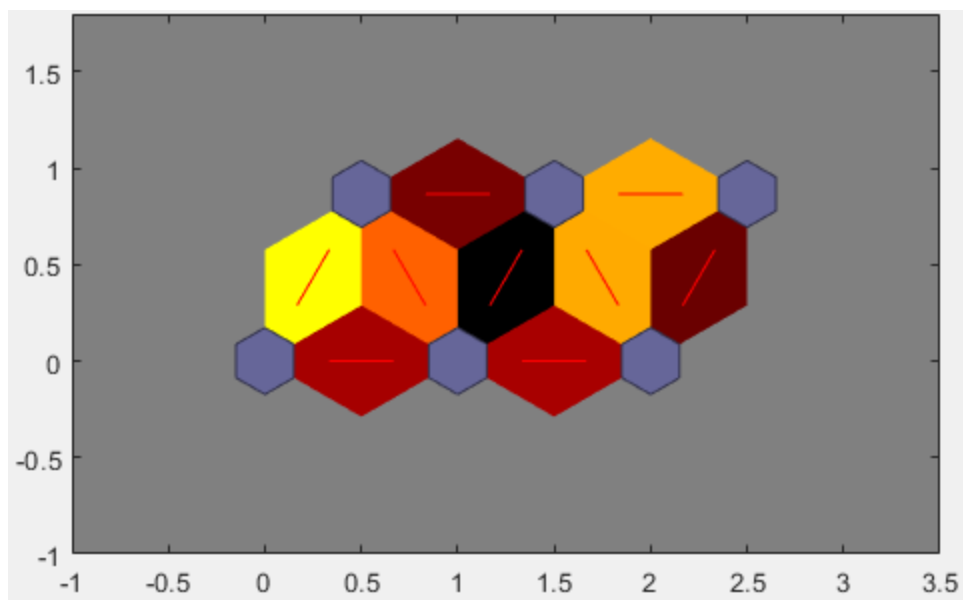


Рис. 5.5. Теснота связи между классами

Анализ степени влияния отдельных входов на результат классификации может быть проведен на основе рис. 5.6, отображающего яркостью цвета значимость входа для выделения конкретного класса (классы на каждом рисунке пронумерованы от 1 до 6, начиная из левого нижнего угла и заканчивая правым верхним, слева направо - снизу вверх). Вес первого входа сети (Weights from Input 1) – Содержания ПАГ, мас. ч. наиболее важен для выделения второго и третьего классов (на рис. 4 отображено черным цветом в соответствующем окне). Второй вход (Weights from Input 2) – Время вулканизации, мин – важен для выделения пятого и шестого классов. Третий вход – значение степени набухания в начальный момент времени, равное нулю для всех экспериментов – не является значимым для выделения классов, что подтверждается равномерной окраской в окне (Weights from Input 3). Для отделения первого и второго класса важно значение седьмого входа (Weights from Input 7) – степени набухания полимера через 7 дней, по окончании первой стадии набухания.

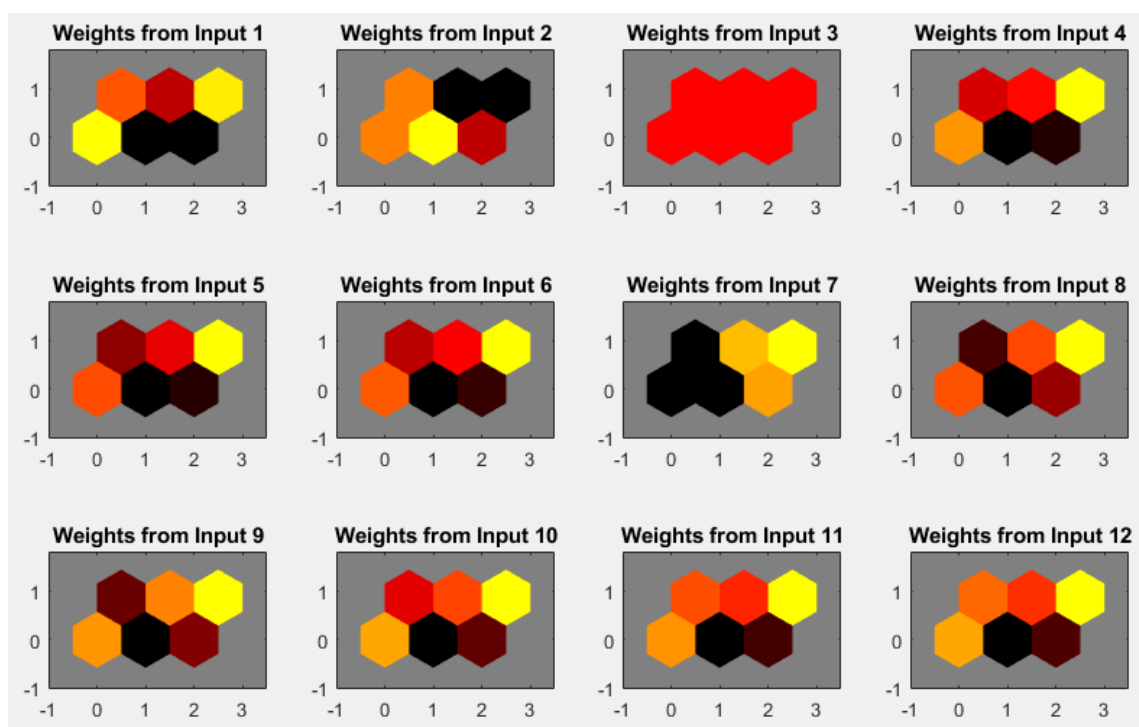


Рис. 5.6. Влияние отдельных входов на выделение классов из совокупности объектов.

Таким образом, важными признаками являются содержание ПАГ, мас. ч. и продолжительности вулканизации, мин. Рассматривая отдельно их влияние (рис. 5.7) на расположение центров классов, объединение классов 5 и 6 вполне оправдано, так как их центры весьма близки $(63,3; 30)$ для класса 5 и $(76,7; 30)$ для класса 6 и находятся на расстоянии 13,4. Поскольку указанные признаки информативны только для выделения классов 2, 3, 5, и 6 сравним расстояния между центрами этих кластеров в пространстве только этих двух признаков. Центры класса 3 $(55; 33,75)$ и класса 6 $(76,7; 30)$ разнесены довольно далеко – расстояние между ними 22,02. Центры класса 2 $(55; 40)$ и класса 5 $(76,7; 30)$ между которыми согласно рисунку 2 существуют самая тесная среди всех классов связь, находятся практически на том же расстоянии – 13,0. Самыми близкими оказались центры кластеров 3 $(55; 33,75)$ и 5 $(76,7; 30)$, однако расстояние между ними – 9,1 близко к расстояниям между классами 2 и 5 и 5 и 6. На основании того, что различия между классами 5 и 6 наблюдаются только по одному из важных свойств – содержанию ПАГ, в отличие от остальных, укрупнение классов 5 и 6 в один оправдано.

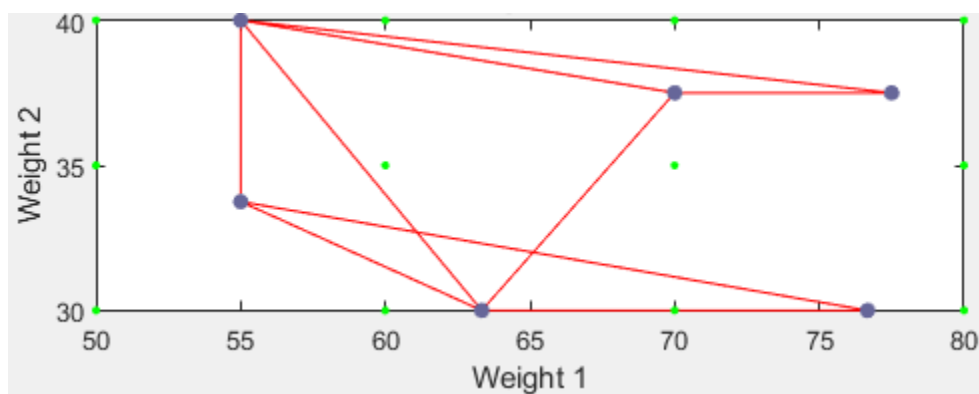


Рис. 5.7. Координаты центров кластеров для содержания ПАГ (weight1) и продолжительности вулканизации (weight2)

Таким образом для дальнейшего моделирования свойств полимеров было принято разбиение исходной выборки на 5 классов, где первый класс рассматривается без ошибочно включенного в него образца, изготовленного из 70 массовых частей ПАГ с вулканизацией в течение 35 мин, а пятый, укрупненный класс состоит из 5 и 6 классов слоя Кохонена.

