

Комплексно-модифицированные базальтопластики

Юлия А. Кадыкова	¹	kadykova06@yandex.ru
Павел А. Бредихин	¹	pabredihin91@mail.ru
Сергей В. Арзамасцев	¹	bort740@mail.ru
Светлана Г. Калганова	¹	s.kalganova2016@yandex.ru

¹ Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., ул. Политехническая, 77, г. Саратов, 410054, Россия

Реферат. Ввиду того, что создание и освоение выпуска новых полимеров практически не происходит, модификация известных материалов, создание наполненных различными веществами полимерных композитов является сегодня одним из приоритетных направлений в создании новых полимерных материалов. В данной работе изучена возможность повышения реакционной способности путем обработки коронным разрядом крупнотоннажного полимера – полиэтилена при наполнении его модифицированным базальтом. Методом полного факторного эксперимента получены уравнения регрессии, анализ которых показал преобладающее влияние силы тока коронного разряда на физико-механические характеристики полимерных композиционных материалов. Градиентным методом выбраны оптимальные соотношения компонентов композиционного материала и сила тока при обработке полиэтилена коронным разрядом. Доказана перспективность и целесообразность получения комплексно-модифицированных базальтопластиков на основе полиэтиленанализного давления обработанного коронным разрядом, так как повышаются все физико-химические и механические свойства полиэтиленовых композитов. Методом инфракрасной спектроскопии показано, что в комплексно-модифицированном базальтопластике практически отсутствуют группы гидроксильные группы, значительно уменьшается интенсивность пиков метилольных групп, и пиков –Si-O-Si-, что свидетельствует о химическом взаимодействии полиэтилена обработанного коронным разрядом и модифицированного базальта.

Ключевые слова: полиэтилен, базальт, наполнение, модификация, коронный разряд, физико-химические и механические характеристики

Complex-modified basalt plastics

Yuliya A. Kadykova	¹	kadykova06@yandex.ru
Pavel A. Bredikhin	¹	pabredihin91@mail.ru
Sergei V. Arzamastsev	¹	bort740@mail.ru
Svetlana G. Kalganova	¹	s.kalganova2016@yandex.ru

¹ Saratov state technical University named after Gagarin Yu. A., Polytechnic street, 77, Saratov, 410054, Russia

Summary. In view of the fact that the creation and development of the production of new polymers practically does not occur, the modification of known materials, the creation of polymer composites filled with various substances is today one of the priority directions in the creation of new polymeric materials. In this paper, the possibility of increasing the reactivity by processing corona discharge of large-capacity polymer-polyethylene when filled with modified basalt. The method of full factorial experiment, regression equations, analysis of which showed a prevailing influence of DC corona discharge on the physico-mechanical characteristics of polymeric composite materials. The optimal ratio of the components of the composite material and the current during the processing of polyethylene corona discharge were chosen by gradient method. The prospects and expediency of obtaining complex-modified basalt plastics on the basis of low-pressure polyethylene treated with corona discharge are proved, since all physical, chemical and mechanical properties of polyethylene composites are increased. The method of infrared spectroscopy shows that in a complex-modified basalt plastic there are practically no groups of hydroxyl groups, the intensity of peaks of methylol groups and peaks –Si-O-Si- is significantly reduced, which indicates the chemical interaction of polyethylene treated with corona discharge and modified basalt.

Keywords: polyethylene, basalt, filling, modification, corona discharge, physical, chemical and mechanical characteristics

Введение

Широкое применение полиэтилена в первую очередь связано с высокой доступностью и дешевизной данного полимера, получаемого из этилена, который является основным продуктом крекинга углеводородов нефти. С другой стороны, полиэтилен обладает своеобразным комплексом свойств, сочетая достаточно высокую прочность, прозрачность, способность переходить

в высокоэластическое состояние и хорошую обрабатываемость. Именно широкие возможности переработки полиэтилена любыми методами, пригодными для термопластов, позволяют достигать значительной вариабельности не только в отношении технологического режима получения, но и в отношении эксплуатационных характеристик изделий на его основе.

