

На правах рукописи

Данилова-Волковская Галина Михайловна

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЕРЕРАБОТКИ И МОДИФИКАТОРОВ
НА СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА
И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ**

02 00 06 - Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Нальчик
2005

Работа выполнена в Ростовской-на-Дону государственной академии
сельскохозяйственного машиностроения

Официальные оппоненты

доктор технических наук,
профессор Маневич Л.И.
доктор технических наук,
профессор Морозов Ю.Л.
доктор технических наук,
профессор Берекетов А.С.

Ведущая организация

Институт биохимической физики
им Н М Эммануэля РАН

Запись диссертации состоится 10 июня 2005 г. в часов на заседании диссертационного совета Д 212 076 09 в Кабардино-Балкарском государственном университете им Х М Бербекова в зале заседаний

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КБГУ
им Х М. Бербекова

Автореферат разослан мая 2005г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.076.09
доктор химических наук

 Боруков И.А.

2006-9
10306

2162225

Актуальность работы. Одна из основных тенденций в современной технологии заключается в разработке методов создания полимерных композиционных материалов на базе комплексных исследований влияния состава полимерного материала и технологических параметров переработки на эксплуатационные характеристики изделий из них.

Существующие теоретические и экспериментальные исследования не дают полной картины механизма влияния состава материала, модифицирующих добавок и параметров термомеханического воздействия на свойства полимерных и полимерных композиционных материалов, выводы по многим положениям спорны и не удовлетворяют практическим запросам реальных технологий.

Актуальными и наиболее перспективными для решения поставленной проблемы являются методы управления свойствами композиционных материалов, сочетающие физическое и математическое моделирование процессов на основе планирования экспериментов.

Изучение совместного влияния параметров термомеханического воздействия и модifikаторов на структуру и свойства полипропилена (ПП) и разработка научно обоснованных методов получения композиционных материалов позволят решить проблему повышения качества изделий за счет улучшения комплекса эксплуатационных характеристик.

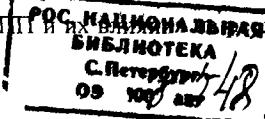
Основная цель работы: разработка научных основ регулирования свойств и создания новых композиционных материалов на основе ПП, позволяющих существенно увеличить эффективность использования полимера за счет улучшения комплекса эксплуатационных характеристик изделий.

Поставленная цель определила необходимость решения следующих задач:

- Разработка теоретических основ управления параметрами термомеханического воздействия путем физического и математического моделирования процессов термомеханической деструкции полимера с целью оптимизации режимов переработки ПП в изделия с заданным комплексом свойств

- Исследование влияния основных молекулярно-массовых и реологических характеристик расплавов ПП на интенсивность процессов термомеханической деструкции. Разработка методики количественной оценки интенсивности деструктивных процессов в ПП.

- Определение характера, оптимального содержания и технологических режимов введения модифицирующих добавок в ПП и их влияния на физико-



ские и релаксационные свойства и процессы деструкции при переработке, обеспечивающие управление основными технологическими свойствами композиционных материалов на его основе.

- Исследование влияния дисперсных наполнителей на реологические, структурные и механические свойства композиционных материалов на основе ПП. Обобщение и описание количественными зависимостями полученных данных для оптимизации рецептур композитов.

- Разработка метода получения рецептур композиционных материалов на основе модифицированного ПП с дисперсными наполнителями, обладающими улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами. Получение адекватных регрессионных моделей, описывающих связь свойств композитов с технологией их переработки, с использованием приемов планирования эксперимента.

- Разработка критериев выбора рациональных режимов переработки композиционных материалов — теоретической основы конструирования высокоэффективного перерабатывающего оборудования.

- Промышленная апробация разработанных рецептур и технологических рекомендаций.

Научная новизна. Путем исследования влияния термомеханических воздействий, модifikаторов и наполнителей, введенных в процессе переработки на комплекс свойств расплавов ПП и композиционных материалов на его основе найдены пути решения важной народнохозяйственной проблемы – получения изделий из ПП с заданными свойствами непосредственно в процессе переработки.

Впервые изучен эффект повышения молекулярной массы ПП, подвергнутого интенсивному сдвиговому воздействию при переработке, понижение концентрации активных радикалов и выхода разветвляющего агента, приводящие к **повышению термоокислительной и термомеханической стабильности**.

Проведен комплексный анализ влияния различных видов модификаторов на реологические, релаксационные и структурные характеристики ПП.

Разработан эффективный метод формирования композиционных материалов с заданным комплексом свойств на основе методов физического и математического моделирования процессов, протекающих при их переработке.

Установление механизма влияния добавок в модифицированных композитах на основе ПП позволило получить электропроводящие композиционные материалы с пониженной горючестью и дисперсионаполненные материалы с улучшенной технологичностью.

Практическое значение работы. Впервые установлены направления решения важной научно-технической проблемы - получения изделий из композиционных материалов на основе ПП с заданными свойствами, непосредственно в процессе переработки Управляющее воздействие состоит в следующих мероприятиях:

1. Установление рациональной рецептуры композиционных материалов и технологических параметров переработки;
2. Разработка методики управления молекулярно-массовыми, реологическими, релаксационными и механическими свойствами ПП в процессах экструзии;
3. Обоснование способа определения и расчета показателей реологических и релаксационных свойств полимеров по данным капиллярной вискозиметрии; определения оптимальной концентрации наполнителя в композиционных материалах, с учетом условия технологичности
4. Создание методики расчета теплофизических, магнитных и деформационно-прочностных свойств композиционных термопластичных материалов

Получен блок математических моделей, разработан алгоритм и рабочие программы для расчетного определения рецептуры композиционных материалов и оптимальных режимов переработки термопластов и композитов на их основе с учетом масштабирования на оборудование заданной производительности.

Разработанные методики внедрены в промышленное производство и учебный процесс подготовки инженеров по специальностям 121000 «Конструирование и производство изделий из полимерных композиционных материалов» и 170506 «Технология переработки пластмасс и эластомеров», в объеме дисциплин «Методы исследований материалов и процессов», «Физико-химия и механика композиционных материалов», «Конструкционные, функциональные волокнистые композиты».

Реализация результатов работы. Проведенные исследования послужили основой для работ по оптимизации технологии производства тканой тары, результаты опробованы и внедрены в технологию производства мешкотары и тканых контейнеров на ОАО «Азовский завод полимерных материалов» группы

компаний «Алеко» (г. Ростов-на-Дону), АО Каменскхимволокно (г. Каменск-Шахтинский), ООО «Белгородский завод полимерных материалов» (г. Белгород), ЗАО «Ноэль» (г. Владикавказ), Димитровградский завод пластмасс (г. Димитровград), ООО «Истар» (г. Волгоград), ООО «Химтек» (г. Вольногорск), ООО «Технотон» (г. Луганск), ООО ПФИИ «Протекс» (г. Харьков), ООО «Интерпласт» (г. Запорожье), ТОО «Асыл-Арман» (г. Алмааты), компании Bohevenn Machineri Industrial Co., Ltd.

Выпущена опытная партия разработанного композиционного электропроводящего материала с пониженной горючестью на основе ПП для производства осадительных электродов полимерных электрофильтров в условиях производства НИИОГАЗ. Композиционный материал внедрен в производство низкотемпературных нагревателей компанией ООО «Олеум». Комплекс программ, моделирующих процесс червячно-дисковой экструзии термопластов включен в состав современной автоматизированной системы проектирования процессов экструзии полимеров.

На защиту выносятся следующие основные положения:

- способ управления физико-механическими свойствами ПП путем регулирования параметров термомеханического воздействия в процессах переработки;
- методика критериальной оценки интенсивности деструктивных процессов, основанная на чувствительности эффективной вязкости расплава ПП к изменению молекулярной массы и молекулярно-массового распределения, с учетом специфики термомеханического воздействия развивающегося при переработке;
- эффективный метод направленного регулирования реологических и релаксационных свойств и снижения скорости прохождения деструкции в процессе переработки ПП в результате введения в него модифицирующих веществ различной природы;
- метод получения композиционных материалов на основе модифицированного ПП с заданным комплексом свойств, с использованием физико-математических моделей «состав – свойство»;
- методика определения оптимальных технологических режимов производства изделий из полимерных материалов, на основе определения закономерностей термомеханического воздействия на расплав полимера при переработке

Личный вклад автора. Диссертация представляет собой итог самостоятельной работы автора. Автору принадлежит выбор направления работ, постановка задачи, методов и объектов исследования, трактовка и обобщение полученных результатов. Соавторы участвовали в обсуждении теоретических моделей и полученных результатов.

Апробация работы: Результаты диссертационной работы доложены:

1. На Международных конференциях: «Композиционные материалы. Технологии и производство», (Киев 1994), «Прогрессивные полимерные материалы технологии их переработки и применение», (Ростов-на-Дону, 1994) «Прогрессивные полимерные материалы технологии их переработки и применение», (Ростов-на-Дону, 1995), «Математические методы в технике и технологиях», (Тамбов, 2002), (Ростов-на-Дону, 2003).

2. На Всесоюзных и Всероссийских конференциях: «Полимермаш-91» (Киев, 1991), «Реология-93», (Днепропетровск, 1993), «Информационные технологии в машиностроении», (Ростов-на-Дону, 1995).

3. На региональных и республиканских конференциях: «Проблемы и перспективы развития производственного объединения «Томский нефтехимический комбинат» (Томск, 1991), «Проблемы и перспективы производственного объединения «Томский нефтехимический комбинат» (Томск. 1992), «Конструкционное технологическое и организационное обеспечение гибкого автоматизированного производства сельскохозяйственных машин», (Ростов-на-Дону, 1996, 1997, 1998, 2000), «Перспективы и проблемы интеграции образования и производства» (Москва, 2000).

Объем и структура работы: Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов и библиографического списка, изложенных на 270 страницах и содержит 22 таблицы, 61 рисунок и библиографический список в количестве 230 наименований.

Содержание работы

Введение. Во введении обоснована актуальность проблемы регулирования свойств полипропилена (ПП) за счет изменения параметров термомеханического воздействия и модифицирующих добавок, а также методов получения композиционных материалов на его основе.

В 1-й главедается анализ состояния поднимаемых проблем и научные достижения в указанных областях физико-химии и технологии переработки полимерных и полимерных композиционных материалов.

Глава 2 посвящена изучению влияния параметров термомеханического воздействия на свойства и процессы деструкции ПП при переработке с помощью методов физического и математического моделирования.

При физическом моделировании процессов переработки ПП исследовалось влияние температурного и скоростного режима воздействия червячной, дисковой и комбинированной червячно-дисковой экструзии на свойства ПП, отражающие превращения, протекающие в материале.

Из технологических приемов, которые применяются для регулирования свойств материала в процессе переработки, следует выделить варьирование температуры и скорости сдвигового воздействия. Все эти факторы наиболее заметно сказываются на вязкостных свойствах расплава материала при переработке. Поэтому особенно важно исследование влияния параметров переработки на реологические и релаксационные показатели ПП.

Изучали влияние условий термомеханического воздействия на свойства полимера.