Моделирование степени набухания полимера в каждой группе было проведено отдельно. Для восстановления свойств были использованы многослойные нейронные сети прямого распространения сигнала, обученные на основе алгоритма обратного распространения ошибки. Количество слоев варьировалось от двух до четырех. Во внутренних слоях использовалась сигмоидная функция активации – гиперболический тангенс. Во внешнем слое, функция активации – линейная.

Первый класс составили полимеры, изготовленные из 80 мас. ч. ПАГ за время вулканизации 35 и 40 мин. Поскольку состав в данном классе является постоянным, входной вектор образовали 10 элементов - продолжительность вулканизации, мин и время набухания, сут. Выходная величина – вектор из 9 элементов, соответствующих степени набухания в конкретный временной промежуток.

Таблица 5.1 - Обучающая выборка для моделирования свойств полимеров класса 1, содержащих 80 мас. ч. ПАГ, вулканизованных за 35 и 40 мин

Входные величины											Выходные величины								
Продолжи - тельность вулканизации, мин	Время испытания, сутки										Степень набухания α , %								
	0	1	2	3	7	10	14	21	28	0	199	246	286	370	418	448	455	436	
35	0	1	2	3	7	10	14	21	28	0	199	246	286	370	418	448	455	436	
35	0	1	2	3	7	10	14	21	28	0	173	213	244	330	385	446	473	450	
35	0	1	2	3	7	10	14	21	28	0	181	228	260	357	406	456	476	457	
35	0	1	2	3	7	10	14	21	28	0	187	225	256	341	401	458	475	455	
40	0	1	2	3	7	10	14	21	28	0	175	216	243	337	376	434	453	438	
40	0	1	2	3	7	10	14	21	28	0	185	230	273	350	385	413	437	419	

Моделирование свойств полимеров проводилось с использованием двуслойной нейронной сети со 100 нейронами во внутреннем слое, трехслойной сети с 120 нейронами в первом внутреннем слое и 70 – во втором и четырехслойной сетью со 120 нейронами в первом внутреннем слое, 70 во втором, и 30 в третьем. В выходном слое у всех сетей было 9 нейронов, по числу измерений степени набухания полимеров.

С усложнением архитектуры сети возрастает время ее обучения, однако ошибка моделирования (табл. 5.2) снижается незначительно. Полученные с использованием двухслойной сети результаты моделирования свойств объектов первого класса превосходят по точности значения, полученные с помощью четырехслойной сети для все обучающей выборки. Средняя относительная ошибка по модулю в два раза ниже – 2,65% для объектов первого класса против 5,95% для всей выборки. Максимальная ошибка 9,5% в несколько раз меньше, чем для всей выборки – 63,14%. Таким образом было сделано предположение, что нет необходимости в усложнении архитектуры сети. Это предположение экспериментально было проверено ниже, сравнением результатов моделирования двух и трехслойной сети (аналогичной рассмотренному случаю архитектуры) для восстановления свойств остальных четырех классов.

Таблица 5.2 - Ошибки моделирования свойств полимеров класса 1

Относительные ошибки, %					
Двухслойная сеть		Трехслойная сеть		Четырехслойная сеть	
Максимальная	Средняя	Максимальная	Средняя	Максимальная	Средняя
9,5	2,65	12,34	2,58	10,29	2,48

Объекты второго класса – полимеры, содержащие 50 и 60 масс. ч. ПАГ, продолжительность вулканизации которых составила 40 мин. Свойства полимеров измерялись в 10 временных точках, поэтому размерность входного вектора -12 элементов, куда вошли Содержание ПАГ, мас. ч. И время испытания сут. Время вулканизации не было включено в вектор исходных данных, так как для полимеров Класса 2 – оно неизменно и составляет 40 мин. Обучающая выборка для моделирования объектов класса 2 представлена в табл. 5.3.

Таблица 5.3 - Обучающая выборка для моделирования свойств полимеров класса 2, содержащих 50 и 60 мас. ч. ПАГ, вулканизованных за 40 мин

Входные данные											Выходные данные									
Содержание ПАГ, мас.ч.	Время испытания, сутки										Степень набухания α , %									
	60	0	0,125	1	2	3	7	10	14	21	28	0	55	125	182	218	306	337	342	341
60	0	0,125	1	2	3	7	10	14	21	28	0	52	119	175	201	269	290	307	305	301
60	0	0,125	1	2	3	7	10	14	21	28	0	59	129	187	225	308	336	340	338	315
50	0	0,125	1	2	3	7	10	14	21	28	0	32	93	157	210	278	291	306	298	282
50	0	0,125	1	2	3	7	10	14	21	28	0	40	99	163	216	271	291	308	300	279
50	0	0,125	1	2	3	7	10	14	21	28	0	27	81	153	205	270	286	298	290	279

В результате обучения сети (табл. 5.4) получили, что усложнение архитектуры сети не дает выигрыша в средней относительной ошибке. Полученное значение указанной ошибки 3,75% несколько больше, чем для объектов первого класса, но меньше, чем для полной выборки.

Таблица 5.4 - Ошибки моделирования свойств полимеров класса 2

Относительные ошибки, %			
Двухслойная сеть		Трехслойная сеть	
Максимальная	Средняя	Максимальная	Средняя
24,07	3,75	26,25	3,75

Третий класс вообрал в себя объекты, изготовленные по трем различным вариантам: содержание ПАГ – 50 мас. ч, продолжительность вулканизации – 30 и 35 мин и содержание ПАГ – 60 мас. ч, продолжительность вулканизации – 35 мин (табл. 5.5). Входной вектор из 12 элементов включил в себя содержание ПАГ, мас. ч., продолжительность вулканизации, мин и значения времени измерения степени набухания. Выходной вектор состоял из 10 значений степени набухания в соответствующие моменты времени.

Таблица 5.5 - Обучающая выборка для моделирования свойств полимеров класса 3, содержащих 50 и 60 мас. ч. ПАГ, вулканизованных за 35 и 40 мин

Входные данные		Выходные данные																			
Содержание ПАГ, мас.ч.	Продолжительность вулканизации, мин	Время испытания, сутки										Степень набухания α , %									
		0	1	2	3	5	7	10	14	21	28	0	120	189	244	305	344	370	374	369	342
50	30	0	1	2	3	5	7	10	14	21	28	0	110	181	230	301	336	360	366	361	336
60	35	0	1	2	3	5	7	10	14	21	28	0	142	190	226	290	325	344	366	354	348
60	35	0	1	2	3	5	7	10	14	21	28	0	132	186	220	280	319	338	352	348	345
60	35	0	1	2	3	5	7	10	14	21	28	0	118	178	216	271	307	321	338	330	328
60	35	0	1	2	3	5	7	10	14	21	28	0	91	148	205	260	280	309	320	297	280
50	35	0	1	2	3	5	7	10	14	21	28	0	105	170	223	269	291	316	327	323	310
50	35	0	1	2	3	5	7	10	14	21	28	0	96	168	212	264	285	307	317	310	288

В результате моделирования степени набухания полимеров, образовавших класс 3 была получена средняя относительная ошибка 3,64% для работы двухслойной сети и немного больше – 3,74% для трехслойной (табл. 5.6)

Таблица 5.6 - Ошибки моделирования свойств полимеров класса 3

Относительные ошибки, %			
Двухслойная сеть		Трехслойная сеть	
Максимальная	Средняя	Максимальная	Средняя
32,69	3,64	30,10	3,75

Класс 4 – это полимерные композиции, содержащие 80 мас. ч. ПАГ, подверженные вулканизации в течение 35 и 40 мин. Поскольку содержание у всех полимеров одинаковое, входные данные включали продолжительность вулканизации, мин и девять моментов времени измерения свойств полимеров. Выходные данные – девять значений степени набухания (табл. 5.7)

Таблица 5.7 - Обучающая выборка для моделирования свойств полимеров класса 4, содержащих 80 мас. ч. ПАГ, вулканизованных за 35 и 40 мин

Входные величины										Выходные величины									
Продолжи - тельность вулканизации, мин	Время испытания, сутки									Степень набухания α , %									
	35	0	1	2	3	7	10	14	21	28	0	140	181	234	273	307	374	435	422
35	0	1	2	3	7	10	14	21	28	0	155	203	277	318	348	407	445	430	
35	0	1	2	3	7	10	14	21	28	0	140	181	234	272	306	370	429	413	
40	0	1	2	3	7	10	14	21	28	0	140	187	220	279	308	354	410	399	
40	0	1	2	3	7	10	14	21	28	0	161	213	251	315	348	396	442	426	

Моделирование свойств полимеров класса 4 дало максимальную среди всех классов относительную ошибку 4,79% для двухслойной сети (табл. 5.8). Увеличение количества слоев даже несколько ухудшило результат (ошибка увеличилась до 5,08%). Однако значение полученной ошибки сравнимо со средней относительной ошибкой четырехслойной сети, обученной на всей выборке, а архитектура сети значительно проще. Поэтому использование двуслойной сети для восстановления свойств полимеров класса 4 оправдано.