Для цитирования

Кадыкова Ю.А., Бредихин П.А., Арзамасцев С.В., Калганова С.Г. Комплексно-модифицированные базальтопластики // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. № 2. С. 297–301. doi:10.20914/2310-1202-2018-2-297-301

For citation

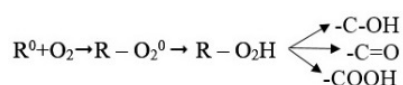
Kadykova Y.A., Bredihin P.A., Arzamastsev S.V., Kalganova S.G. Complex-modified basalt plastics. *Vestnik VGUET* [Proceedings of VSUET]. 2018. vol. 80. no. 2. pp. 297–301. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2018-2-297-301

Наряду с представленными достоинствами полиэтилена (ПЭ) обладает и рядом недостатков, которые препятствуют его более широкому применению. К ним относятся: низкая реакционная способность, старение под действием солнечного света, ползучесть под механическими нагрузками, склонность к образованию трещин при циклических нагрузках, недостаточная механическая прочность, горючесть.

Поэтому активное использование полиэтилена в таких областях техники, как машиностроение, электротехника, судостроение и строительство, при изготовлении конструкционных деталей обуславливает высокий спрос на новые разработки в области повышения качества и снижения затрат при его производстве. Достижение оптимального уровня между стоимостью и качественными характеристиками полимерного композиционного материала возможно за счет применения доступных, недорогих и эффективных наполнителей, одним из которых является минеральный наполнитель – базальт, а также современных физических и химических методов модификации как наполнителей, так и матрицы.

Материалы и методы

Так как ранее доказана перспективность модификации базальтового наполнителя [1, 2], то в данной работе изучена возможность повышения реакционной способности ПЭ при наполнении его модифицированным базальтом путем обработки связующего коронным разрядом. Коронный разряд – характерная форма самостоятельного газового разряда возникающего при давлениях порядка атмосферного и выше в резко неоднородных полях, сопровождающегося видимым свечением – «короной». Когда полимер попадает в зону коронного разряда, электроны, образовавшиеся в поле коронного разряда, воздействуют на его поверхность с энергией в 2–3 раза большей, чем необходимо для разрыва молекулярных связей на поверхности большинства полимеров, при этом образуются различные очень реакционноспособные промежуточные кислородсодержащие функциональные группы [3, 4]. Именно эти карбонильные, карбоксильные, гидроперекисные и гидроксильные группы эффективно увеличивают химическое взаимодействие с наполнителем:



Устройство для обработки коронным разрядом состоит из высокочастотного генератора,

трансформатора высокого напряжения и электродов: одного с высоким потенциалом (обычно многосекционного металлического электрода), закрепляемого на небольшом расстоянии от второго – заземленного контрэлектрода (обычно металлического вала с диэлектрическим покрытием), а также двигателя, управляющего вращением заземленного вала (рисунок 1).

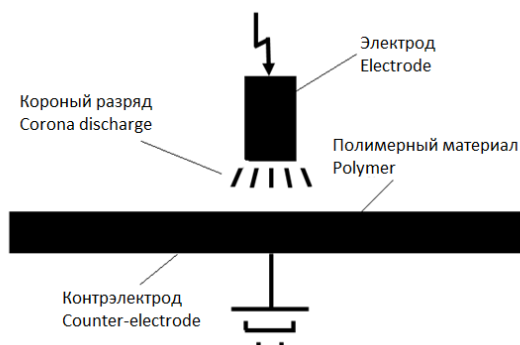


Рисунок 1. Схема обработки полимерного материала коронным разрядом

Figure 1. Scheme of processing of polymer material –La corona discharge

Коронный разряд формируется в узком воздушном зазоре с высокой разностью потенциалов между электродами, через этот зазор протягивается обрабатываемый полимер [5].

Для комплексно-модифицированного базальтопластика был проведен полный факторный эксперимент, в котором в качестве параметров оптимизации были выбраны ударная вязкость (Y_1), изгибающее напряжение (Y_2) и твердость по Бринеллю (Y_3), а в качестве факторов – содержание наполнителя в композиции (X_1), содержание модификатора в композиции (X_2) и сила тока коронного разряда (X_3) [6].

