

УДК 691.175.3

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЗМА МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ ГЕТЕРОКОМПОЗИТОВ

Рахматов Эркин Абдихафизович¹ - проректор по учебной работе, доктор философии по техническим наукам (PhD), e-mail: erkinraxmatov@rambler.ru.

Нафасов Жасур Химмат угли² - докторант, e-mail: nafasovz@mail.ru

Зиямухамедов Жавохир Улугбекович³ - самостоятельный соискатель, e-mail: javoxir1985@mail.ru

Тургуналиев Элбек Тухтаназар угли² - докторант, e-mail: elbek8500@rambler.ru

¹ Университет экономики и педагогики, негосударственное образовательное учреждение, г. Карши, Узбекистан.

² Ташкентский государственный транспортный университет г. Ташкент, Узбекистан.

³ Ташкентский научно-исследовательский химико-технологический институт, г. Ташкент, Узбекистан.

Аннотация. В статье приведены результаты исследований структурообразования в гетерокомпозиционных системах при механо-химической модификации. Изучен механизм движения частиц при механовоздействии и активация частиц модифицированных сажа содержащим отходом газохимической промышленности.

Ключевые слова: механоактивация, механо-химическая активация, структурообразование, наполнитель, каолин, агломерат, физические и химические свойства, волокнистый наполнитель.

Abstract. The article presents the results of studies of structure formation in heterocomposite systems during mechano-chemical modification. The mechanism of movement of particles under mechanical action and the activation of particles modified by soot-containing waste from the gas chemical industry have been studied.

Keywords: mechanical activation, mechanical and chemical activation, structure formation, filler, kaolin, agglomerate, physical and chemical properties, fibrous filler

Введение. В настоящее время одной из важнейших задач современного материаловедения является создание новых материалов для работы в агрессивных средах и экстремальных условиях. Полимерные композиционные материалы широко применяются в промышленности и технике для защиты металла от агрессивных и механически абразивных сред. Для разработки составов композитов на основе полимеров важным является создание и моделирование их свойств для обеспечения им заданных эксплуатационных характеристик. Не секрет, что добавление наполнителей в композиционные материалы на основе полимеров напрямую влияет на механические, физические и химические свойства материала. Спектр полимерных связующих очень широк, при этом выбор связующего даёт возможность учитывать их возможность для внедрения в реальных условиях производства для машиностроения.

Одним из крупнейших предприятий Республики Узбекистан работающим по современной технологии, является СП ООО «Uz-Kor Gas Chemical» с производственной мощностью 83 тыс. тонн. Как и в любом производственном предприятии, ежегодно образуется более 109 тыс. тонн отхода производства-пиролизного конденсата [1-3]. Полимерно-сырьевая база даёт возможность перспективы применения результатов исследований на производстве для развития машиностроительной отрасли.

Обзор литературы. Одной из важнейших задач современного материаловедения является создание материалов для работы в экстремальных условиях при напряжениях и под воздействием агрессивных сред и т.п. В решении этих задач существенная роль принадлежит использованию полимерных материалов и их соединений – наполнителями, карбидами, и

разными отходами, которые, наряду с высокой твердостью и тугоплавкостью, обладают высокой прочностью, специфическими физическими и химическими свойствами [4,5].

Механохимия является наукой, развивающейся на грани химии и механики: она тесно связана также с другими областями науки и техники, с физикой, в особенности с физикой твердого тела, биофизикой, физической химией, технологией полимеров, химией и технологией неорганических веществ, биохимией, молекулярной биологией, бионикой. Механохимия, отбирая и перерабатывая определенные факты и закономерности, взятые из всех этих областей науки, в свою очередь выдвигает собственные закономерности и выводы, способствующие делу развития и обогащения породивших наук. В самом общем определении, механохимию можно назвать наукой, которая изучает взаимные превращения механической и химической энергии, протекающие в телах [6]. Но создание единого, всеобъемлющего представления, всесторонне отражающего все аспекты механохимического процесса, должно основываться на знании сложной структуры исследуемого объекта, которая обусловлена числом уровней надмолекулярной организации. Механохимическое явление включает в себя две основные составные части: механохимическую, определяющую превращение механической энергии в химическую, и хемомеханическую, представляющую собой выделение механической энергии, вследствие протекания химических реакций.