Класс 5 является принудительно укрупненным, содержащим разнородные объекты, содержащие 60, 70 и 80 мас. ч. ПАГ, вулканизованных за 30 мин. Свойства этих полимеров весьма неоднородны (табл. 5.9). Входные данные для обучения

сети состояли из 11 значений, одно из которых содержание ПАГ, мас. ч., а остальные – значения времени испытаний, сут. Сеть восстанавливала десять значений степени набухания полимера для каждого отрезка времени.

Таблица 5.8 - Ошибки моделирования свойств полимеров класса 4

Относительные ошибки, %			
Двухслойная сеть		Трехслойная сеть	
Максимальная	Средняя	Максимальная	Средняя
32,69	4,79	28,26	5,08

Таблица 5.9 - Обучающая выборка для моделирования свойств полимеров класса 5, содержащих 60, 70 и 80 мас. ч. ПАГ, вулканизованных за 30 мин

Содержание ПАГ, мас. ч.	Входные данные												Выходные данные									
	Время испытания, сутки												Степень набухания α , %									
80	0	1	2	3	5	7	10	14	21	28	0	202	257	285	331	364	410	475	498	468		
80	0	1	2	3	5	7	10	14	21	28	0	220	278	328	362	396	427	460	521	492		
70	0	1	2	3	5	7	10	14	21	28	0	168	217	256	295	325	373	411	445	447		
70	0	1	2	3	5	7	10	14	21	28	0	196	261	295	334	365	407	459	473	455		
60	0	1	2	3	5	7	10	14	21	28	0	141	201	247	288	339	387	407	400	370		
60	0	1	2	3	5	7	10	14	21	28	0	165	220	267	311	362	404	413	408	384		

Поскольку объекты, вошедшие в класс 5 обладали большим разбросом свойств, двухслойная нейронная сеть не смогла с достаточной точностью описать их свойства. Средняя относительная ошибка составила 6,22% (табл. 5.10). Увеличение количества слоев до трех позволило уменьшить значение средней относительной ошибки до 3,98%.

Таблица 5.10 - Ошибки моделирования свойств полимеров класса 5

Относительные ошибки, %			
Двухслойная сеть		Трехслойная сеть	
Максимальная	Средняя	Максимальная	Средняя
49,5	6,22	21,12	3,98

Из анализа полученных данных следует, что для моделирования степени набухания полимеров целесообразно использовать не многослойную архитектуру нейронной сети, а выполнять предварительную классификацию свойств объектов, а затем моделировать свойства для каждого класса отдельно.

Для классификации объектов целесообразно использовать самоорганизующуюся сеть Кохонена, позволяющую разделить выборку на классы, содержащие наиболее близкие друг к другу объекты по указанным параметрам.

В рамках каждого простого класса для моделирования свойств полимеров достаточно двуслойной нейронной сети для простых классов и трехслойной сети для укрупненного класса.

Средняя относительная ошибка моделирования степени набухания полимеров при двухступенчатом подходе, где на первом этапе выполняется классификация объектов, а на втором моделирование свойств полимеров каждого класса, не превышает 5%.

Разработанная модель позволяет оценить влияние изменения состава и режима изготовления ВЭМ, что в свою очередь позволяет регулировать эксплуатационные свойства разрабатываемых полимерных материалов.

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

Заключение

Изучены физико-химические особенности набухания ВЭМ в присутствии водопоглощающих компонентов разной природы: полиакриламида, бентонитов с различным содержанием монтмориллонита.

Предложены и обоснованы способы модификации ВЭМ на основе бентонитов путём его активации катионоактивными соединениями. 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 шприуцемости на 2 бала 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. Разработанная модель позволяет оценить влияние изменения состава и режима изготовления ВЭМ, что в свою очередь

позволяет регулировать эксплуатационные свойства разрабатываемых полимерных материалов.

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 литература

1. Малбиев С.А. Полимеры в строительстве: Учеб. пособие для вузов / С.А. Малбиев, В.К. Горшков, П.Б. Разговоров. - М.: Высш. шк., 2008.- 456 с.
2. Попченко С.Н. Гидроизоляция сооружений и зданий. – Л: Стройиздат, 1981. – 304 с.
3. Шилин А.А., Зайцев М.В., Золотарев И.А., Ляпидевская О.Б. Гидроизоляция подземных и заглубленных сооружений при строительстве и ремонте. Учеб. пособие. – Тверь, изд-во «Русская торговая марка», 2003. – 396 с.
4. Козлов В.В. Гидроизоляция в современном строительстве : учебное пособие для вузов / В.В. Козлов, А.Н. Чумаченко. – Москва : АСВ, 2003 – 118 с.
5. Xiang Y., Peng Zh., Chen D. A new polymer/clay nano-composite hydrogel with improved response rate and tensile mechanical properties// European Polymer Journal.- 2006.- V. 42. - № 9.- P. 2125-2132.
6. ПСМ-СЕТСО РУС / Производство и поставка гидроизоляционных материалов [Электронный ресурс]. URL: <https://psm-cetco.ru/redstop-rus/> (дата обращения: 15.09.2019)
7. Черников, А. И. Разработка рецептуры водонабухающего герметика / А. И. Черников, Ю. Ф. Шутилин, Т. И. Игуменова // Каучук и резина. – 2009. – № 4. – С. 32-34.
8. Галиханов, М. Ф. Разработка и изучение свойств гидросорбционного материала на основе смесового термопластичного вулканизата / М. Ф. Галиханов, Д. М. Ахмедзянова, Н. Р. Никитин // Каучук и резина. – 2016. – № 6. – С. 6-11.
9. Лабутин А.Л. Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе синтетических каучуков. – Л: Химия, 1982. – 214с.
10. Сырье и рецептуростроение в производстве эластомеров [Текст]: учеб. пособие / И. А. Осошник, Ю. Ф. Шутилин, О. В. Карманова, Д. Н. Серегин; Воронеж. гос. технол. акад. – Воронеж : ВГТА, 2011. - 332 с.

11. ГК Гидро-Гарант [Электронный ресурс]. URL: <http://www.гидроконтур.рф/probka/48-dlja-germetizacii-montazhnih-otverstiy.html> (дата обращения: 22.09.2017)
12. CETCO [Электронный ресурс]. URL: <https://www.cetco.co.uk/Left-Side-Navigation/Building-Materials-Group/Products/Waterstop-RX> (дата обращения: 20.08.2020)
13. TRADEC PC Bentostrip [Электронный ресурс]. URL: <https://tradecc.com/products/waterproofing/bentostrip/> (дата обращения: 20.08.2020)
14. Penetron. PENEBAR SW-45 [Электронный ресурс]. URL: <https://www.penetron.com/products/PENEBAR-SW-45-RAPID> (дата обращения: 20.08.2020)
15. SIKA USA [Электронный ресурс]. URL: <https://usa.sika.com/en/construction/concrete/concrete-accessories/waterstop-systems/hydrophilic-swelling-waterstop.html> (дата обращения: 20.08.2020)
16. CORMIX / Joint Waterproofing [Электронный ресурс]. URL: <https://www.cormix.com/product-solution/waterproofing-protection/swelling-waterstops/> (дата обращения: 20.08.2020)
17. SCP concrete sealing technology ltd [Электронный ресурс]. URL: <https://www.scpwaterproofing.com/waterstops.html> (дата обращения: 20.08.2020)
18. Zaoqiang Dacheng Rubber Co., Ltd. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.waterstop.org/product/index.html> (дата обращения: 20.08.2020)
19. Waterstop System / Kryton [Электронный ресурс]. URL: <https://www.archdaily.com/catalog/us/products/26139/waterstop-system-kryton> (дата обращения: 20.08.2020)
20. Earth shield / Waterstop and accessories [Электронный ресурс]. URL: <https://www.jp-specialties.com/waterstop-products/> (дата обращения: 20.08.2020)
21. JINGTONG Waterstop and Waterproof [Электронный ресурс]. URL: <https://www.jointwaterstop.com/product/index.html> (дата обращения: 20.08.2020)