Результаты и обсуждение

В результате проведенных расчетов были получены следующие уравнения регрессии для комплексно-модифицированного композиционного материала:

$$\begin{aligned} Y_1 &= 50,375 + 0,375X_1 + 0,375X_2 + 1,125X_3 - 0,125X_1X_2 + 0,125X_1X_3 + 0,125X_2X_3 \\ Y_2 &= 45,625 + 0,625X_1 + 0,375X_2 + 0,875X_3 - 0,125X_1X_2 - 0,125X_1X_3 + 0,125X_2X_3 \\ Y_3 &= 122,125 + 0,625X_1 + 0,375X_2 + 0,875X_3 - 0,625X_1X_2 + 0,375X_1X_3 + 0,625X_2X_3 \end{aligned} \quad (1)$$

Анализ полученных уравнений регрессии показывает преобладающее влияние силы тока коронного разряда на физико-механические характеристики полимерных композиционных материалов, выбранные в качестве параметров оптимизации, поскольку во всех трех полученных уравнения регрессии максимальные коэффициенты у фактора X_3 .

На основании полученных данных при оптимизации состава методом, предложенным Боксом и Уилсоном (градиентным методом), в качестве базового фактора выбрали силу тока коронного разряда (X_3), а в качестве критерия оптимальности – ударную вязкость (Y_1).

Как видно из приведенных данных (таблица 1), увеличение количества модификатора до 19,5 масс.ч. в составе композиционного материала, а также повышение силы тока коронного разряда до 30 мА приводит к увеличению Y_1 .

Оптимальными можно считать композицию № 4, которая имеет наиболее высокий показатель ударной вязкости (Y_1). Дальнейшее увеличение содержания наполнителя и модификатора, а также повышение силы тока обработки гранул ПЭ коронным разрядом представляется нецелесообразным, поскольку происходит снижение физико-механических характеристик материала [7–10].

Таблица 1.

Результаты градиентного метода оптимизации состава, комплексно-модифицированного полимерного композиционного материала на основе полиэтилена

Table 1.

The results of the gradient method of optimization of the composition, of complex-modified polymer composite materials on the basis of polyethylene

№ опыта	X_1 , масс.ч	X_2 , масс.ч	X_3 , мА	Y_1 , кДж/м ²
1	30	15	15	51,2
2	33	16,5	20	52
3	36	18	25	52,6
4	39	19,5	30	53
5	42	21	35	52,8
6	45	22,5	40	52
7	48	24	45	51,6
8	51	25,5	50	51

Как показали исследования при воздействии на полиэтилен низкого давления (ПЭНД) коронного разряда практически все физико-химические и механические свойства улучшаются (таблица 2), причем ударная вязкость композита возрастает более чем в 4 раза.

Таблица 2.

Физико-химические и механические свойства комплексно-модифицированного базальтопластика на основе ПЭНД обработанного коронным разрядом

Table 2.

Physico-chemical and mechanical properties of complex-modified basalt-plastic based on PE-HD treated with corona discharge

Состав композиции, масс. ч., на 100 масс. ч. ПЭ Composition, mass.h., 100 mass. h. PE	Ударная вязкость**, кДж/м ² Impact strength**, kJm ²	Изгибающее напряжение, МПа Bending stress, MPa	Твёрдость по Бринеллю, МПа Hardness Brinell, MPa	Потери массы при поджигании на воздухе, % Loss of mass during ignition in air, %	Кислородный индекс, %объем. Oxygen index, % volume.	Начальная температура деструкции, °C The initial temperature of decomposition, °C	Теплостойкость по Вика, °C Heat resistance by Vic, °C
ПЭНД+40 базальта HDPE + 40 basalt	13	28	82	27	25	284	145
ПЭНД+40 базальта+ +20 модификатора HDPE + 40 basalt + +20 modifiers	25	42	105	19	30	292	149
ПЭНД*+40 базальта+20 модификатора HDPE * + 40 basalt +20 modifiers	53	48	125	17	32	293	153

Примечание: * – ПЭ был подвержен воздействию коронного разряда с силой тока 30 мА в течение 10 мин.; ** – образцы испытаны с надрезом; коэффициент вариации по свойствам составляет ~ 5–6 %

Методом ИКС показано (рисунок 2), что в комплексно-модифицированном базальтопластике практически отсутствуют группы –ОН при 3500 см⁻¹, значительно уменьшается интенсивность пиков –CH₂–, и пиков –Si-O-Si–, что

свидетельствует об изменении структуры полиэтилена обработанного коронным разрядом с базальтом модифицированным ДБДФО.