Эффективность воздействия оценивали по изменению реологических показателей расплавов полимерного материала, деформированного при различных температурно-скоростных режимах, полагая, что изменение вязкости отражает происходящие в материале превращения, с которыми связано изменение показателей релаксационных свойств.

Реологическое поведение расплавов ПП, как и других термопластов, определяется главным образом молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением. Поэтому изучали корреляцию между вязкостью и молекулярной массой ПП после переработки при различных условиях термомеханического воздействия, чтобы затем иметь возможность регулирования этих характеристик материала с целью модификации его свойств.

Исследования проводили в основном на червячно-дисковых экструдерах при изготовлении профильных изделий, вид процесса выбирался исходя из возможности достижения необходимых величин сдвиговых деформаций и доступ-

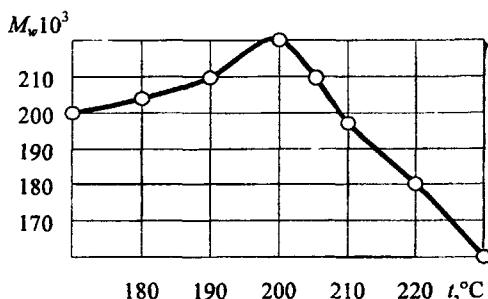


Рис. 1. Зависимость молекулярной массы образцов ПП от температуры переработки.

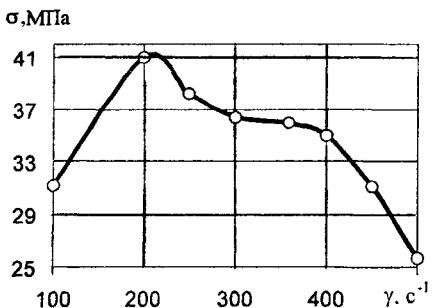


Рис. 2. Зависимость прочности при разрушении образцов ПП от скорости сдвига при переработке

ности регулирования параметров термомеханического воздействия. Этот метод характеризуется стабильным поддержанием, необходимого для формования изделия давления экструзии в червячной зоне и интенсивным термомеханическим воздействием в узких зазорах дисковой зоны аппарата, определяющим повышенную гомогенизирующую, диспергирующую способность метода переработки. Эти

преимущества и определяют применимость данного метода воздействия для модификации структуры и свойств полимеров. Широкое внедрение этого метода сдерживается отсутствием достаточных теоретических и экспериментальных данных о влиянии типа и интенсивности термомеханического воздействия на свойства расплава и формируемого изделия.

При этом зафиксирован рост среднемассовой молекулярной массы полимера (M_w) (рис. 1), отмечено повышение значений показателя полидисперсности. Среднемассовую молекулярную массу определяли методом температурного осаждения полимера.

Полученные данные можно связать с преобладанием процессов структурирования и разветвления над процессами деструкции в ПП

Исследовано влияние температуры, времени и интенсивности механического воздействия в различных режимах на изменение вязкости расплавов ПП с помощью специально разработанной методики. При повышении температуры наблюдалось снижение значений эффективной вязкости расплава материала, кривая спектра релаксации смещается в сторону меньших времен. Зависимость прочностных показателей образцов ПП от температуры переработки носит экстремальный характер с выраженным максимумом в области температур 210°C. Сопоставляя полученные данные, сделано заключение, что лучшими свойствами обладают образцы ПП, полученные при скорости сдвига 200 c^{-1} и температуре переработки 210 °C.

Исследовали влияние скорости сдвига при постоянной температуре на свойства материала. В расплавах ПП, подвергшегося деформированию при низ-

ких скоростях сдвига, эффективная вязкость повышалась, при этом молекулярная масса возрастила от 200 до 220 тыс. Анализ полученных интегральных криевых молекулярно-массового распределения (ММР) показал рост содержания высокомолекулярных фракций (рис. 4.).

Степень длинноцепной разветвленности так же оценивали по среднемасовому числу ответвлений в макромолекуле и значению факторов разветвленности в условиях вискозиметрических испытаний разбавленных растворов образцов ПП. Измерением отношения частотной зависимости модуля упругости расплава к модулю продольной вязкости показано, что по мере увеличения времени термомеханического воздействия увеличивается длинноцепочечная разветвленность молекул полимера.

При увеличении скорости сдвига в рабочей зоне аппаратов вязкость ПП понижалась во всем диапазоне температур переработки. Отмечено смещение

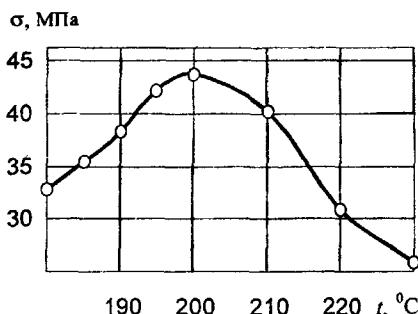


Рис. 3 Зависимость прочности при растяжении образцов ПП от температуры переработки

кривых релаксационного спектра в сторону меньших времен релаксации, что не отмечалось ранее. Эти эффекты сопровождались снижением молекулярной массы до начальных значений и некоторым повышением значений показателя полидисперсности, отмечено смещение интегральной кривой ММР в область низкомолекулярных фракций. Величина относительного удлинения, зафиксированная при этом, несколько ниже аналогич-

ных значений исходного ПП. Уровень прочности образцов повышается, что свидетельствует о позитивном влиянии повышения молекулярной массы полимера на его прочностные характеристики.

Таким образом, в области высоких скоростей сдвига накапливающиеся деформации уже не успевают релаксировать полностью. Релаксация напряжений при этом также затрудняется и разрушение отдельных связей становится более вероятным, что приводит к преобладанию процессов разрыва макромолекул, тогда как процессы разветвления и сшивания не успевают реализоваться

При исследовании влияния скоростного режима переработки с одновременным повышением температуры до максимально возможной на реологические

свойства образцов ПП отмечено монотонное снижение вязкости расплавов ПП. Такой же характер носит изменение уровня значений молекулярной массы. Увеличивается коэффициент полидисперсности и количество низкомолекулярных фракций в составе материала. Деформационно-прочностные показатели образцов заметно ухудшаются.

На основании проведенных исследований сделан вывод о существовании такого режима термомеханического воздействия на ПП, при котором в материале превалируют процессы разветвления и сшивания, приводящие к повышению молекулярной массы и увеличению разветвленности макромолекул, и обуславливающие повышение деформационно-прочностных характеристик полимерного материала.

Так как в процессах переработки ПП развиваются высокие деформации и напряжения в расплавах полимера в присутствии активного кислорода, исследовались процессы окислительной деструкции расплавов деформированного ПП.

Известно, что окислительная деструкция деформированных расплавов ПП характеризуется тем, что при увеличении степени деформации возрастает период индукции, после периода индукции окисление деформированного полимера остается цепным вырожденно-разветвленным процессом. Деформация при этом влияет на начальные скорости окисления, но не влияет на более глубокие стадии, максимальные скорости окисления не зависят от степени деформирования.

При исследовании кинетики окисления ПП отмечено необычное поведение молекулярно-массового распределения при термоокислительной деструкции не-

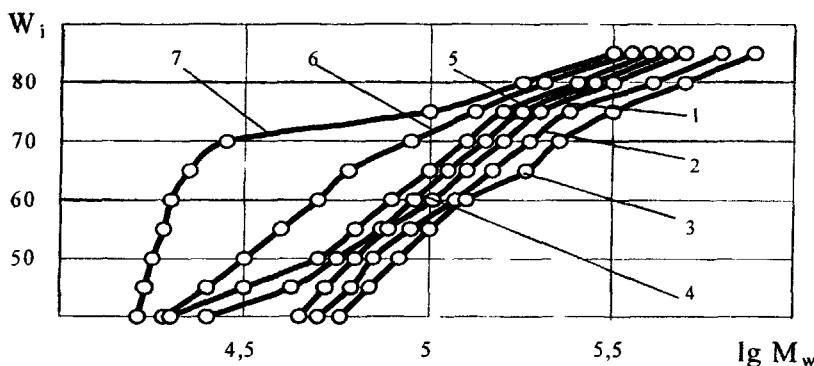


Рисунок 4 Интегральные кривые молекулярно-массового распределения образцов ПП, экструдированных при различных скоростях сдвига и температуре 210°C: 1 – исходный ПП, 2 – 100 с^{-1} ; 3 – 200 с^{-1} , 4 – 250 с^{-1} ; 5 – 300 с^{-1} , 6 – 400 с^{-1} ; 7 – 450 с^{-1}

деформированных расплавов ПП — интегральные кривые ММР смещаются в сторону низкомолекулярных фракций, а при окислении деформированных расплавов в сторону высокомолекулярных. Степень деформации расплава оценивали на вискозиметре растяжения с постоянным градиентом скорости ВРП-С температуре 190 °C.

Обнаружена другая особенность окисления деформированных расплавов ПП: резкое снижение выхода гидропероксида — главного разветвляющего компонента, что означает, что в деформированном ПП кислород не участвует в образовании гидропероксида, а инициирует образование других продуктов (спиртов, эфиров, кетонов и др.) Такой эффект описан и в работах академика Н.М Эммануэля, что не связано с влиянием деформации на стабильность гидропероксида, так как константы скорости термического распада гидропероксида в ПП одинаковы и для изотропного и для деформированного образцов.

Экспериментально методами рентеноструктурного анализа и электронной микроскопии подтверждено, что повышение термоокислительной стабильности деформированного ПП не связано с изменением кинетики кристаллизации и степени кристалличности полимера.

Отсюда следует, что главная причина повышения термоокислительной стабильности деформированного ПП — резкое уменьшение выхода разветвляющего агента (гидропероксида).

Этот вывод согласуется с экспериментальными наблюдениями: в периоде индукции практически отсутствует зарождение цепей, после периода индукции выход активных радикалов мал и поглощение кислорода в цепной реакции пре-небрежимо мало. В актах инициирования преобладает внутреннее взаимодействие радикалов, обеспечивающее рекомбинацию, сшивку и сдвиг молекулярно-массового распределения ПП в сторону высокомолекулярных фракций.

Таким образом, резкое снижение выхода радикалов при инициировании и замедление скорости передачи валентности приводят к подавлению цепного окислительного процесса и снижению выхода разветвляющего агента.

Установленная температурная зависимость скорости инициирования радикалов (рис. 5) имеет экстремальный характер с выраженным минимумом при 198 °С. Очевидно, что участок минимальных скоростей инициирования является оптимальным для переработки, т.к. механическое инициирование здесь уже невелико, а термическое ещё не достигло больших величин. В реальных условиях переработки положение минимума на температурной зависимости скорости инициирования может измениться вследствие присутствия кислорода.

Зафиксировано улучшение свойств изделий из ПП при температуре переработки 200 – 210 °С и в диапазоне скоростей сдвига 200 – 300 с⁻¹, как и ухудшение свойств в других условиях.

Разработана методика критериальной оценки интенсивности деструктивных процессов ПП в условиях интенсивного термомеханического воздействия.