22. Hebei Yizhuo New Material Technology Co., Ltd. [Электронный ресурс]. URL: <https://hebeiyizhuo.en.made-in-china.com> (дата обращения: 20.08.2020)

23. SUHOFF [Электронный ресурс]. URL: <https://suhoff-spb.ru/products/bentonitovye-rasshiryayushhiesya-shnury/> (дата обращения: 15.09.2019)

24. Геосистема [Электронный ресурс]. URL: <https://geosistema.ru/barier> (дата обращения: 20.08.2020)

25. Сибстройэкология / Производство геосинтетических материалов [Электронный ресурс]. URL: <https://ssek.ru/products/gidroprokladka-bentolock/gidroprokladka-bentolock/> (дата обращения: 20.08.2020)

26. Гидро-Гарант [Электронный ресурс]. URL: <http://www.gydrofest.ru> (дата обращения: 20.08.2020)

27. ПСМ ГРУПП [Электронный ресурс]. URL: http://bentomat.ru/katalog/redstop_waterstop/ (дата обращения: 20.08.2020)

28. Бентизол ГРУПП [Электронный ресурс]. URL: <https://bentizol.ru/products/bentonitovyj-shnur/> (дата обращения: 20.08.2020)

29. Первая геосинтетическая компания [Электронный ресурс]. URL: <https://geosintetic.ru/collection/shnury-bentonitovye> (дата обращения: 20.08.2020)

30. Геотехполимер [Электронный ресурс]. URL: <https://geotexpolimer.ru/produkcija/bentonitovyj-shnur-proftex> (дата обращения: 20.08.2020)

31. Патент РФ 2523499. Способ создания противofильтрационного покрытия с бентоматами на просадочных грунтах/ Ищенко А. В., Косиченко Ю.М., Складенко Е. О., Баев О. А.; заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВПО «НГМА»; заявл. 05.07.2012; опубл. 27.07.2014 Бюл. № 20.

32. Патент РФ 2218384С2. Уплотнительная паста для предупреждения и устранения утечек по трубопроводной арматуре /Г.С. Грунтенко А. И. Демченко, Л. В. Соболевская Д. В. Назарова, С. И. Коваленко, Г. Ю. Мельников, Е. В. Трофимов, А. Н. Поливанов.; заявитель и патентообладатель: Производственный

центр Научно-производственное управление "Орггазнефтесервис"; заявл. 07.05.2011; опубл. 12.10.2003

33. Патент № 2597907. Способ получения тампонажного состава для гидроизоляции сооружения в породах водорастворимых солей / Байбурдов Т. А., Борзаковский Б. А., Генкин М. В. заявитель и патентообладатель ОАО «Галургия»), ООО «АКРИПОЛ»; заявл. 29.09.2015; опубл. 20.09.2016 Бюл. № 26.

34. Патент РФ 2211304. Тампонажный раствор / Коварский С.В.; заявитель и патентообладатель ООО «ГиРС»; заявл. 28.11.2001; опубл. 27.08.2003 Бюл. № 24.

35. Пат. 2488685 РФ: МПК Е 21 В 33/12. Заколонный самоуплотняющийся манжетный пакер / Т. М. Габбасов, Р. И. Катеев ; заявитель и патентообладатель : Открытое акционерное общество "Татнефть" имени В.Д. Шашина; № 2012104727/03 заявл. 09.02.2012 : опубл. 27.07.2013. Бюл. №21 – 3 с.

36. Пат. 2495225 РФ: МПК Е21В 33/12. Способ и устройство для регулирования набухания эластомеров для применения на забое скважины / Н. Й. Вайдия ; заявитель и патентообладатель Шлюмбергер текнолоджи Б. В.; № 2010107097/03 заявл. 17.04.2008. : опубл. 10.10.2013. Бюл. №28 – 16 с

37. Пат. 2003041065 Япония, МПК : С 09 К 8/512, У 10 S 507/935. Waterabsorbing material for water-swelling rubber, method for producing the water-absorbing material, and water-swelling rubber / Yoshiki Hasegawa , Shigeki Ideguchi, Hisakazu Tanaka, Shuichi Karashima ; заявитель и патентообладатель Dainippon Ink & Chem Inc. - № 20010573957 ; заявл. 28.11.2001 ; опубл. 21.01.2003

38. Пат. 3353601 США, МПК : С 09 К 8/805. Composition and use therefor for water shut-off / Francis E Dollarhide, Eugene D Mullen ; заявитель и патентообладатель Dow Chemical Co. - № 19650475000 ; заявл. 14.02.1965 ; опубл. 21.11.1967.

39. Пат. 0200789А4 Европейское патентное ведомство, МПК : А 47 С 27/20. Cushion material and products using thereof / Yoshihiko Kitagawa, Masashi Aoshima ; заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Co Ltd (JP). - № 19850678673 ; заявл. 17.12.1983 ; опубл. 20.11.1985

40. Махмутов, И. Х. Результаты промысловых испытаний разбурываемых пакеров в скважинах малого диаметра / И. Х. Махмутов, О. В. Салимов, Р. Г. Габдуллин // Журнал Нефтепромысловое дело. – 2010. – № 8. – С. 30–33.

41. Казымов Ш.П., Абдуллаева Э.С., Раджабов Н.М. Обзор конструкций набухающих пакеров и возможности их применения на месторождениях Азербайджана // Научные труды. 2015. №3. С. 43

42. Разработка водонабухающих эластомеров для пакерного оборудования / М. А. Ваниев, Н. В. Сычев, С. С. Лопатина, Н. В. Солдатова, В. Ю. Шиянов, Е. В. Брюзгин // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2016. - № 12 (191). - С. 74-80

43. Высокотемпературные водонабухающие пакерные резины = Water swelling packer Rubbers for high Temperature Application / С. С. Лопатина, М. А. Ваниев, А. А. Черемисин, Г. В. Коробейников // Каучук и резина – 2021: традиции и новации = Rubber` 2021: Traditions and Innovations : материалы X всерос. конф. с междунар. участием (г. Москва, ЦВК «Экспоцентр», 27-28 апреля 2021 г.) / Минпромторг России, Ассоциация «Эластомеры», НИИ эластомерных материалов и изделий [и др.]. - Москва, 2021. - С. 74-75 (рус.) ; С. 147 (англ.)

44. Sadana A.K., Badke G., Cook C. et al. Water swell packers with high salinity tolerance and increased performance envelope // Society of Petroleum Engineers. Middle East Oil & Gas Show and Conference, Manama, Kingdom of Bahrain. Paper Number: SPE-183834-MS – 2017. <https://doi.org/10.2118/183834>

45. Kraus G. Swelling of filler-reinforced vulcanizates // Journal of Applied Polymer Science. – 1963. - № 7. – P. 861

46. Совершенствование технических средств для разобщения пластов и изоляции межпластовых перетоков / В. В. Торопынин, В. И. Ванифатьев, А. В. Власов [и др.] // Бурение и нефть. – 2009. – № 12. – С. 49-51.