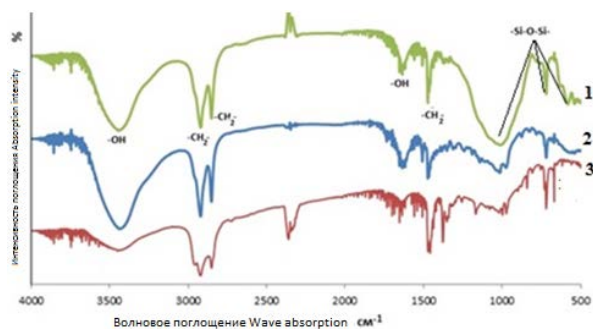


Рисунок 2. Данные ИКС: 1 – 100ПЭНД+40 базальт; 2 – 100ПЭНД+40 базальта+20 ДБДФО; 3 – 100ПЭНД_{коронный разряд}+40 базальта+20 ДБДФО

Figure 2. The data of infrared spectroscopy: 1 – 100PE-HD+40 basalt; 2 – 100PE-HD+40 basalt+20 modified basalt; 3 – 100PE-HD corona discharge+40 basalt+20 modified basalt

ЛИТЕРАТУРА

1 Бредихин П.А., Нуртазина А.С., Кадыкова Ю.А. Полиэтилен, наполненный модифицированными дисперсными наполнителями // III Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов». Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2017. С. 26–28.

2 Бредихин П.А., Кадыкова Ю.А. Полиэтилен, наполненный модифицированным базальтом // IV Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров», Уфа: РИЦ БашГУ, 2016. С. 17–18.

3 Крутовой А. Активация пленок коронным разрядом // Пластик. 2014. № 11 (140). С. 18–22.

4 Ревяко М.М., Петрушеня А.Ф., Толкач О.Я. Обработка полимеров коронным разрядом при производстве слоистых композиционных материалов // Труды БГТУ. Химия и технология органических веществ и биотехнология. 2011. № 4. С. 72–75.

5 Вернер Э., Семичев А., Зориков А. Коронный приём для полимера. URL: https://www.publish.ru/articles/200902_7179484.

6 Макаричев Ю.А., Иванников Ю.Н. Методы планирование эксперимента и обработки данных. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2016. 131 с.

7 Jirásek V. et al. Filamentation of diamond nanoparticles treated in underwater corona discharge // RSC Advances. 2016. V. 6. №. 3. P. 2352-2360.

8 Беляев П.С., Маликов О.Г., Меркулов С.А., Фролов В.А. Решение проблемы утилизации отходов резинотехнических изделий путем модификации дорожных вяжущих // Вестник ВГУИТ. 2014. №2. С. 129-131.

9 Lukes P. et al. On the mechanism of OH radical formation by nanosecond pulsed corona discharge in water // Plasma Science (ICOPS), 2016 IEEE International Conference. 2016. P. 1-1.

10 Magureanu M. et al. New evidence on the formation of oxidizing species in corona discharge in contact with liquid and their reactions with organic compounds // Chemosphere. 2016. V. 165. P. 507-514.

Заключение

Полученные данные свидетельствуют о перспективности и целесообразности получения комплексно-модифицированных базальтопластиков на основе ПЭ обработанного коронным разрядом, так как повышаются весь комплекс свойств полиэтиленовых композитов.

REFERENCES

1 Bredikhin P.A., Nurtazina A.S., Kadykova Y.A. Polyethylene, filled with modified disperse fillers. *Khimicheskie tekhnologii funktsional'nykh materialov* [III international Russian-Kazakhstan scientific-practical conference "Chemical technology of functional materials"] Novosibirsk, Izd-vo NGTU, 2017. pp. 26–28. (in Russian)

2 Bredikhin, P.A., Kadykova Y.A. Polyethylene filled with basalt modified. *Teoreticheskie i eksperimental'nye issledovaniya protsessov* [IV Russian scientific conference "Theoretical and experimental study of processes synthesis, modification and processing of polymers"] Ufa, RITS Bashgu, 2016. pp. 17–18. (in Russian)

3 Krutovoi A. Activation of films by corona discharge. *Plastiks* [Plastics] 2014. no. 11 (140). pp. 18–22. (in Russian)

4 Revyako M.M., Petrushina F.A., Tolkach O. Ya., Treatment of polymers corona discharge in the production of layered composite materials. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU. Chemistry and technology of organic substances and biotechnology] 2011. no. 4. pp. 72–75. (in Russian)

5 Werner E., Semichev A., Shorikov A. Koronnyi priem dlya polimera [Corona device for polymer] Available at: https://www.publish.ru/articles/200902_7179484.