Основываясь на проведенных исследованиях и изучении существующих математических выражений, моделирующих кинетику протекания деструктивных процессов в ПП, предложено выражение для количественной оценки интенсивности деструктивных процессов, использующее доказанную пропорциональность между процессами разрыва и рекомбинации макромолекул и эффективной вязкостью расплавов ПП:

$$\varphi_1^1 = \frac{1}{\alpha} \cdot \left[\frac{\eta_0}{\eta_a} e^{-\frac{\tau_{1,2}}{\eta_a} t} \right]$$

где α — эмпирический коэффициент пропорциональности; η_0 — наибольшая ньютоновская вязкость и η_a — эффективная вязкость расплава материала определяются по экспериментальным данным, $\tau_{1,2}$ — напряжения сдвига и t — время пребывания расплава в зоне интенсивного воздействия рассчитываются с помощью существующих математических моделей процессов переработки ПП.

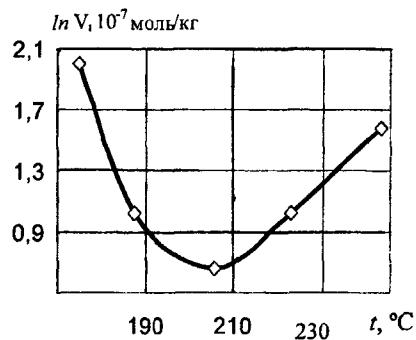


Рис. 5 Зависимость скорости инициирования активных радикалов в ПП при $\gamma=200$ с⁻¹ от температуры

Это соотношение является полезным, так как оно дает возможность количественной оценки скорости протекания термомеханодеструкции полимера в зависимости от режима термомеханического воздействия в процессе переработки.

Для определения величины критерия степени деструкции разработана оригинальная методика расчета реологических и релаксационных параметров деформированных расплавов полимеров по данным капиллярной вискозиметрии позволяющая представлять показатели: эффективную вязкость, приведенную вязкость (отношение эффективной вязкости к наибольшей ньютоновской), универсальную функцию релаксационного спектра и некоторые другие в виде регрессионных уравнений.

Экспериментальные данные, полученные с помощью капиллярной вискозиметрии: зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига и температуры подвергаем статистическому и регрессионному анализу и получаем регрессионное уравнение в виде полинома второго порядка:

$$\ln \eta_a = a_0 + a_1 \ln \dot{\gamma} + a_2 \ln \dot{\gamma}^2 + a_3 T + a_4 T^2 + a_5 \ln \dot{\gamma} T. \quad (1)$$

Величину универсальной релаксационной функции - релаксационного спектра определяем из выражения:

$$H\left(\frac{1}{\dot{\gamma}}\right) = -\eta_a \cdot \dot{\gamma} \frac{\partial \ln \eta_a}{\partial \ln \tau}. \quad (2)$$

подставляя (2) в (1) и дифференцируя по $\partial \ln \dot{\gamma}$, получаем выражение для расчета релаксационного спектра:

$$H\left(\frac{1}{\dot{\gamma}}\right) = -\eta_a \cdot \dot{\gamma} (a_1 + a_2 \ln \dot{\gamma} + a_5 T).$$

Вычисляем значения релаксационного модуля, заменяя операцию интегрирования суммированием, используя метод конечных разностей, из выражения:

$$G(\tau) = \sum_{i=1}^I -\eta_a \cdot \dot{\gamma} (a_1 + a_2 \ln \dot{\gamma} + a_5 T) \Delta \ln \tau.$$

Полученные выражения могут служить в качестве исходных данных для математического моделирования процессов термомеханического воздействия на расплавы термопластичных полимеров, в том числе и процессы переработки полимеров в изделия.

Анализируя расчетные значения критерия скорости протекания деструктивных процессов, полученных по экспериментальным и расчетным данным,

сделано заключение, что значениям ϕ^l от 0 до 1 соответствуют процессы при соединения и разветвления, а ϕ^l от 1 – процессы деструкции (табл. 1)

Сопоставляя значения ϕ^l , полученные при испытаниях образцов ПП, переработанного при различных технологических режимах, и рассчитанные с помощью математической модели, предложено использование критерия для оценки физико-химических превращений протекающих в полимере при изменении параметров термомеханического воздействия.

Таблица 1
Свойства ПП, переработанного при различных технологических режимах
процесса червячно-дисковой экструзии

Температура и скорость сдвига при переработке	Средневесо- вая молеку- лярная масса $M_w \cdot 10^{-3}$	Полидис- персность. M_w/M_n , ед	Эффективна- вязкость $\text{Па} \cdot 10^{-3}$	Прочность при растя- жении, МПа	Отно- сительное удлинение %	Значение критерия деструкции
Исходный ПП	200	4	4,08	31,50	300	–
190°C, 200 c ⁻¹	210	4,5	4,83	30,00	550	0,33
210°C, 200 c ⁻¹	220	5	5,07	41,50	500	0,63
230°C, 200 c ⁻¹	190	7	3,79	31,50	350	1,38
210°C, 100 c ⁻¹	205	4	5,20	31,00	500	0,39
210°C, 300 c ⁻¹	190	6	2,89	34,00	450	1,54
210°C, 450 c ⁻¹	170	7	1,49	32,50	350	3,13
230°C, 100 c ⁻¹	200	5	3,15	36,50	450	1,16
230°C, 300 c ⁻¹	150	6	2,21	30,00	350	3,84
230°C, 450 c ⁻¹	120	7,5	1,01	25,50	300	5,62

С учетом значений ϕ^l , определен оптимальный режим червячно-дисковой экструзии ПП в профильные изделия с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами.

Таким образом доказана возможность эффективного регулирования молекулярной массы и ММР, определяющих изменение реологических, релаксационных и физико-механических свойств ПП в процессах переработки за счет изменения параметров термомеханического воздействия.

Глава 3 посвящена изучению влияния модифицирующих добавок при переработке ПП. Основой выбора добавок послужило изучение их влияния на молекулярную структуру, реологические, релаксационные свойства полимера и его надмолекулярную морфологию, определяющих конечные свойства изделий из него. В качестве модифицирующих добавок использовался широкий спектр веществ различной природы и молекулярной массы.

Исследовалось влияние на свойства ПП эластомерных добавок, вводимых от 2 до 20 %. В большинстве случаев зависимость физико-механических свойств

от концентрации эластомерной добавки имеет экстремальный характер. Положение максимума на зависимости «состав — свойство» определяется типом полимера и видом модификатора.

На эффективность модификации ПП влияют интенсивность и условия термомеханического воздействия в процессе переработки, которыми можно управлять в условиях двухчервячной и червячно-дисковой экструзии, создавая высокий уровень диспергирующего и гомогенизирующего смешения.

Определено, что ПП модифицированный эластомерами, обладает большей стойкостью к многократному знакопеременному изгибу, ударным нагрузкам и значительной стойкостью к растрескиванию в среде поверхностно-активных веществ.

Существуют оптимальные режимы и критическая концентрация добавки, при которой образцы, модифицированного материала, обладают наиболее высокими значениями деформационно-прочностных показателей. Зависимости прочности при растяжении образцов модифицированного в процессе червячно-дисковой экструзии ПП от параметров режима переработки и количества вводимого модификатора, носят экстремальный характер, критическое содержание в основном колеблется от 5 до 15 % масс. (рис. 6). Высокими значениями прочности обладают образцы ПП, модифицированного каучуками бутадиен-

стирольного ряда и дивинилстирольными термоэластопластами. Подтверждено, также и увеличение показателей удельной работы ударной вязкости и деформационно-прочностных характеристик в процессе старения в присутствии этих модификаторов.

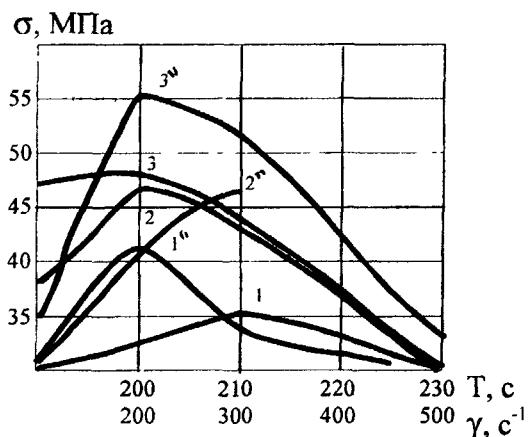


Рис. 6 Зависимость прочности при растяжении образцов модифицированного ПП от температуры переработки (1, 2, 3) и скорости сдвига (1'', 2'', 3'')

Показано, что строение образующихся сополимеров, полученных при термомеханохимической модификации ПП эластомером в процессе их совместной переработки, зависит от свойств компонентов и условий проведения процесса. Так как модификация происходит в присутствии кислорода воздуха и макромолекулы ПП и ТЭП способны деструктировать и сшиваться при интенсивном термомеханическом воздействии, то образуются сополимеры сложного строения, при этом состав образующихся продуктов значительно усложняется, так как фрагменты блок- и привитых сополимеров сами могут подвергаться механодеструкции с образованием свободных радикалов. В результате такой термомеханохимической модификации образуется смесь многокомпонентных привитых и блок-сополимеров, а также трехмерных сшитых структур и гомополимеров. Были получены доказательства образования привитых и блок-сополимеров и изучено их влияние на свойства, модифицированного полимера.

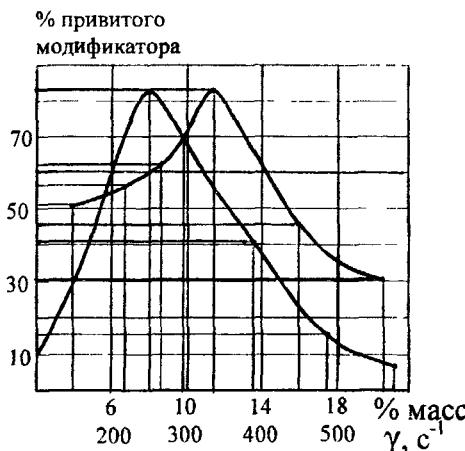


Рис. 7. Зависимость эффективности сополимеризации ПП и ДСТ-30Р от процентного содержания (слева) и скорости сдвига при переработке (справа)

Оценку эффективности взаимодействия компонентов проводили по количеству эластомера, оставшегося в модифицированном ПП после экстракции. Зависимость количества оставшегося модификатора от условий его введения показала, что при увеличении содержания модификатора до 10 % масс. процентное содержание связанного ТЭП увеличивается с 50 до 82 % от введенного количества. При дальнейшем увеличении содержания вводимого ТЭП эффективность взаимодействия компонентов падает. Этот эффект связан с пластифицирующим действием, оказываемым несвязанным термоэластопластом и продуктами его деструкции, которое, препятствует химическому взаимодействию компонентов (рис. 7). При низких скоростях сдвига процесс прививки не успевает реализовываться, количество связанного с ПП модификатора падает, что можно объяснить преобладанием процессов деструкции и полимера и добавки.