47. Ахмедзянова, Д.М. Исследование гидросорбционного материала на основе термопластичной резиновой смеси / Д.М. Ахмедзянова, М.Ф. Галиханов, Н. Р. Никитин // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 8. – С. 76–80

48. 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.
49. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. - М. : Химия. 1980. – 304 с.
50. Van-der Wal A., Verheul A.J., Gaymans R.J. Polypropylenrubber blends // Polymer. 1999.Vol.40. P.6057- 6065.
51. Аскадский А.А. Один из возможных критериев совместимости. // Высокомолекул. соед. 1999. Т.41А. №12. С.2185-2189.
52. Polyolefin blends. / L. Nwabunba, T. Kyu- Hoboken, NewJersey. USA: John Wiley&Sons Inc. 2007. 667 p.
53. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем / под ред. Ю.С. Липатова. Киев: Наукова Думка. 1986. т.2. 376с.
54. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Издание 4-е, переработанное и дополненное.- М.: Научный мир. 2007. – 576 с.
55. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия. 1990. 238с.
56. Беспалов, Ю.А. Многокомпонентные системы на основе полимеров / Ю.А. Беспалов, Н.Г. Коноваленко. – М.: Химия, 1987. – 264 с.
57. Моделирование свойств эластомеров на основе искусственных нейронных сетей / Е. А. Балашова, О. В. Карманова, С. Г. Тихомиров, А. Ю. Фатнева // Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов : Сборник научных трудов XXVIII Международного симпозиума, Москва, 15–19 октября 2018 года. – Москва: Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственный коммерческий центр ВЕСКОМ, 2018. – С. 88-94.
58. Карманова, О. В. Оптимизация процесса получения полимерных композиций / О. В. Карманова, С. Г. Тихомиров, А. М. Скачков // Технология органических веществ : Материалы 83-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 04–15 февраля 2019 года. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2019. – С. 146.

59. A.K. Pogodaev, S.G. Tikhomirov, A A. Khvostov, O.V. Karmanova, S.L. Podvalny, Enhancing the composition of the polymer compound on the basis of the «Composition-property» model, *J. Chem. Technol. Metall.*, 52, 4, 2017, 751-756
60. Технология резиновых изделий: учебное пособие / сост.: Т. Б. Минигалиев, В. П. Дорожкин. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009.– 236с.
61. Резниченко С.В. Каучуки и ингредиенты: большой справочник резинщика / С.В. Резниченко, Ю.Д. Морозова. ч. 1. - М.: ООО Издательский центр «Техинформ» МАИ, 2012. - 744 с.
62. Sun, X. Study on foaming water-swellaible EPDM rubber / X. Sun // *J Appl Pol Sci.* - 2002. - № 86. - P. 3712–3717
63. Hron P., Vymazalova Z., Lopour P. Water-swellaible rubbers containing powdery poly(acrylamide) hydrogel // *Angew Makromol Chem.* 1997. V.245. P. 203.
64. Патент 2277108. Резиновая смесь для получения гидроизоляционных материалов (варианты) / Алифанов Е.В., Марков В.В, Корнев А.Е. / заявитель и патентообладатель ООО «Поликров»; заявл. 24.12.2004; опубл. 27.05.2006 Бюл. №15
65. Пат. 2004 108 912. Герметизирующая композиция / Савченкова Г. А., Артамонова Т. А. / заявитель и патентообладатель Савченкова Г. А., Артамонова Т. А.; заявл. 29.03.2004; опубл. 20.09.2005
66. Пат. JPS6162539 Япония: МПК С 08С 19/00. Production of rubber article swelling with water / Masashi AoshimaTakahiko Kitagawa ; заявитель и патентообладатель : Sumitomo Chem Co Ltd. - № JP59186184А ; заявл. 31.03.1986; опубл. 15.10.1992. – 19 с.
67. Ефимов, К. В. Исследование свойств водонабухающей резины на основе комбинаций каучуков / К. В. Ефимов // *Научному прогрессу – творчество молодых.* – 2019. – № 3. – С. 36-38.
68. Хакимуллин Ю.Н., Вагизова Р.Р. , Степанов П.А. Возможности использования радиационного регенерата бутилкаучука в строительстве // *Клеи, герметики и технологии.* 2007. № 10. С. 21-24.

69. Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Андреев А.М., Шалдыбина М.Е. Использование радиационного регенерата изношенных диафрагм из бутилкаучука для получения гидроизоляционного кровельного материала на основе этиленпропиленового эластомера и полиэтилена // Вестник Казан. технол. ун-та. 2010. № 9. С. 341-344.

70. Оценка влияния ионизирующих излучений на вязкоупругие свойства вулканизаторов бутилкаучука/ С.Л. Подвальный, С.Г. Тихомиров, О.В. Карманова, А.А. Хвостов, А.В. Карманов // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2019. Т. 83. № 9. С. 1232-1234.

71. Obtaining and using of reclaimed butyl rubber with the use of ionizing radiation / O.V. Karmanova, S.G. Tikhomirov, S.N. Kayushnikov, etc. // Radiation Physics and Chemistry. 2019. V. 159. Pp. 154-158.

72. Оптимизация свойств радиационного регенерата, применяемого в эластомерных кровельных материалах/ Ю. Ф. Шутилин, С. Г. Тихомиров, Э. Е. Семенова, А. В. Карманов, Л. А. Власова // Вестник ВГУИТ. - 2017. Т. 3, - № 4. - С. 185-190

73. Мохнаткина, Е. Г. Перспективы применения технологических добавок / Е. Г. Мохнаткина, Ц. Б. Портной, В. А. Овсиенко, Л. Г. Донских, А. А. Нелюбин // Каучук и резина. – 2004. - №2. - С. 40-42.

74. Литвинова, Т. В. Синтетические жирные кислоты фракции С21-С25 – новый активатор вулканизации резиновых смесей / Т. В. Литвинова, А. Р. Шевченко, Л. А. Мазырина, А. Н. Шапкина // Каучук и резина. – 1989. - №6. - С. 30-33.

75. Ельшевская, Е. А. Диспактолы – новые отечественные технологические добавки полифункционального действия [Текст] / Е. А. Ельшевская, Т. И. Писаренко, и др. // Каучук и резина. – 1993. - N5. - С. 48-51.

76. Карманова О.В. Технологические активные добавки на основе сопутствующих продуктов производства растительного масла // Каучук и резина, 2009 №5, с. 18-21.

77. Разработка и применение водонабухающих резин для пакеров нефтедобывающей промышленности / Р. К. Сабиров, Р. Р. Галимов, А. К. Азизова [и др.] // Каучук и резина. – 2018. – Т. 77. – № 2. – С. 106-107.

78. Лопатина С.С., Ваниев М.А., Сычев Н.В., Демидов Д.В., Нилидин Д.А., Брюзгин Е. В. Разработка водонефтенабухающих резин, предназначенных для заколонных пакеров // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2017. № 11 (206). С. 91-96.

79. Исследование влияния эффективных вулканизирующих систем на свойства резин на основе бутадиен-нитрильного каучука / Д. С. Востриков, Е. С. Бочкарев, П. В. Димитров, М. А. Ваниев // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2019. – № 12(235). – С. 126-131.

80. Семенова, С. Н. Влияние вулканизирующей системы на температурные свойства резины на основе этиленпропиленового каучука / С. Н. Семенова, Р. Р. Сулейманов, А. М. Чайкун // Каучук и резина. – 2020. – Т. 79. – № 5. – С. 260-264.

81. Галимова, Е.М. Применение и переработка СК. Серная вулканизация каучуков: учебное пособие к курсу лекций / Е.М. Галимова. - Нижнекамск : Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2012. - 80 с.

82. Synthesis and characterization of water swellable natural rubber vulcanizates / С. Nakason, Y. Nakaramontri, A. Kaesaman at al. // European polymer journal. 2013. N49. P. 1098.

83. Повышение качества уплотнительных элементов пакерно- якорного оборудования / С. И. Сандалов, М. С. Резников, Н. Ф. Ушмарин, Н. И. Кольцов // Каучук и резина. – 2015. – № 3. – С. 22-27.

84. Разработка нефтенабухающих эластомеров для уплотнительных элементов пакерного оборудования / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, Т. В. Крекалева [и др.] // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2019. – № 5(228). – С. 63-66.

85. Состояние и тенденции развития производства и применения водо- и нефтенабухающих эластомеров для пакерного оборудования / И. А. Новаков, М. А.

Ваниев, С. С. Лопатина [и др.] // Каучук и резина. – 2019. – Т. 78. – № 4. – С. 228-239.

86. Григорян С.С., Гулакян К.А., Шахназаров А.А. Способ получения полимер-минерального композита. А.С. СССР №1707052 А1. Бюл. №3. 23. 01.92.

87. Патент РФ 2368638. Полимерная герметизирующая композиция для гидроизоляции / Шутилин Ю.Ф., Игуменова Т. И., Черников А. И., Шутилин Д. Ю., Музылёв Н. А., Шутилина Е. Ю., Шутилина А. Я.; заявитель и патентообладатель ФФПК «Мелакс», Производственный центр Научно-производственное управление «Орггазнефтесервис»; заявл. 20.07.2003; опубл. 10.12.2003 Бюл. № 34.