6 Makarichev Yu. A., Ivannikov Yu. N. *Metody planirovaniya eksperimenta* [Methods of experiment planning and data processing: studies. benefit] Samara, Samara. state tech. un-t, 2016. 131 p. (in Russian)

7 Jirásek, V., Lukeš, P., Kozak, H., Artemenko, A., Člupek, M., Čermák, J., ...&Kromka, A. (2016). Filamentation of diamond nanoparticles treated in underwater corona discharge. *RSC Advances*. 2016. vol. 6. no. 3. pp. 2352-2360. (in Russian)

8 Beliaev P.S., Malikov O.G., Merkulov S.A., Frolov V.A. Solution to the problem waste rubber products by modifying the road binders. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies] 2014. no. 2. pp. 129-131. (in Russian)

9 Lukes P. et al. On the mechanism of OH radical formation by nanosecond pulsed corona discharge in water // Plasma Science (ICOPS), 2016 IEEE International Conference. 2016. pp. 1-1.

10 Magureanu M. et al. New evidence on the formation of oxidizing species in corona discharge in contact with liquid and their reactions with organic compounds. *Chemosphere*. 2016. vol. 165. pp. 507-514.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Юлия А. Кадыкова д.т.н., доцент, заведующая кафедрой «Экономика и гуманитарные науки», Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., ул. Политехническая, 77, г. Саратов, 410054, Россия, kadykova06@yandex.ru

Павел А. Бредихин аспирант, кафедра «Химия и химическая технология материалов», Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., ул. Политехническая, 77, г. Саратов, 410054, Россия, pabredihin91@mail.ru

Сергей В. Арзамасцев д.т.н., профессор, кафедра «Транспортное строительство», Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., ул. Политехническая, 77, г. Саратов, 410054, Россия, bort740@mail.ru

Светлана Г. Калганова д.т.н., профессор, заведующая кафедрой «Электроснабжение и электротехнология», Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., ул. Политехническая, 77, г. Саратов, 410054, Россия, s.kalganova2016@yandex.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Юлия А. Кадыкова написала рукопись, корректировал её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат

Павел А. Бредихин обзор литературных источников по исследуемой проблеме, провёл эксперимент

Сергей В. Арзамасцев провел математические расчеты с помощью метода оптимизации состава и градиентного метода

Светлана Г. Калганова консультация в ходе исследования

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 29.03.2018

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 27.04.2018

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Yuliya A. Kadykova Dr. Sci. (Engin.), associate Professor, head of the Department "Economics and Humanities", Saratov state technical University named after Gagarin Yu. A., Polytechnic street, 77, Saratov, 410054, Russia, kadykova06@yandex.ru

Pavel A. Bredikhin graduate student, Department of "Chemistry and chemical technology of materials", Saratov state technical University named after Gagarin Yu. A., Polytechnic street, 77, Saratov, 410054, Russia, pabredihin91@mail.ru

Sergei V. Arzamastsev Dr. Sci. (Engin.), Professor, Department of "Transport construction", Saratov state technical University named after Gagarin Yu. A., Polytechnic street, 77, Saratov, 410054, Russia, bort740@mail.ru

Svetlana G. Kalganova Dr. Sci. (Engin.), Professor, head of the Department "Power Supply and electrical engineering", Saratov state technical University named after Gagarin Yu. A., Polytechnic street, 77, Saratov, 410054, Russia, s.kalganova2016@yandex.ru

CONTRIBUTION

Yuliya A. Kadykova wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

Pavel A. Bredikhin review of the literature on an investigated problem, conducted an experiment, performed computations

Sergei V. Arzamastsev carried out mathematical calculations using the method of composition optimization and gradient method

Svetlana G. Kalganova consultation during the study

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 3.29.2018

ACCEPTED 4.27.2018