Исследование химически модифицированного ПП, подвергнутого экстракции методом ИК-спектроскопии в области частот 400-1500 см⁻¹, показало появление в ИК-спектрах характеристических полос, принадлежащих термоэластопласту. 540 см⁻¹, 560 см⁻¹, 700 см⁻¹, и 760 см⁻¹ соответствуют колебаниям стирольной части ТЭП, 967 см⁻¹ – 1,4 транс-изомерам, 740 и 100 см⁻¹ – 1,4 цис-изомерам и 998 см⁻¹ – 1,2 изомерам бутадиена.

В образцах модифицированного ПП, не подвергавшегося селективной экстракции, наблюдалось сохранение данных полос и увеличение их оптической плотности.

В спектрах ПП модифицированного при высоких скоростях сдвига, по сравнению со спектрами исходного ПП и модифицированного при низких скоростях сдвига, где исключается заметная прививка, наблюдается резкое увеличение интенсивности полос, соответствующих колебаниям сложноэфирных и эфирных групп, в частности — при 1030, 1050 и 1070 см⁻¹ (эфирные группы), 1240 и 1260 (сложноэфирные группы), карбонильные группы, определенные по полосе 1720 см⁻¹. Это связано с механизмом окисления продуктов термомеханохимической деструкции компонентов, протекающей в диеновой части модификатора, а также, возможно, образования продуктов деструкции ПП. Наличие кислородосодержащих групп установлено также и в ИК-спектрах золь-фракции ПТР.

продуктов деструкции термоэластопластов, не прореагировавших с ПП в процессе термомеханохимического синтеза.

В экстрагированных образцах модифицированного ПП фиксируется появление полосы 1360 см⁻¹, характеризующей колебания четвертичного атома углерода, что говорит о протекании процессов разветвления в макромолекулах.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии подтверждено в процессе термомеханохимической модификации ПП эластомером происходит образование блок- и привитых сополимеров, продукты

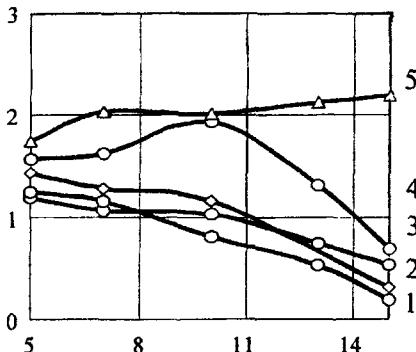


Рис. 8. Зависимость показателя текучести расплава ПП, от концентрации добавки: СКС (1), СКС-30 (2), СКС-50 (3), ПБСТР (4), ДСТ-30Р (5)

же деструкции термоэластопласта, не связанные с ПП, оказывают значительное влияние на структуру и свойства химически модифицированного ПП, имеют

сложный состав, склонны к окислению.

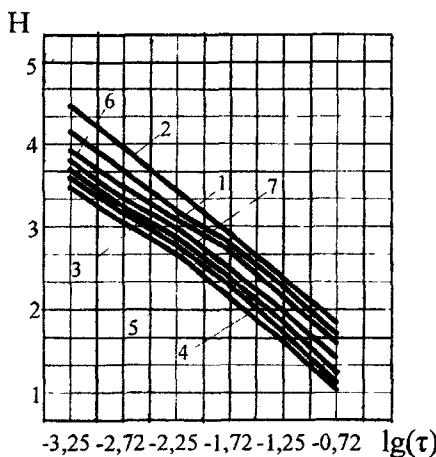


Рисунок 10. Релаксационные спектры расплавов ПП модифицированными количествами ДСП-30Р: 1 - исх. ПП; 2 - 20%; 3 - 15%; 4 - 10%; 5 - 5%; 6 - 2%

Первичную оценку влияния добавок на вязкостные свойства расплава ПП проводили, измеряя ПТР образцов. Присутствие применяемых эластомерных добавок снижает величину ПТР, обратный эффект отмечен только при модификации СКТН, СКС и ДСТ-30Р (рис. 8).

Для получения полной информации о влиянии технологических параметров переработки на свойства модифицированного ПП исследовали реологические, релаксационные свойства полимерной системы при

наложении интенсивных сдвиговых воздействий, интерпретация результатов исследований проводилась с помощью специально разработанных методик.

Снижение эффективной вязкости расплавов ПП, очевидно, связано с наличием небольших количеств модификатора и продуктов его деструкции в несвязанном с ПП состоянии и, вследствие этого, оказывающих активное пластифицирующее влияние на реологические свойства модифицированного материала (рис. 8) и об ускорении протекания релаксационных процессов в модифицированном материале, что подтверждается и смещением кривых релаксационного спектра в сторону меньших времен релаксации (рис. 10).

Исследования релаксации напряжения в условиях приложения сжимающей нагрузки показали, что наблюдаемый эффект

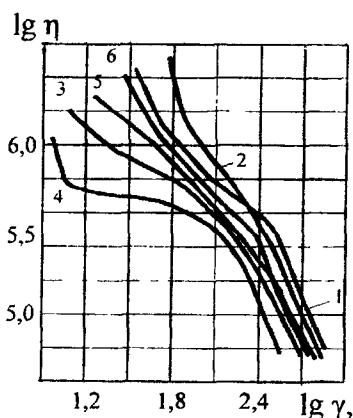


Рисунок 9. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига вискозиметрических испытаний модифицированного различно количествами ДСТ-30Р: 1 - исх. ПП - 20%; 3 - 15%; 4 - 10%; 5 - 5%;

ускорения релаксационных процессов проявляется и при данном виде нагружения. Наименьшие равновесные напряжения имеет система ПП+10 % ДСТ-30 и ПП+8 % СКС-30 при всех исследованных величинах деформации. Таким образом, наблюдается неадекватное влияние на реологические и релаксационные свойства содержания вводимого модификатора, что объясняется изменением состава и количества образующихся структур и продуктов деструкции ПП и модификатора.

Проводилось определение влияния модифицирующих добавок на положение температурных областей релаксационных переходов, для чего изучали характер релаксационных процессов в исходном и модифицированном ПП с помощью метода динамического-механического анализа (ДМА) (рис. 11).

Определено, что температурные области релаксационных переходов зависят от кинетической гибкости полимерных цепей и сил межмолекулярного взаимодействия, чем сильнее внутри- и межмолекулярное взаимодействие и чем ниже гибкость цепи, тем менее подвижны звенья и тем выше температуры, при которых наблюдаются максимумы механических потерь и наоборот.

На температурных зависимостях тангенса угла механических потерь и модуля механических потерь исходного ПП отмечены максимумы, соответствующие α , β , γ -переходам при температурах 142 °C, 34 °C и 152 °C, соответственно. Для модифицированного ПП максимумы тангенса угла механических потерь смещаются в сторону меньших температур, что свидетельствует о повышении подвижности участков цепей макромолекул в этих зонах.

Во всех спектрах химически модифицированного ПП, не подвергнутого экстракции, в низкотемпературной области – 60 – 70 °C появляются максимумы на кривой тангенса угла механических потерь, и на кривой температурной зависимости модуля механических потерь, обусловленные наличием в нем эластомерной фазы в свободном состоянии, и соответствующие ее сегментальной подвижности. Температура этих переходов возрастает с ростом количества вводимого модификатора. Также отмечено, что с повышением содержания эластомера происходит сдвиг максимумов α , β , и γ -переходов в более низкотемпературную область, расширение температурной области переходов и увеличение площади под ними. Это нами связано с повышением дефектности внутри кристаллических областей за счет увеличения степени разветвленности. Этот же эффект на-

блюдается и при исследовании образцов модифицированного ПП, подвергнутого экстракции.

В высокотемпературной области можно отметить различия в релаксационном поведении исследуемых систем. Переход в вязкотекучее состояние для модифицированного ПП происходит при более низких температурах по сравнению с немодифицированным полимером и полимером, модифицированным при низких скоростях сдвига, где прививка незначительна. Это можно связать с увеличением дефектности кристаллитов, образующихся при кристаллизации разветвленных полимеров, что подтверждено методами рентгеноструктурного анализа.

Проведенные исследования показали, что положение высокотемпературного перехода связано с молекулярной подвижностью физических узлов в аморфной фазе и микроблоков, дискретность этого перехода для модифицированного полимера свидетельствует о разной степени плотности в различных участках аморфной фазы (межкристаллитной, межсферолитной и т. д.), а зафиксированное отсутствие мультиплетного характера этого перехода подтверждает высокую релаксационную подвижность во всех зонах аморфной фазы.

Таким образом, модификация ПП в процессе переработки эффективна и приводит к расширению диапазона регулирования реологических и релаксационных свойств расплавов материала, снижению уровня вязкости в процессе переработки и ускорению протекания релаксационных процессов. С использованием математических моделей процессов экструзии, разработана методика определения оптимальных режимов процесса модификации ПП эластомерными веществами при переработке, эффективность которой подтверждена экспериментальными данными.

Исследовали влияние широкого спектра известных и практически не применяемых ранее олигомерных и низкомолекулярных модификаторов на свойства ПП. Наиболее эффективным оказалось воздействие trimетилсиликсифенилсилона (ТМСФС), октаметилциклотетросилоксана (ОМЦТС), олигооксипропиленгликоля (ООПГ) и кремнийорганического каучука (СКТН-А) на реологические, релаксационные, структурные и деформационно-прочностные свойства ПП, модифицированного в процессе его переработки.

Реологические свойства модифицированного полимера оценивали по изменению ПТР и данных капиллярной вискозиметрии. При построении кривых течения учитывали входовые поправки. Расчет входовых потерь проводили по методу Бегли. Установлено, что введение указанных модифицирующих добавок в среднем понижало величину входовых потерь приблизительно в 3 раза. В то же

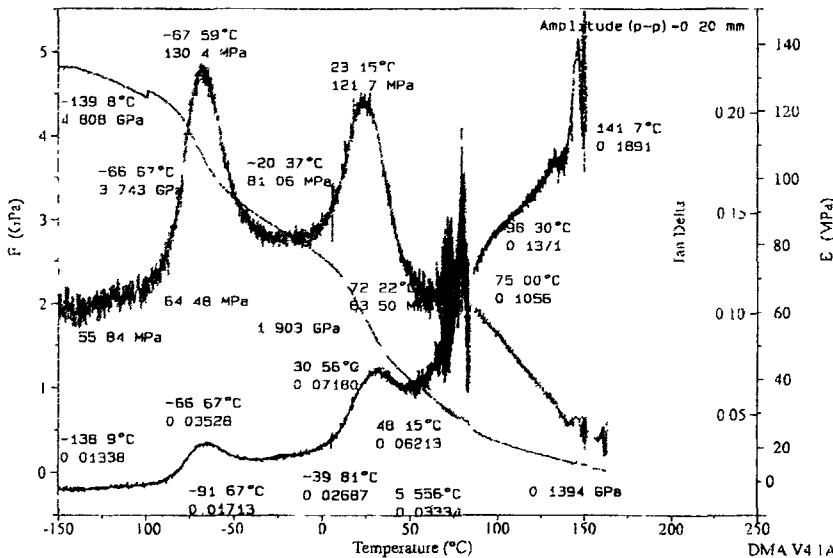


Рис. 11 Результаты динамического-механического анализа ПП, модифицированного эластомером

время, начало нерегулярности течения, которое определяли по перегибу на кривой зависимости входовых потерь от напряжения сдвига, смешалось в сторону больших напряжений.