88. Пугачева И. Н., Никулин С. С., Провоторова М. А., Шульгина Ю. Е. Получение эластомерных композиций на основе бутадиен-стирольного каучука, содержащего добавки многофункционального действия // Фундаментальные исследования, № 8, 2014, С. 327-330.

89. Петров Н.А., Кореняко А.В., Давыдова И.Н., Комлева С.Ф. Исследование водонабухающего полимера с целью расширения области применения реагента // Нефтегазовое дело, Уфа: УГНТУ, №1, 2007, С. 49-66

90. Патент РФ 2580564. Водонабухающий пакер / Тахаутдинов Ш. Ф., Хисамов Р. С., Исмагилов Ф. З. и др; заявитель и патентообладатель ОАО "Татнефть" им. В.Д. Шашина, АО "Камско-Волжское акционерное общество резинотехники "КВАРТ"; заявл. 23.06.2015; опубл. 10.04.2016 Бюл. №10

91. Бетехтин А.Г. Курс минералогии - М: Государственное издательство геологической литературы, 1951 – 543с.

92. Reid-Soukup D. A., Ulery A. L. Smectites. In: Dixon J. B., Schulze D. G. (Ed.) Soil Mineralogy with Enviromental Application. Madison, Wiconsin, USA, 2002, p. 467—499.

93. Злочевская Р. И., Королев В. А. Электроповерхностные явления в глинистых породах. – М.: Изд-во МГУ, 1988. –177 с

94. Соколов В.Н. Микромир глинистых пород // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 3. С. 56-64.

95. Zhou, Z., Cameron, S., Kadatz, B., and Gunter, W.D. (1997): Clay swelling diagrams: their application in formation damage control, SPE 31123, SPE Journal, Vol. 2, 1997, pp. 99–106

96. Панасюгин, А.С. Тенденции использования бентонитовых глин / А.С. Панасюгин, Л.П. Долгий, И.Л. Кулинич, А.А. Герасикова, А.В. Микишко, Н.П. Машерова, А.Р. Цыганов // Литье и металлургия. 2020. № 4. С. 78–89.

97. Комаров, В. С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии / В.С. Комаров. Минск: Наука и техника, - 1970. - 317 с.

98. Розенгарт, М. И. Слоистые силикаты как катализаторы/ М.И. Розенгарт, Г.М. Вьюнова, Г. В. Исагулянц // Успехи химии. 1988. № 57. Вып. 2. С. 204–227.

99. Белоусов, П. Е. Бентонитовые глины России и стран ближнего зарубежья / П. Е. Белоусов, В. В. Крупская // Георесурсы. – 2019. – Т. 21. – № 3. – С. 79-90

100. Гидроизоляционные материалы на основе бентонитовых глин новых месторождений Узбекистана / З. Р. Кадырова, Б. Т. Сабиров, Х. Л. Усманов, Ф. З. Хусанходжаев // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2015. – № 3(194). – С. 16-19.

101. Комплексное исследование бентонитовых глин перспективных месторождений Узбекистана // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. Сабиров Б.Т. [и др.]. 2020. № 8(77). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/10621> (дата обращения: 15.12.2020).

102. Горюшкин, В. В. Технологические свойства бентонитов палеоцена Воронежской антеклизы и возможности их изменения / В. В. Горюшкин // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. – 2005. – № 1. – С. 166-177.

103. Кукуй Д.М. Теория и технология литейного производства формовочные материалы и смеси Искусственная сушка горных пород: Учебн. пособие / Д.М. Кукуй, Н.В. Андрианов. – Мн.: БНТУ, 2005. – 361 с.

104. Патент 2196117. Способ получения активированного бентонита / Бех Н.И., Волкомич А.А., Гендлин Я.М., Кузьмин Н.Н., Ибрагимов В.С., Фокин В.В.,

Фабер В.В., Абрамов В.И., Гарипов Х.З.; заявитель и патентообладатель ЗАО "Литаформ"; заявл. 06.08.2001; публ. 10.01.2003

105. Патент US 3,240,616 Method of activating bentonite clays / Harasowski J., Paszek H.; Filled Aug. 27, 1962, Ser. No. 219,733 4. Claims. (С. 106-72)

106. Патент РФ 2044587. Способ активации глинистых материалов / Анискович И.И., Жуков В.В., Кваша Ф.С.; заявитель и патентообладатель Кваша Ф.С.; заявл. 28.09.1992; публ. 27.09.1995

107. Патент РФ 2354676. Способ приготовления бентонитовых глинопорошков / Хуснутдинов В. Д., Салихов Н. И., Яковенко А. И., Петрова Л. И.; заявитель и патентообладатель: ООО «Производственно-Торговая Фирма ОАО АЗГП»; заявл. 27.10.2005; опубл. 20.04.2007 Бюл. № 11.

108. Патент РФ 229743. Способ получения активированного бентонита / Наседкин В. В. Сенник М. Г.; заявитель и патентообладатель: ЗАОГруппа компаний «Бентопром»; заявл. 10.11.2006; опубл. 20.05.2008 Бюл. № 14.

109. Патент РФ 2595125. Способ получения активированного порошкообразного бентонита / Межидов В. Х., Висханов С. С., Даудова А. Л., Эльдерханов А.С.; заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВПО "Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М.Д. Миллионщикова"; заявл. 07.08.2015; публ. 20.08.2016 Бюл. № 23

110. Патент РФ 2256685. Способ получения глинопорошка для буровых растворов / Рябоконт С.А., Пальчикова Л.С., Голубков Н.Ф., Сенник О.Н., Петрова Н.Н.; заявитель и патентообладатель: ОАО "Научно-производственное объединение "Бурение"; заявл. 14.10.2003; публ. 20.07.2005 Бюл. №20

111. Крымова, В. В. Исследование процессов адсорбции ионов Fe 3+ на бентонитах / В. В. Крымова, Э. А. Щербин // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия: Биология, химия. – 2012. – Т. 25 (64). – № 4. – С. 248-254.

112. Разработка рецептур строительных герметизирующих композиций / А. И. Черников, Ю. Ф. Шутилин, Т. И. Игуменова, М. П. Завьялов // Научный вестник

Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. – 2009. – № 4(16). – С. 96-102.

113. Development of formulations of building hermetic compounds / A. I. Chernikov, Yu. F. Shutilin, T. I. Igumenova, M. P. Zavyalov // Scientific Herald of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering. Construction and Architecture. – 2010. – No 4(8). – P. 47-55.

114. Исследование влагопоглощения резин с алюмосиликатным наполнителем / А. И. Черников, Ю. Ф. Шутилин, Т. И. Игуменова, А. В. Гусев // Химическая промышленность сегодня. – 2010. – № 4. – С. 54-56.

115. Куренков В.Ф., Бударина Л.А., Заикин А.Е. Практикум по химии и физике высокомолекулярных соединений. М.: Колос. 2008. 395 с.

116. Байбурдов Т.А., Шиповская А.Б. Синтез, химические и физико-химические свойства полимеров акриламида // Учебное пособие для бакалавров Института химии СГУ. Саратов: ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского», 2014. — 66 с.

117. Свободное набухание частиц глинополимерных композитов / Ю. Г. Федоренко, А. Н. Розко, Б. П. Злобенко, Г. П. Павлишин // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища. – 2011. – № 19. – С. 87-94.

118. Bentonite Swell Index. ASTM D 5890, USP NF XVII, GRI GCL

119. Xie M, Wang W, De Jonge J, Kolditz O. A new mechanistic approach to simulating swelling processes in bentonite materials ROCKFLOW. Center of Applied Geosciences. University of Tübingen, Germany. – 2003. – 10 p.

120. Евсикова О.В., Стародубуев С.Г., Хохлов А.Р. Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. — Т. 44. - №5. – 2002. - С. 802-808

121. Получение и свойства композиционных материалов на основе гидрогеля полиакриламида и природных минералов для очистки внутренней полости трубопровода / С. Е. Кудайбергенов, А. А. Жумалы, Е. В. Благих [и др.] // Наука и

технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2016. – № 1(21). – С. 44-49.

122. Zhang Y.X., Wu F.P., Li M.Zh., Wang E.J. pH switching “on-off” semi-IPN hydrogel based on crosslinked poly(acrylamide-co-acrylic acid) and linear polyallylamine. *Polymer*, 46, 7695-7700 (2005).