В связи с тем, что входовые эффекты и неустойчивый режим течения, связанны с развитием высокоэластической деформации в расплавах полимера,

изучались свойства расплавов модифицированного ПП с помощью специальной установки, в режиме одноосного растяжения при постоянной величине приложенной силы Установлено, что значение полной деформации увеличивается во времени для всех композиций, но для модифицированного ПП заданное значение деформации достигается гораздо быстрее, чем для исходного ПП Введение кремнийорганического каучука приводит к снижению показателя растяжения расплава приблизительно в 5 раз Следовательно, модифицированный ПП легче деформируется в процессе переработки при одном и том же усилии

Возможность снижения температуры переработки подтверждается также результатами, полученными при замере крутящего момента на валу двигателя в процессе переработки модифицированного материала на пластографе "Брабендер" Установлено, что введение добавок ТМСФС, ОМЦТС и СКТН-А способствует уменьшению крутящего момента на 18–25 %.

Для характеристики реологических свойств ПП по данным капиллярной вискозиметрии рассчитывали значение индекса течения n , который позволяет оценить степень аномалии вязкого течения, и коэффициент консистенции μ при температурах 190, 210, 230 °C результаты исследований приведены в табл. 1

Кривые релаксационного спектра, полученные с помощью разработанной методики по результатам вискозиметрических испытаний смещаются в сторону меньших времен релаксации

Присутствие олигомерных модифицирующих добавок приводит к ускорению протекания релаксационных процессов при деформировании образцов в условиях постоянных нагрузений, что определяет повышение значений прочностных характеристик изделий из модифицированного ПП, изменение прочности при растяжении профильных образцов Результаты реологических исследований были использованы для оптимизации технологических режимов переработки

Таблица 2
Реологические характеристики модифицированного ПП

Состав материала	Индекс течения n при температурах, °C			Коэффициент консистенции, μ (Па·с) при температурах, °C		
	190	200	210	190	200	210
ПП	2,90	3,00	3,00	16,98	13,18	8,13
ПП + 0,5% ТМСФС	2,85	2,80	2,98	13,80	9,77	5,89
ПП + 0,5% СКТН	2,78	2,87	2,76	11,75	9,12	5,62
ПП + ОМЦТС	2,80	2,89	2,82	11,85	9,81	6,10

Анализ влияния модификации на технологические параметры литья под давлением ПП показал, что при постоянном напряжении сдвига одинаковый расход расплава обеспечивают температуры 190 °С для модифицированного ПП и 230 °С для исходного. Эти данные хорошо согласуются с результатами замера длины спиралей материалов, отлитых в форму при различных температурах. Достигнутые при модификации эффекты позволяют уменьшить давление литья, время выдержки под давлением, что в свою очередь определит сокращение технологического времени цикла литья под давлением изделий из модифицированного ПП.

Определено, что наибольшие значения прочности достигаются при модификации ПП 1 % масс. ОМЦТС и 0,5 % масс. СКТН-А (рис. 12). Показатель относительного удлинения при растяжении изменялся практически аналогично.

Исследовали влияние добавок на надмолекулярную структуру ПП. Определяли плотность образцов, степень кристалличности и размер кристаллитов с помощью широкоугловой рентгенографии и дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК). Из зависимости среднего радиуса сферолитов от содержания модификаторов заключили, что при повышении содержания добавок радиус сферолитов уменьшается. Кристаллические образования становятся более однородными по размерам, что и определяет повышение прочностных характеристик модифицированных образцов, при этом добавки не входят в состав сферолитов,

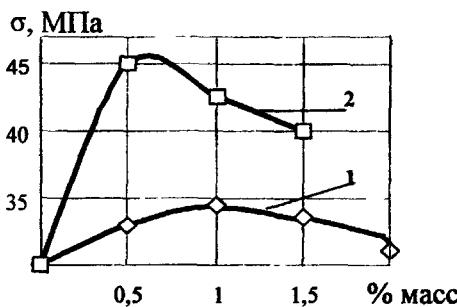


Рис. 12. Зависимость прочности при растяжении образцов модифицированного ПП, от количества вводимого модификатора: 1 – ОМЦТС; 2 – СКТН-А

а располагаются в межкристаллитных, неупорядоченных областях, повышая плотность упаковки. Существенное уменьшение разброса размеров сферолитов при введении 0,5 % – 1 % масс. модификаторов приводит к 15–25 % возрастанию показателя прочности. Плотность и степень кристалличности изменились не значительно.

Используя эксперимен-

тальные данные ультразвуковых исследований определили, что введение небольших количеств модификаторов (0,5–2 %) оказывает значительное влияние на подвижность сферолитной структуры и, как следствие, облегчение процессов ориентации в модифицированном ПП. Показано, что значительное повышение количества функциональных групп в поверхностных слоях изделий из модифицированного ПП, а также усиление межмолекулярного взаимодействия в полимерной системе в процессе ориентации способствует возрастанию прочности и поверхностной энергии, что позволяет отказаться от стадии предварительной активации поверхности изделий при различных видах их декоративного оформления. Расчет полной поверхностной энергии образцов по экспериментальным данным проводился с помощью специально разработанной методики.

Учитывая влияние модификаторов на термоокислительную стабильность ПП изучалась кинетика ингибиционного окисления модифицированного ПП в присутствии современных эффективных промышленных стабилизаторов: Irganox-168, Irgafos, Irganox B-215. Установлено, что кремнийорганические модификаторы способствуют уменьшению критической концентрации антиоксиданта в расплаве полимера. Изучение кинетики расходования антиоксиданта IrganoxB-215 в расплаве полимера показало, что присутствие модифицирующих веществ замедляет расходование антиоксиданта и в расплаве и в твердом полимере. Установлено также повышение эффективности действия антиоксиданта IrganoxB-215 в ПП под влиянием кремнийорганических добавок, которые не участвуют в реакции окисления и слабо влияют на скорость деструкции в отсутствие антиоксиданта. Определено оптимальное соотношение добавки и стабилизатора. Определен температурный предел действия добавки на эффективность антиоксиданта: выше 210°C добавка не изменяет параметры ингибиционного окисления.

Таким образом, проведено определение типа, оптимального содержания и технологических режимов введения модифицирующих добавок в ПП и процессы его деструкции при переработке.

Глава 4 посвящена разработке эффективных методов получения композиционных материалов на основе модифицированного ПП.

Значительное количество факторов, протекающих при переработке композиционных материалов, энергоемкость, высокая стоимость сырья и оборудования, влияние которых должно быть учтено, вызывают затруднения в проведении полного набора экспериментов для оптимизации технологических режимов и

рецептуры композиционных материалов, в связи с чем возникает необходимость разработки методов оптимизации рецептуры композитов. Наиболее актуальным и перспективным для решения данной проблемы является использование методов математической статистики, в частности планирования оптимального эксперимента. Преимущество метода состоит в возможности получения адекватных математических моделей, описывающих влияние состава композиционного материала на его свойства при одновременном варьировании концентрации нескольких компонентов. Экспериментальные исследования, построенные в соответствии с полными факторными или ортогональными планами экспериментов, обуславливают возможность получения адекватных физико-математических моделей «состав — свойство» без проведения полного набора экспериментов. Полученные модели, выраженные в виде регрессионных уравнений, позволяют проводить научно обоснованную оптимизацию рецептуры многокомпонентного композиционного материала и условий его переработки в изделия с заданным комплексом свойств.

Планирование составов и диапазонов варьирования концентрации компонентов композиционных материалов на основе ПП проводилось на основе изучения влияния параметров различных видов наполнителей на комплекс свойств модифицированного ПП.

Для этих целей изучали влияние дисперсных наполнителей, таких как карбонат кальция, тальк, асбест и др., на свойства композитов на основе модифицированного ПП, перерабатываемого в процессах червячной и двухчервячной экструзии, литья под давлением.

Подробное изучение характера изменения свойств композиционных материалов с 30 – 45 % масс. карбоната кальция и асбеста, на основе ПП модифицированного ООПГ и СКТН, показало снижение эффективной вязкости и времени релаксации расплавов композитов с модифицированной матрицей. Сохранение неизменной температуры плавления, подтвержденное методом ДТА, постоянно степени кристалличности, а также положения, ширина и интенсивность кристаллических рефлексов (рентгеновская дифракция) свидетельствуют об отсутствии изменений в первичной кристаллической структуре модифицированного наполненного и ненаполненного ПП. Методами DMA и ТМА доказана неизменность температур релаксационных переходов. Изучение надмолекулярной структуры композиционных материалов методами малоуглового рассеяния поляризованного света определено снижение размеров надмолекулярных образо-

ваний и повышение размерной однородности. Определено, что присутствие модифицирующих веществ повышает подвижность структурных агрегатов в расплаве дисперсионаполненного ПП, способствует большему накоплению эластичной деформации и ориентационному упрочнению материала, модификаторы, располагаясь в межкристаллитных пространствах, облегчают подвижность структур наполненного ПП в ориентационных процессах. Задокументировано возрастание производительности процессов экструзии, за счет понижения адгезионного взаимодействия между расплавом и рабочими поверхностями оборудования, внешнего трения композиционного материала, что приводит к реальному понижению энергозатрат процесса переработки.

Определены оптимальные параметры литья под давлением ПП, наполненного карбонатом кальция и асбестом, в изделия с повышенными прочностными характеристиками, на основании анализа зависимостей формируемости (длины затекания расплава в стандартную «улитку») модифицированного ПП и удельных энергозатрат процесса от температуры и содержания модифицирующих веществ. Проводилась оптимизация состава композиционного материала, на основе модифицированного ПП для производства тканой тары и упаковки из высокоориентированной ленты. Наполнители вводились из концентрата на стадии предварительного смешения.

Для определения состава композита проводили предварительные исследования свойств композитов с карбонатом кальция. Исследовались качественный и количественный составы существующих наполнителей методами газопламенной хроматографии и рентгеноспектрального анализа, определение плотности, термомеханический анализ, определение размера и удельной поверхности частиц наполнителя. Исследовалось влияние режима формования плоской пленочной заготовки и температурного режима ориентирования нитей, при неизменных скоростных режимах формования и степени вытяжки нити на ее деформационно-прочностные показатели и линейную плотность. На основании анализа проведенных исследований определен состав композиционного материала и вид модифицирующей системы.

Оптимизации режима формования плоской ленты из композиционного материала на основе ПП предшествовали работы по изучению влияния технологических параметров процессов экструзии и последующей ориентации: распределение температур по зонам нагрева экструдера, распределение температур по

зонам формующей головки, высота до поверхности охлаждающей воды, температура и степень вытяжки нити при ориентировании и др., на свойства нити.

Результаты исследований свойств дисперсно-наполненных композиционных материалов на основе модифицированного ПП внедрены в производство тканой тары и упаковки, а также литьевых изделий.

Полученные экспериментальные данные и установленные качественные и количественные зависимости, обобщенные физико-математическими моделями типа «состав – свойство» послужили основой для решения актуальной проблемы разработки электропроводных композиционных материалов с пониженной горючестью.

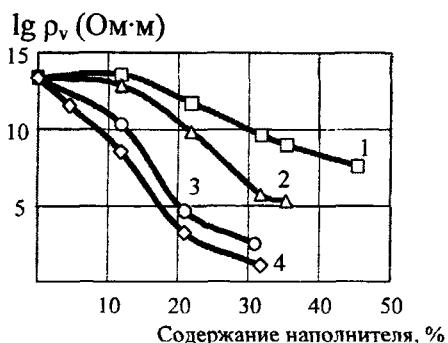


Рисунок 13 Зависимость удельного объемного электрического сопротивления образцов композитов от содержания наполнителя: 1 – порошок меди; 2 – графит ГЭ-4; 3 – ацетиленовая сажа; 4 – ацетиленовая сажа + ГР

Проведении исследований и выпуске водного ПП предпочтительно использовалась ацетиленовая сажа

Изучение влияния типа наполнителя на величину электропроводности ПП показало, что в исследованном интервале концентраций наполнителей (до 50 % масс.) углеродные наполнители, введенные в оптимальных режимах, обеспечивают соизмеримую с порошками металлов электропроводность композиционного материала

Наибольшей электропроводностью обладает саже-графитонаполненный ПП, вследствие того, что частицы сажи вовлекают значительное количество полимера в состояние переходного слоя, тем самым, увеличивая концентрацию графита в неупорядоченных областях, что определяет высокую электропроводность материала. Одновременно эти закономерности проверены по изменению

Показана эффективность и перспективность получения электропроводящих негорючих материалов на основе полипропилена (ПП). Проведено изучение влияния углеродных и металлических наполнителей на свойства электропроводных композиционных материалов с пониженной горючестью на основе модифицированного ПП.

Поскольку, в настоящее время ацетиленовая сажа выпускается в промышленном масштабе, то при промышленных партий электропро-

показателей теплофизических свойств, определенных с помощью специально разработанной методики Резкое возрастание теплопроводности ПП, наполненного графитом, в области концентраций 50 % масс. и более, является следствием образования непосредственного контакта между частицами наполнителя. Как показали исследования, наибольший эффект увеличения теплопроводности композиционного материала наблюдается при введении графита в материал, уже содержащий 15–20 % масс. ацетиленовой сажи, введенной на стадии предварительного смешения.

Измерение температурного коэффициента электрического сопротивления ПП, наполненного углеродными наполнителями (рис 13), показало, для таких материалов он является величиной положительной, из чего следует что возможно применение этих композиционных материалов для изготовления низкотемпературных нагревателей.

Изучение фотографий, полученных с помощью электронной микроскопии, показало, что при небольшом объемном наполнении полимера (5–10 %), наполнитель в основном распределен в виде отдельных частиц или небольших агломератов, явно просматривается переходной слой ПП, имеющий ориентированную структуру, толщина которого составляет 20–25 нм.

Изучение механизма проводимости композиционного материала подтвердило предположения о том, что на границе контакта сажа – ПП образуется двойной электрический слой, обусловленный инжекцией носителей зарядов из сажи в полимер. Если длина диффузии инжектированного заряда в прослойке полимера больше половины расстояния между частицами сажи, то при приложении электрического напряжения к этой системе происходит протекание электрического тока. Для того чтобы в наполненных полимерах реализовалась инжекционная электропроводность через тонкие прослойки полимера между частицами наполнителя, необходимо обеспечить равномерное распределение сажи в ПП, уменьшение числа агломератов наполнителя, чему способствует хорошее смешение на стадии подготовки и экструзии, введение модифицирующих добавок.

При выборе модифицирующей добавки для электропроводящего негорючего композиционного материала, учитывали эффективность влияния ее на свойства ПП, в том числе на изменение электропроводности. Предварительные испытания показали, что лучшие результаты достигались при введении СКТН-А. Полученные данные позволяют выбрать оптимальное количество добавки 1 – 1,5 % масс., при котором достигаются лучшие показатели деформационно-

прочностных свойств, морозостойкости и стойкости к растрескиванию, при достаточной производительности. Показатель текучести расплава увеличивается, по отношению к композитам с немодифицированной матрицей, что облегчает переработку ПП такими методами, как литье под давлением и экструзия.

При прохождении электрического тока неизбежно интенсивное нагревание композита, для погружения возможности возгорания проведен выбор антиприренов, на основании изучения их влияния на процесс горения полимера.

Изучены механизмы ингибирования пламенных реакций в присутствии антиприренов различного химического состава, эффективность замедления пламенных реакций галогенсодержащими соединениями, участие галогенсодержащих молекул, атомов и ионов галогена в различных стадиях радикального цепного процесса горения ПП.

Плохое совмещение замедлителей горения с ПП способствует их интенсивной миграции на поверхность материала, что приводит к снижению эффективности огнестойкости. Установлено, что за счет уменьшения свободного объема полимерной матрицы и создания более плотной структуры ПП при модификации замедляется процесс миграции антиприренов.

Показано, что в присутствии кремнийорганических добавок повышается устойчивость композиций к термоокислительной деструкции. Получены количественные данные, характеризующие эффективность широкого класса галогенсодержащих соединений в качестве ингибиторов горения ПП, из которых выбран декабромдифенилоксид. В качестве синергиста галогенсодержащих антиприренов выбрана трехокись сурьмы.

Проведено исследование возможности использования червячно-дисковой экструзии для получения изделий из композиционного материала на основе модифицированного ПП, обладающего электропроводностью и пониженной горючестью. Выбор процесса червячно-дисковой экструзии обусловлен возможность реализации высоких сдвиговых деформаций, определяющих высокую смесительную способность метода, образование в материале необходимой структурной упорядоченности.

Оптимизация состава многокомпонентного электропроводного композиционного материала на основе модифицированного ПП, с пониженной горючестью, получение адекватных регрессионных моделей, описывающих связь состава и свойств композиционных материалов проводилась с помощью методов оптимального планирования эксперимента.

Эксперименты проводили по схеме полного факторного планирования второго порядка, сущность которого состоит в одновременном варьировании всех факторов по определенному плану.

При этом независимыми переменными являлись: содержание сажи ацетиленовой, декабромдифенилкисида, трехокиси сурьмы. Содержание графита элементного и модифицирующей добавки дивинилстирольного термоэластопласта не изменялось. При этом регрессионные уравнения модели позволяют изучить влияние каждого варьируемого параметра на свойства ПКМ, а также исследовать изменение одного показателя при варьировании всех входных параметров.

Функциями отклика являлись: прочность при разрушении, относительное удлинение, разрушающее напряжение при изгибе, удельная работа ударной вязкости, показатель текучести расплава, кислородный индекс.

В соответствии с планом эксперимента получены образцы композиционных материалов и исследованы их свойства. Обработка полученных экспериментальных данных с помощью регрессионного и корреляционного анализа, позволила определить значения коэффициентов регрессионных уравнений. Составлена модель из линейных квадратичных уравнений с учетом взаимодействия переменных, отражающая изменение свойств композиционного материала в зависимости от его состава:

$$\left\{ \begin{array}{l} Y_1=10,05-1,73X_1+2,36X_1^2,+0,87X_2-1,34X_2^2-0,54X_3+0,73X_1X_3; \\ Y_2=5,97-1,22X_1+1,35X_1^2,-3,03X_2-1,03X_3; \\ Y_3=13,67-1,56X_1+6,63X_1^2,+1,99X_2+4,23X_2^2+3,38X_3-0,66X_1X_2-1,63X_2X_3; \\ Y_4=6,66-1,05X_1-0,83X_1^2,-0,32X_2-0,54X_3-1,33X_3^2+0,87X_1X_2; \\ Y_5=10,42-0,19X_1+0,51X_1^2,-0,26X_2-0,24X_3+0,71X_2X_3; \\ Y_6=9,57+1,49X_1+0,42X_2+0,25X_2^2-0,79X_1X_2; \\ Y_7=-10,67-0,53X_1-0,01X_1^2,-0,47X_2-0,38X_3+1,56X_1X_3. \end{array} \right. \quad (3)$$

Проверку значимости коэффициентов системы (3) проводили по критерию Стьюдента. Оценку адекватности регрессионных уравнений проводили по критерию Фишера с использованием оценки вероятности равной 0,98.

На заключительном этапе работ решается задача многокритериальной оптимизации состава материала. В качестве обобщенного критерия оптимизации выбрана функция желательности Харрисона.

Для доказательства достоверности расчетных данных ставился контрольный эксперимент, который определил сходимость результатов и применимость разработанной математической модели.

В результате расчетным путем получена рецептура композиционного электропроводящего материала с пониженной горючестью на основе модифицированного ПП. Расчетные и полученные показатели свойств материала отличались не более, чем на 5 %, что подтвердило оптимальность рассчитанной рецептуры и хорошую сходимость метода оптимизации.

Указанная рецептура композиционного материала отличается от традиционных тем, что необходимый уровень проводимости обеспечивается при содержании электропроводящих наполнителей 35 %, при этом деформационно-прочностные показатели не ухудшаются, а даже несколько возрастают.

С помощью разработанной методики получены рецептуры композиционных материалов на основе модифицированного ПП, дисперсионаполненный с улучшенными технологическими свойствами, электропроводящие материалы, электропроводящие с повышенной морозостойкостью и улучшенными ударными характеристиками.

Таким образом, доказана эффективность применения предлагаемого метода, основанного на приемах оптимального планирования эксперимента для получения композиционных материалов на основе ПП с заданным комплексом свойств.

Разработанный метод использовался для оптимизации рецептуры много-компонентных композиционных материалов различных областей применения на основе модифицированного ПП и для оптимизации технологии производства изделий из них.

Применяя метод планирования полного факторного эксперимента, оптимизирована рецептура и технология производства тканой полимерной тары из композиционного материала на основе модифицированного ПП, наполненного карбонатом кальция.

При организации плана эксперимента независимыми переменными являлись температура коллекторной зоны экструдера, температура головки, температура в камере ориентирования.

Функциями отклика являлись: прочность нити при разрыве, относительное удлинение при растяжении, линейная плотность и толщина нити.

Результаты определения величин функций отклика, соответствующих плану эксперимента позволили определить регрессионную модель, описывающую влияние параметров переработки на свойства нитей и провести оптимизацию режимов получения нити ориентированной из дисперсионаполненного ПП для производства тканой упаковки. Модель использована для оптимизации производства тканой упаковки на предприятиях Ростовской области.

Глава 5. Применение теории подобия для экстраполяции оптимальных режимов переработки ПП и композитов на его основе.

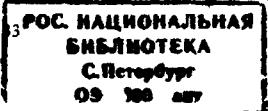
В настоящее время процессы предпроизводственной подготовки требуют большого расхода дорогостоящего полимерного сырья, электроэнергии, трудозатрат и времени. Поэтому разработка методов экстраполяции, рассчитанных теоретически или определенных эмпирически в лабораторных условиях оптимальных технологических режимов производства изделий на промышленное оборудование большей или заданной производительности, является проблемой актуальной и своевременной.