123. Доля Н., Мусабаева Б.Х., Яшкарова М.Г., Бимендина Л.А., Кудайбергенов С.Е. Получение и свойства полувзаимопроникающих сеток на основе акриламидных гелей и линейных полиэлектролитов// Вестник НАН РК. – 2007. - № 2. - С. 20-24

124. Xiang Y., Peng Zh., Chen D. A new polymer/clay nano-composite hydrogel with improved response rate and tensile mechanical properties// *European Polymer Journal*. - 2006.- V. 42. - № 9.- P. 2125-2132

125. Мусабаева, Б. Х. Композиционные гидрогелевые материалы на основе сшитого полиакриламида и природных минералов / Б. Х. Мусабаева, Л. К. Оразжанова // Научный Альманах ассоциации France-Kazakhstan. – 2015. – № 1. – С. 9-16.

126. Ельяшевич, Г. К. Процессы набухания/сжатия гидрогелей полиакрилата натрия в средах с различными значениями pH / Г. К. Ельяшевич, Н. Г. Бельникевич, С. А. Веснеболоцкая // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* – 2009. – Т. 51. – № 5. – С. 809-812.

127. Свойства воды в гелях гидрофильных полимеров / Н. Б. Ферапонтов, С. Н. Вдовина, А. Н. Гагарин [и др.] // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2011. – Т. 13. – № 2. – С. 208-214.

128. Большаков, А. И. Спонтанная полимеризация акриламида в смеси с глицерином / А. И. Большаков, Д. П. Кирюхин // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* – 2007. – Т. 49. – № 9. – С. 1621-1627.

129. Апраткина, С.Г. Применение новых технологий в условиях высокой обводненности / С.Г. Апраткина, М.Ф. Гараева // *Сборник тезисов 67-ой международной молодежной научной конференции Нефть и газ.* – 2013. Том 2. – С.

130. Слинько М.Г. История развития математического моделирования каталитических процессов и реакторов // ТОХТ. – 2007. – Т.41. – №1. – С. 16–34.

131. Бормотов А. Н., Прошин И. А. Исследование реологических свойств композиционных материалов методами системного анализа // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2009. – Т. 15. – №. 4. – С. 916-925.

132. Отрубянников А. Н., Подмастерьев К. В., Марков В. В. Математическое моделирование процесса управления качеством резинотехнических изделий // Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. – 2014. – №. 5. – С. 126-133.

133. Васильева В. Д. и др. Компьютерное материаловедение химических соединений для прогнозирования их свойств // Ползуновский альманах. – 2007. – №. 1-2. – С. 34-37.

134. Гамлицкий Ю. А., Мудрук В. И. Комплексный метод компьютерного моделирования структуры и свойств резины на молекулярном уровне // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии. – 2016. – с. 122-125.

135. Минигалиев Т. Б. и др. Моделирование процесса пиролиза резин на основе нейросетей // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №. 11.

136. Шуваева А. В. и др. Реометрические исследования процессов вулканизации и порообразования вспененных эластомерных материалов // Каучук и резина. – 2017. – №. 3. – С. 166-171.

137. Битюков, В. К. Математические модели акустического измерения степени кристалличности каучуков Текст. / В.К. Битюков, А.А. Хвостов, С.А. Титов, П.А. Сотников, М.А. Зайчиков // Каучук и Резина. 2006. - №5. - С. 26-30.

138. Косарев А.В., Стебенькова Н.А., Стебеньков А.М. Математическая модель соотношения "структура - деформационные свойства" для сетчатых полимеров // Пластические массы. 2016. № 5-6. С. 35-37.

139. Аксомитный А.А., Стородубцева Т.Н. Имитационное моделирование механических свойств древесного полимер-песчаного композита. // Актуальные

направления научных исследований XXI века: теория и практика. 2017. Т. 5. № 7-2 (33-2). С. 202-206.

140. Галдина В.Д., Черногородова М.С. Моделирование составов и свойств полимерно-битумных вяжущих методом планирования эксперимента. // Вестник Сибирской государственной автомобильно-дорожной академии. 2015. № 5 (45). С. 62-66.

141. Influence of the environment on swelling of hydrophilic polymers /Nikolai B. Ferapontov , Mikhail G. Tokmachev , Aleksander N. Gagarin et al. // Reactive and Functional Polymers 2013; Т 73: 1137-1143

142. Байдаков, Д. И. Соотношение между предельным набуханием образца эластомера и его поверхностного слоя / Д. И. Байдаков, А. Ф. Бенда // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2013. – № 3. – С. 183-188.

143. ASTM D 1646-07. Стандартная методика испытания каучуков – Оценка вязкости, релаксации внутренних напряжений и характеристик вулканизации (вискозиметр Муни).

144. ASTM D 2230-96. Стандартный метод испытания резин – Оценка экструдиремости резиновых смесей.

145. ГОСТ 12535-84. Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре [Текст]. – Взамен ГОСТ 12535-78; Введ. 1986.01.01. – Москва: Изд-во стандартов, 2018. – 16 с.

146. ГОСТ 270-75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении [Текст]. – Взамен ГОСТ 270-64; Введ. 1978.01.01. – Москва: Изд-во стандартов, 2018. – 11 с.

147. ГОСТ 9.030-74. - Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред.

148. ГОСТ Р 51309-99. - Вода питьевая. Определение содержания элементов. Метод атомно-эмиссионного анализа с индукционной плазмой.

149. ГОСТ 31868-2012. - Вода. Методы определения цветности

150. ГОСТ 31859-2012. - Вода. Метод определения химического потребления кислорода

151. Кривилёв А. В. Основы компьютерной математики с использованием системы MATLAB. – М.: Лекс-Книга, 2005, - 497 с.

152. Лазарев Ю. Ф. Моделирование процессов в системе MATLAB. СПб.: Питер, 2005, - 512 с.

153. Рудой Г. И. Выбор функции активации при прогнозировании нейронными сетями // Машинное обучение и анализ данных. – 2011. – Т. 1. – №. 1. – С. 16-39

154. Гудфеллоу, Я. Глубокое обучение / Ян Гудфеллоу, Б. Йошуа, ФА. Курвиль, - Litres, 2018, – 654 с.

155. Эластомерные невулканизированные гидроизоляционные материалы строительного назначения / О.В. Карманова, **А.С. Москалев**, Ю.Ф. Шутилин, Л.А. Власова // Вестник ВГУИТ. - 2016. - № 4. - С. 228-232.

156. Карманова О.В., **Москалев А.С.** Гидроразбухающие эластомерные материалы строительного назначения // Проблемы и инновационные решения в химической технологии: материалы междунар. науч.-практ. конф. Воронеж: ВГУИТ, 2016. - С. 26-27.

157. Карманова О.В., Шутилин Ю.Ф., **Москалев А.С.** Водонабухающие эластомерные материалы строительного назначения // Технология органических веществ: тезисы 81-ой науч.-технич. конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 1–12 февраля 2017 г. [Электронный ресурс]. УО «БГТУ». Минск : БГТУ, 2017. – С.110

158. **Москалев А.С.**, Карманова О.В. Исследование свойств набухающих эластомерных композиций // Материалы LV отчетной науч. конф. преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2016 год. / под ред. С.Т. Антипова – Воронеж: ВГУИТ, 2017. – С.131

159. **Москалев А.С.**, Борисова И.А., Карманова О.В. Гидроизоляционные эластомерные материалы строительного назначения // 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

160. **Москалев А.С.** Гидроизоляционные эластомерные материалы строительного назначения // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017» [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2017.

161. Карманова О.В., Шутилин Ю.Ф., **Москалев А.С.** Исследование свойств водонабухающих эластомерных уплотнителей // 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.

162. Карманова О.В., **Москалев А.С.** Влияние модификации бентонита на водонабухание полимерных композиций // 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.

163. **Москалев А.С.**, Карманова О.В. Рецептурно-технологические особенности создания водонабухающих композитов // Материалы LIX отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2020 год [Текст] : В 3 ч. Ч. 1. / под ред. О.С. Корнеевой; Воронеж. гос. ун-т инж. технол. – Воронеж: ВГУИТ, 2021. С. 135

164. **Москалев А.С.** Исследование кинетики набухания гидрофильных эластомерных композиций // Материалы LVI отчетной науч. конф. преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2017 год [Текст] : В 3 ч. Ч. 1. / под ред. С.Т. Антипова; Воронеж. гос. ун-т инж. технол. – Воронеж: ВГУИТ, 2018. С.151

165. Карманова. О.В., Шутилин Ю.Ф., **Москалев А.С.** Технические решения получения водонабухающих эластомерных материалов // Технология органических

веществ : материалы 83-ой науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 4–15 февраля 2019 г. [Электронный ресурс]. УО БГТУ. – Минск : БГТУ, 2019. С. 147

166. Карманова О.В., **Москалев А.С.**, Шутилин Ю.Ф. Вулканизирующие системы для водонабухающих эластомерных композиций // 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.