Предлагается метод экстраполяции оптимальных режимов переработки термопластов, основанный на принципе подобия в процессах пластических деформаций полимерных материалов. Применение метода обеспечит научно-обоснованную базу при разработке конструкции перерабатывающего оборудования.

Сформулированные в рамках метода требования определяются необходимостью поставить сравниваемые тела в сравнимые условия по времени и интенсивности протекания физических и физико-химических процессов, сопровождающих процессы переработки полимеров.

При этом использованы следующие условия подобия процессов пластического деформирования: коэффициент соответствия площадей поверхности деформирования и объемов моделируемой и реальной систем принять масштабом моделирования — n , рассчитывается по отношению геометрических размеров рабочих органов оборудования.

Необходимо учитывать, что с увеличением масштаба моделирования n отношение площади поверхности к объему уменьшается обратно пропорционально n . Формы рабочих поверхностей и отношения соответственных размеров деформирующих элементов равно n . Величина суммарной деформации сдвига развивающаяся в расплаве полимера в сравниваемые моменты времени одинако-



ва. Необходима аналогичная обработка рабочей поверхности, а также температура контакта.

Для обеспечения физического подобия, кроме соблюдения скоростных условий деформирования, необходимо и тепловое подобие процессов. Для обеспечения подобия условий деформирования в реальных условиях в расчетные формулы вводятся экспериментально установленные коэффициенты. Определено, что коэффициент, отражающий несоответствие скоростей деформирования ψ_0 , принимает значения от 1 до 0,4 (табл. 3).

Коэффициенты трения между прикасающимися поверхностями также должны быть одинаковы.

Для расчета скорости \dot{y} и времени деформирования t предлагается следующие

$$\text{выражения: } \dot{\gamma}_w = \dot{\gamma}_p \cdot n; \quad t_w = t_p \frac{1}{n^2}.$$

$$\text{Суммарная деформация сдвига в расплаве: } \gamma_w = n^2 \cdot \gamma_p.$$

Экспериментально определена зависимость коэффициента трения между прикасающимися поверхностями металла и расплава полимерного материала от температуры металла рабочих поверхностей, подтвердившая применимость метода.

Технологические параметры зоны пластикации в процессе литья под давлением ГПИ на горизонтальных литьевых машинах и термопластавтоматах рассчитываются так же, как и в процессе червячной экструзии.

Таблица 3

Обобщенные экспериментальные данные

Масса деформируемого расплава полимера, кг	5	6	20	50	100
Коэффициент, отражающий несоответствие скоростей деформирования, ψ_0	0,80	0,70	0,60	0,55	0,50

Исходные данные для расчета показателей процесса пластической деформации расплавов ГПИ при экструдировании получают с помощью известных и широко применяемых математических моделей и существующего программного обеспечения систем автоматизированного проектирования технологических процессов экструзии термопластов.

Предлагается проектировать технологические процессы экструдирования ГПИ на оборудовании заданной производительности по величине ненаблюдаемых параметров, инвариантных от геометрических размеров рабочих органов аппара-

тов (плако-цилиндровой пары и геометрии формующей оснастки). Такими параметрами являются распределение скорости деформации расплава, величина деформации сдвига и время пребывания полимера в зоне дозирования червячных и двухчервячных экструдеров и дисковой зоне дисковых и комбинированных червячно-дисковых экструдеров.

Экспериментальные исследования позволили определить необходимые физические характеристики процесса червячно-дисковой экструзии полипропилена и провести оптимизацию технологического режима с учетом критерия интенсивности термомеханодеструкции. Исследования проводились в условиях реального промышленного производства на комбинированном червячно-дисковом экструдере КЭЧД-45, производительностью 5 кг/ч, диаметром шнека 20 мм, диаметром диска 120 мм, отношением $L/D=8$.

Параметры, инвариантные от геометрических размеров аппарата: суммарную деформацию сдвига и время пребывания расплава полимера в дисковой зоне экструдера, были рассчитаны с помощью специально разработанной математической модели процесса червячно-дисковой экструзии термопластов.

Разработанная математическая модель процесса червячно-дисковой экструзии отличается тем, что в ее основу положено реологическое уравнение состояния, учитывающее вязкоупругие свойства расплава ПП. Для этих целей выбрано уравнение состояния Уайтта-Метцнера наиболее точно описывающее реологическое поведение вязкоупругой жидкости при ее вынужденном течении между двумя дисками.

Конструктивные особенности аппарата и условия проведения процесса переработки определяют возможность использовать следующие упрощающие предположения: движение материала в диско-



Рис. 14 Принципиальная схема червячно-дискового экструдера

вой зоне экструдера сводится к плоскому варианту вынужденного, установившегося течения сплошной несжимаемой вязкоэластичной жидкости между двумя дисками в изотропных условиях без учета возникновения вторичных циркуляционных потоков. На основании анализа этой задачи построена математическая модель процесса червячно-дисковой экструзии.

Разработано оригинальное решение задачи о расплаве полимера между двумя осесимметричными дисками

Для расчета параметров математической модели процесса червячно-дисковой экструзии разработан простой, доступный в реализации алгоритм, моделирующий процесс, численное решение в котором осуществляется методом сеток с постоянным шагом.

Апроксимацию производили симметричными разностями. Для конвективных членов двух аппроксимаций применялась схема с центральными разностями, а для обеспечения устойчивости метода применяем монотонную схему А.А. Самарского.

Вычисления вязкости производили однородными разностями. Исходная схема решалась с помощью чередующихся приближений. Для получения решения всей системы частные производные заменяли количественно разностными соотношениями, а полученные трёхдиагональные алгебраические схемы решали методом прогонки.

С помощью предлагаемой модели, получена возможность определять следующие параметры установившегося течения расплава полимера в дисковом узле оборудования: распределение значений скорости деформирования по попечному сечению дискового зазора; время пребывания полимера в зоне интенсивных термомеханических воздействий; траекторию движения потока полимера; величину сдвиговой и нормальной составляющих тензора напряжений деформации расплава; факторы, влияющие на конечный структурный порядок – ориентирующие напряжения, накопленную суммарную деформацию сдвига, показатели, позволяющие рассчитывать энергосиловые параметры процесса – удельную работу вязкого трения и суммарный крутящий момент на валу двигателя

Получены выражения для расчета нормальной и сдвиговой составляющих тензора напряжений:

$$\tau_{12} = K \cdot \left(\frac{r \cdot \varpi}{B} \right)^{\frac{1+2 \ln \eta_0}{\delta \ln \nu}},$$

Преобразуя полученные с помощью разработанной модели выражения, получим формулу для расчета объемного расхода материала при червячно-дисковой

$$\text{экструзии } Q = \frac{\pi \cdot n \cdot R_1^{\frac{4+\frac{1}{n}}{n}} \cdot \omega^2}{2^{\frac{3-\frac{1}{n}}{n}} \cdot (3n+1) \cdot B^2 \left(G \cdot n\right)^{\frac{1}{n}}}, \text{ где } \frac{1}{n} = \frac{\partial \ln \eta_a}{\partial \ln \gamma}$$

Деформацию сдвига в зазоре между вращающимся диском и неподвижным корпусом определяем из следующего выражения:

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{n} \left(\frac{2}{3} \right) \frac{\omega R_2^3}{B} \cdot \left(1 - \frac{R_2^3}{R_1^3} \right) \cdot \left[R_1^2 \cdot \left(1 - \frac{R_2^2}{R_1^2} \right) \right],$$

где R_1 — радиус диска, R_2 — внутренний радиус корпуса; B — зазор между диском и корпусом, r — радиус формующего отверстия, ω — окружная скорость вращения диска, η_a — эффективная вязкость расплава полимера, G — значение релаксационного модуля расплава, n — индекс течения расплава полимера.

Анализируя указанные преобразования, получаем выражение для расчета средней скорости вращения червячно-дисковой пары проектируемого экструдера

па: $\omega = \frac{3Bn}{2\bar{\gamma}R_1}$, время пребывания потока полимера в дисковом узле экструдера

определяем при помощи следующих преобразований:

$$t = n^2 \cdot \frac{\pi B R_1^2}{Q} \cdot \left(1 - \frac{R_1^2}{R_2^2} \right);$$

$$t = \pi \cdot \frac{(R_1^3 - R_2^3)}{Q} = \left(\frac{2}{R_1} \right)^{\frac{3-\frac{1}{n}}{n}} \cdot \left(B^3 \cdot (3n+1) \cdot (G \cdot n)^{\frac{1}{n}} \cdot (R_2^2 - R_1^2) \right).$$

Результаты расчета исходных данных для проектирования конструкции аппарата и технологического процесса производства профильных изделий из полипропилена с улучшенными технологическими и эксплуатационными характеристиками на комбинированном червячно-дисковом экструдере производительностью 250 кг/ч, диаметром червяка 160 мм и диаметром диска 427 мм: величина суммарной деформации сдвига — 7440, напряжение сдвига — 1278 МПа, нормальные напряжения — 385 МПа, средняя скорость сдвига в дисковой зоне — 200 c^{-1}

В 6 главе дано описание объектов исследования и экспериментальных методик, использованных при изучении свойств ПП и композиционных материалов на его основе.

В качестве объекта исследований выбран ПП производства Томского и Новомосковского нефтехимических комбинатов Использовались стабилизаторы для переработки и долговременной термостабилизации ПП Irganox-1010, Irgafos-168, Irganox B-215

В качестве наполнителей применялись порошкообразные металлы, карбонат кальция, ацетиленовая сажа, технический углерод марок ПМС-80В и ПМЭ-100В, графит ГЭ-4

Молекулярно-массовые характеристики определяли методом температурного осаждения полимеров из раствора на приборе ТОП-1.

Реологические свойства исследовали под данным капиллярной вискозиметрии на приборе Instron3200.

Для изучения структуры и релаксационных переходов исходного сырья и модифицированных материалов применяли: дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), термический и динамический механические анализы (ТМА и ДМА) на приборах фирмы «Du Pont Instrum» в широком интервале температур, с компьютерной обработкой данных. Средний радиус сферолитов определяли рассеиванием поляризованного света под малыми углами. Акустическим методом определяли и рассчитывали динамические модули упругости, сдвига, всестороннего сжатия, растяжения, а также адабатическую сжимаемость и коэффициент Пуассона. Методом аннигиляции позитронов на установке «Время жизни» измеряли спектр времени жизни позитронов Полученные результаты обрабатывали и по ним рассчитывали свободный объем и концентрацию дефектов в аморфных зонах образцов. Исследование структуры полимера методом аннигиляции позитронов проводили на «ORTEC». Оценку пристенного трения по стальной подложке с чистотой поверхности v9 осуществляли на трибометре ТР-6М. Испытания на ползучесть и долговременную прочность проводили на специальном стенде СТШ-6 Термоокисление ПП проводили в специальной манометрической установке, усовершенствованной введением поглотительной ячейки, наполненной КОН для удаления летучих продуктов из зоны реакции.

Горючность определяли по методу кислородного индекса (КИ) и методом определения стойкости пластических масс к воспламенению Оценку дымообра-

зующей способности проводили в режимах тления и пламенного горения и методом измерения оптической плотности задымления.

В заключении главы дан анализ погрешности измерений и статистическая обработка данных, а также методики регрессионного и корреляционного анализов, использованных при исследованиях.

ВЫВОДЫ:

1. Путем исследования влияния термомеханических воздействий, модификаторов и наполнителей, введенных в процессе переработки на комплекс свойств расплавов ПП и композиционных материалов на его основе найдены пути решения важной народнохозяйственной проблемы – получения изделий из ПП с заданными свойствами непосредственно в процессе переработки.

2. Показана возможность регулирования физико-механических свойств полипропилена за счет варьирования параметров термомеханического воздействия в процессах червячной, дисковой и червячно-дисковой экструзии. Определены и изучены режимы переработки ПП, которые обеспечивают понижение интенсивности процесса деструкции ПП. Из полученных данных следует, что в реальных условиях процессов переработки ПП механоинициирование деструкции будет происходить существенно быстрее термического и термоокислительного. Показано, что в любом процессе существует диапазон минимальных скоростей образования свободных радикалов и определенные значения деформаций расплавов ПП при переработке, обуславливающие минимизацию выделения разветвляющих агентов – гидропероксидов, которые являются оптимальными для переработки ПП.

3. Исследовано влияние модифицирующих добавок различной природы на свойства ПП. Разработан метод модификации ПП малыми количествами модифицирующих веществ различной природы и возможность направленного регулирования свойств композиционных материалов на основе ПП за счет изменения реологических, релаксационных и структурных характеристик полимерной матрицы.

4. Исследовано влияние дисперсных наполнителей на реологические, структурные и механические свойства композиционных материалов на основе ПП, определены виды модификаторов и наполнителей композиционных материалов различного назначения. Показано, что эффективным методом получения электропроводных материалов на основе ПП является наполнение полимера углерод-

ными наполнителями. Разработаны методы модификации свойств ПП путем введения модификаторов и гентицированных, приводящие к повышению физико-механических показателей и условий переработки, что расширяет их область применения.

5. Разработан эффективный метод получения композиционных материалов на основе модифицированного ПП с заданным комплексом свойств, с использованием приемов планирования оптимального эксперимента. Получены оптимальные рецептуры электропроводящих негорючих композитов и композиционных материалов с заданными прочностными и улучшенными технологическими свойствами, предназначенные для производства тканой тары.

6. Впервые применена теория подобия пластически деформированных тел для масштабирования технологических режимов производства изделий из полимерных материалов. Предложен метод экстраполяции оптимальных режимов переработки ПП, определенных в лабораторных условиях на промышленное оборудование и расчета его конструктивных элементов.

7. Получен блок математических моделей, разработан алгоритм и рабочие программы для расчетного определения рецептуры композиционных материалов и оптимальных режимов переработки термопластов и композитов на их основе с учетом масштабирования на оборудование заданной производительности. Композиционный материал внедрен в производство низкотемпературных нагревателей и осадительных электродов полимерных электрофильтров. Комплекс программ, моделирующих процесс червячно-дисковой экструзии термопластов включен в состав современной автоматизированной системы проектирования процессов экструзии полимеров.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Данилова-Волковская Г.М., Гурвич Ю В Анализ состава и свойств технологических добавок на основе карбоната кальция // Пласт. массы — 2000. — № 2 — С.41 — 42.
2. Данилова-Волковская Г.М., Гурвич Ю В. Технологические особенности процессов в низко- и высокоскоростных экструдерах // Пласт. массы. — 2001 — № 11. — С.41 — 42.
3. Данилова-Волковская Г М Оптимизация процесса червячно-дисковой экструзии с помощью методов математического моделирования // Математические методы в технике и технологиях: Сб науч тр. — Тамбов, 2002 — С 46 — 48.

4. Данилова-Волковская Г.М Технологические аспекты производства ориентированной полипропиленовой ленты // Пласт. массы — 2002 — № 8. — С.39—41.
5. Данилова-Волковская Г.М Моделирование процесса термомеханодеструкции полипропилена //Математические методы в технике и технологиях: Сб. науч. тр. — Ростов н/Д., 2003. — С. 38 — 39.
6. Данилова-Волковская Г.М.Электропроводящий материал с пониженной горючестью на основе полипропилена //Пласт. массы.—2002 — № 3. — С. 46—48.
7. Данилова-Волковская Г.М., Торнер Р.В Методика расчета реологических и релаксационных показателей расплавов полимеров по данным капиллярной вискозиметрии // Пласт. массы. — 2003. — № 5 — С 36 — 37.
8. Данилова-Волковская Г.М., Торнер Р.В. Критерий процесса термомеханодеструкции полипропилена, подвергнутого интенсивным сдвиговым деформациям // Пласт. массы. — 2003. — № 5. — С. 41 — 43.
9. Данилова-Волковская Г.М. Исследование влияния кремнийорганических добавок на свойства модифицированного полипропилена // Пласт. массы. — 2005. — № 2. — С. 41 — 48.
10. Данилова-Волковская Г.М. Применение теории подобия к оптимизации режимов экструдирования полипропилена // Пласт. массы. — 2005. — № 3. — С. 42 — 46.
11. Данилова-Волковская Г.М. Расчет оптимальных технологических режимов экструзии с помощью математической модели процесса и экстраполяция на оборудование высокой производительности // Хим. пром-сть сегодня. — 2005 — №2. — С. 41—46.
12. Данилова-Волковская Г.М. Технология процесса производства тканой полимерной упаковки // Хим. пром-сть сегодня» — 2005. — № 3 — С 37 — 41.
13. Микитаев А.К., Данилова-Волковская Г.М. Исследование свойств полипропилена, модифицированного в процессе переработки эластомерами // Электронный журнал «Исследовано в России». — т. 259, С. 2786 — 2794.
14. Данилова Г.М. Оптимизация режимов червячно-дисковой экструзии полипропилена и экстраполяция на оборудование заданной производительности с помощью математической модели процесса // Конструкционное технологическое и организационное обеспечение гибкого автоматизированного производства сельскохозяйственных машин: Сб. науч. тр. — Ростов н/Д., 1996. — С.141 — 148.

15. Данилова Г М Использование критерия глубины протекания деструктивных процессов в полипропилене для оптимизации технологии получения профильных изделий // Конструкционное технологическое и организационное обеспечение гибкого автоматизированного производства сельскохозяйственных машин: Сб. науч. тр. — Ростов н/Д., 1996. — С. 137 — 141.
16. Данилова Г М Оптимизация технологии получения ориентированной полипропиленовой нити // Новая техника и технология в производстве сельскохозяйственных машин: Сб. науч. тр. — Ростов н/Д., 2002. — С. 3 — 8.
17. Данилова Г.М , Будницкий Ю.М. Регулирование свойств термопластов в процессе червячно-дисковой экструзии / Моск. Хим.-технол Ин-т, 1992. 6 с. Деп. в ВИНИТИ. 17.12.92. № 3904.
18. Будницкий Ю.М., Кочеров В.Л , Данилова Г М Модификация термопластичных материалов в процессе переработки // Полимермаш-91: Тез. докл. Все-союз. — науч.-технич. конф. — Киев, 1991. — С. 53.
19. Будницкий Ю М , Данилова Г М. Термопластичные материалы с улучшенными свойствами // Проблемы и перспективы развития производственного объединения Томский нефтехимический комбинат: Тез докл. 5-го отрасл. совещ. — Томск, 1991 — С 139
20. Данилова Г М., Будницкий Ю.М Регулирование свойств полипропилена в процессе червячно-дисковой экструзии // Проблемы и перспективы развития.. Тез. докл. 6-го отрасл совещ. — Томск, 1992. — С.18 — 19.
21. Будницкий Ю.М., Данилова Г.М. Реологические свойства системы на основе полипропилена //«Реология-93»: Тез. докл. науч-техн. конф. — Днепропетровск, 1993. — С. 11.
22. Данилова Г.М Модифицирование связующего для высоконаполненных систем на основе полипропилена // Композиционные материалы. Технологии и производство: Тез. докл. Междунар. конф. Киев, 1994. — С. 144.
23. Данилова Г.М Влияние теплосилового воздействия на свойства полипропилена // Прогрессивные полимерные материалы технология их переработки и применение: Тез. докл. науч.-техн. конф. — Ростов н/Д., 1994. — С.41.
24. Данилова Г.М., Будницкий Ю.М. Электропроводящий композиционный материал на основе полипропилена // Там же. — С. 45.
25. Данилова Г.М Наполненные материалы на основе полипропилена с улучшенными эксплуатационными характеристиками // Тез. докл. науч.-техн. конф «Прогрессивные полимерные материалы ...Ростов н/Д., 1995. — С. 30— 32.

- 26 Danilova-Volkovskaya G M , Mikitaev A K , Zaikov G E Polypropylene properties control by the method of modification // Journal of the Balkan tribological association. 2005 — V. 11. — № 2. — p. 242 — 250.
27. Danilova-Volkovskaya G M , Zaikov G E Extrapolation method of the optimal modes for propylene extrusion // Journal of the Balkan tribological association 2005 — V. 11. — № 2. — p. 250 — 256
28. Danilova-Volkovskaya G M., Mikitaev A K , Zaikov G E Polypropylene properties control by the method of modification // Essential results in chemical physics and physical chemistry / Ed G. E Zaikov -- New York Nova science publishers, 2004 -- P. 135 -- 141
- 29 Danilova-Volkovskaya G.M , Zaikov G.E Extrapolation method of the optimal modes for propylene extrusion // Essential results in chemical physics and physical chemistry / Ed G E Zaikov -- New York: Nova science publishers, 2004 P 142 — 148.
- 30 Данилова Г.М Определение удельной поверхности дисперсных наполнителей и качества смешения наполненных термопластов: Метод указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Конструкц запитные и спеч волокнистые композиты» /РГАСХМ. Ростов н/Д , 2002 — 17 с
31. Данилова-Волковская Г.М. Определение краевого угла смачивания и расчет поверхностной энергии полимерных волокнистых композиционных материалов: Метод указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Физико-химия и механика композиц. материалов»/ РГАСХМ Ростов н/Д 2002 - 13с
32. Данилова-Волковская Г.М. Расчет параметров реологических свойств и оптимизация рецептуры наполненных термопластов Метод указания к выполнению практик работ по дисциплине «Конструкц функцион. волокнистые композиты» РГАСХМ, 2002 — 23 с.
33. Данилова-Волковская Г М , Будицкий Ю М Гипофизические свойства полимерных композиционных материалов Учебное пособие / РХИУ Москва 2003 - 30 с

Подписано к печати 14 04 2005 г. Формат 60x84/16
Бумага офсетная Печать граверная
Объем 2,55 усл.п.л. 2,03 уч.-изд.п.
Заказ № 04/2005 Тираж 100

Редакционно-издательский отдел РГАСХМ ГОУ
344023, г. Ростов на Дону, ул. Страны Советов, 1

#13688

РНБ Русский фонд

2006-4
10306