167. **Москалев А.С.**, Деркачев М.С., Карманова О.В. Водонабухающие эластомерные материалы на основе синтетических каучуков и полиакриламида // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии. Доклады XXVI научно-практической конференции. Москва, 2021. С. 145-147.

168. 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.

169. 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

170. Карманова О.В., **Москалев А.С.**, Шутилин Ю.Ф. Вулканизирующие системы для водонабухающих эластомерных композиций // 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.

171. **Москалев А.С.** Влияние режима вулканизации резиновых смесей с полиакриламидом на кинетику // Материалы LVIII отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2019 год [Текст] : В 3 ч. Ч. 1. / под ред. О.С. Корнеевой; Воронеж. гос. ун-т инж. технол. – Воронеж: ВГУИТ, 2020. С.94

172. **Москалев А.С.** Эластомерные уплотнительные элементы оборудования нефтяных скважин // «Нефть и газ – 2017» Тезисы докладов 71-й междунар. молодежной науч. конф. Москва, 18-20 апреля 2017 г. Т.2, С. 399.

173. Карманова О.В., **Москалев А.С.** Исследование кинетики набухания эластомерных композитов // 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

174. **Москалев А.С.**, Деркачев М.С., Карманова О.В. Водонабухающие композиты на основе синтетических каучуков 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.

175. O.V. Karmanova, **A.S. Moskalev**, S.G. Tikhomirov, Yu. F. Shutilin, The composition and technological aspects of obtaining water-swelling elastomeric materials, *Advanced Materials& Technologies*, 1, 2019, 45-48

176. 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

177. A.K. Pogodaev, S.G. Tikhomirov, O.V. Karmanova, E.A. Balashova, S.L. Podval'ny, A. Yu. Fatneva, Modeling elastomer properties in presence of a composite vulcanization activator, *J. Chem. Technol. Metall.*, 53, 5, 2018, 807-815

178. Романов Д. Е. Нейронные сети обратного распространения ошибки // *Инженерный вестник дона.* – 2009. – Т. 9. – №. 3.- С.19-24.

179. Кабирова А.М. Методы и комплексы программ построения нейросетевых моделей регуляторов для управления динамическим объектом: дис. канд. техн. наук: 05.13.18. - КАИ, Казань, -2017. - 130 с.

180. Apurva N. Mody, Stephen R. Blatt, Diane G. Mills, Thomas P. McElwain, Ned B. Thammakhone Cognitive radio methodology, physical layer policies and machine learning. US8929936B2, stated. 31.10.2013, publ. 6.01.2015

181. M.V. Pavlyuchenkova, N.P. Prokudnikov, A way to control industrial facilities based on a recurrent neural network, International Journal of Information Technology and Energy Efficiency, 2019, 4, 2, 18-24

182. Балашова Е.А. Математическое описание кинетики набухания эластомерных гидроизоляционных материалов / Е. А. Балашова, С. Г. Тихомиров, О. В. Карманова, **А. С. Москалев** // Сборник статей VIII национальной научно-практической конференции с международным участием «Моделирование энергоинформационных процессов» - Воронеж. гос. ун-т инж. технол. – Воронеж: ВГУИТ, 2020, с. 163-167

183. 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

184. Карманова О.В., **Москалев А.С.**, Балашова Е.А. Математическое описание кинетики набухания эластомерных композиций, содержащих полиакриламид // Материалы LVII отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2018 год [Текст] : В 3 ч. Ч. 1. / под ред. О.С. Корнеевой; Воронеж. гос. ун-т инж. технол. – Воронеж: ВГУИТ, 2019. С. 120

185. 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.

186. Карманова О.В., **Москалев А.С.**, Щеглова А.С. Исследование влияния режима вулканизации на свойства набухающих эластомерных композиций // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии. XXIV научно-практическая конференция. ООО «научно-исследовательский центр «НИИШП». 2019. С. 144-146

187. 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. инжен. 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.



УТВЕРЖДАЮ

Проректор
научно-исследовательской
деятельности ФГБОУ ВО ВГУИТ
профессор О.С. Корнеева

12 2018 г.



УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО «РПИ КурскПром»
Федин В.С.

« 20 » 12 2018 г.

АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы
в производство ООО «РПИ КурскПром»

За период с июня 2018 г. по декабрь 2018 г. на предприятии ООО «РПИ КурскПром» были внедрены в производство рецептуры резиновых смесей для получения водонабухающих эластомерных композиций ВЭКБ150, разработанные в ФГБОУ ВО «ВГУИТ» ассистентом Москалевым А.С. под руководством проф. Кармановой О.В. Данные материалы применяются в качестве гидроизоляционных уплотнителей швов бетонных конструкций, а также для гидроизоляции мест прохода инженерных коммуникаций ниже уровня земли.

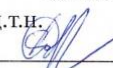
В производственных условиях из резиновой смеси ВЭКБ150 изготовлено 3000 кг гидроизоляционных уплотнителей различного сечения. Результаты испытаний полученных гидроизоляционных уплотнителей представлены ниже:


Наименование показателей	Опытный образец	Нормы контроля
Величина набухания в свободном состоянии, %	200	н/м 100
Стойкость к гидростатическому давлению, атм	10	н/м 7
Плотность, кг/м ³	1200	1200-1500
Условная прочность при растяжении, МПа	1,2	0,7
Относительное удлинение при разрыве, %	250	200

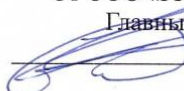
Из приведенных данных видно, что полученные гидроизоляционные уплотнители отвечают всем нормативным требованиям.

При производстве опытно-промышленной партии гидроизоляционных уплотнителей из резиновой смеси ВЭКБ150 объемом 3000 кг экономический эффект составил 24000 руб. При выпуске уплотнителей 500 т/год годовой экономический эффект составит 4 млн. руб.

Акт подписали:

От ВГУИТ
Профессор д.т.н.  Карманова О.В.

Ассистент  Москалев А.С.

От ООО «РПИ КурскПром»
Главный инженер  Дребезгов С.Н.



С о в т е х

Общество с Ограниченной Ответственностью

394000, г. Воронеж, ул. Димитрова 106а.
 тел (473) 221-81-29,
 тел/факс 221-81-35, 279-82-85
 E-mail: SOVTEH@LIST.RU
 ИНН 3666027674 КПП 366601001
 ОКОНХ 51500 ОКПО 31273447
 Р/с № 40702810013000000500
 к/с 30101810600000000681
 в Центрально-Черноземном банке СБ РФ г.
 Воронежа БИК банка 042007681



УТВЕРЖДАЮ

Директор

Тихомиров С.Г.

« 20 »

2021 г.

АКТ

о внедрении научно-исследовательской работы

Настоящий акт составлен комиссией в составе инженера-технолога Щербакова В.Н., начальника лаборатории Горского В.П. о том, что на ООО «Совтех» по результатам диссертационной работы Москалева А.С. (руководитель - проф. Карманова О.В.) освоена и внедрена рецептура водонабухающих эластомерных материалов ВЭМ-ПА-50 на основе бутадиен-стирольного каучука для уплотнительных элементов строительных конструкций.

В производственных условиях изготовлено 1,5 т уплотнителей, которые характеризовались улучшенными технологическими свойствами и удовлетворяли нормам контроля.

Заключение. Использование рецептуры ВЭМ-ПА-50 обеспечило требуемый уровень свойств изделий и данный материал может быть рекомендован для включения в технологический регламент изготовления водонабухающих герметизирующих уплотнителей. Экономический эффект от внедрения в производство рецептуры ВЭМ-ПА-50 достигается за счет снижения себестоимости изделий и составит 1,6 млн. руб. при выпуске 70т/год.

Данный акт не является основанием для выплат премии из фондов предприятия.

Инженер-технолог  В.Н. Щербаков

Начальник лаборатории  В.П. Горский