В практике порошковой металлургии широко используют вибрационные мельницы, обеспечивающие быстрое и тонкое измельчение обрабатываемых материалов, например, карбидов и других тугоплавких соединений различных металлов, при производстве твердых сплавов и др. Кулисные мельницы гораздо редко применяются для получения порошкового материала. При производстве порошкового наполнителя используют вибромельницы различных типов и конструкций, различающиеся главным образом по технологическим и конструктивным признакам [7]. В соответствии с технологическими признаками их подразделяют по типу размола (сухое измельчение или мокрое) и характеру работы (периодического действия или непрерывного). К конструктивным признакам относят тип возбудителя колебаний (эксцентриковые или дебалансные), форму корпуса мельницы (цилиндрический, прямоугольный), тип ее опоры и т.д.

Наиболее редко распространены кулисные мельницы, кривошип которых приводится во вращение от электродвигателя через эластичную муфту.

С целью изучения влияния механоактивации как одного из методов физической модификации минерального наполнителя были проведены структурные исследования наполнителя АКТ-10 до и после механоактивации совместно с армирующими наполнителями. Процесс механоактивации проводили в лабораторных условиях на установке Miller 500 и на установке кулисной мельнице для получения механоактивированной модификации. Вместе с тем возник интерес изучения механизма движения частиц при механоактивации и её влияние на сам процесс. В связи с этим нами был изучен механизм движения частиц при механоактивации.

Методы. В целях теоретического изучения процесса механоактивации использовали разمول материалов, учитывая траекторию движения активатора кулисных мельниц (рисунок 1).

Вращение кривошипа вызывает колебания коромысла, а коромысло, в свою очередь обеспечивает крутильные и наступательные движения камня, где прикреплены корпуса мельницы, загруженной размольными телами и измельчаемым материалом. Частота вращения вала составляет от 1000 до 3000 об/мин, амплитуда колебаний корпуса мельницы – 600 мм.

Размольные тела, получая частые импульсы от стенок корпуса мельницы, совершают сложные движения. Они подскакивают, соударяются и скользят по стенкам корпуса мельницы. В результате трения о стенки мельницы они начинают вращаться. На частицы измельчаемого материала действуют ударные, сжимающие и срезающие усилия переменной величины. Ударный импульс единичного размольного тела в кулисомельнице по сравнению с ударным импульсом в шаровой вращающейся мельнице относительно велик.

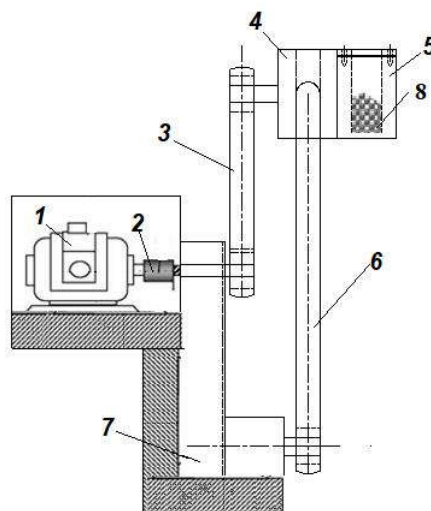


Рис. 1. Схема кулисной мельницы: 1 - электродвигатель; 2 – соединительная муфта; 3- кривошип; 4- камень; 5 - стакан; 6 - коромысло; 7 - корпус мельницы; 8 - размольные тела.

Структурные исследования были проведены при помощи эмиссионной сканирующей электронной микроскопии на приборе Gemini 500 (FE-SEM) (рис. 2). Полевой эмиссионный сканирующий электронный микроскоп Gemini 500 (FE-SEM) - это FE-SEM с высоким разрешением, обеспечивающий наноразмерность. Он обладает превосходным разрешением и качеством изображения при высоких и низких ускоряющих напряжениях. Gemini 500 оснащен высокоэффективным вторичным детектором “InLens” для получения изображений поверхности с высокой контрастностью и сверхвысоким разрешением, а также вторичным электронным детектором для получения более трехмерных топографических изображений. Он также оснащен встроенным энергоселективным детектором обратного рассеяния для получения изображений электронов с обратным рассеянием при низких напряжениях.

Фракционный анализ молекулярного состава был исследован при помощи лабораторного рентгеновского дифрактометра “smartLAB XRD” - это новейший и самый новый рентгеновский дифрактометр высокого разрешения (XRD). Пожалуй, самой новой его особенностью является новое программное обеспечение “smartLAB Studio II”, которое предоставляет пользователю интеллектуальную экспертную систему управления пользователем, которая помогает оператору разобраться в тонкостях каждого эксперимента. Источник рентгеновского излучения с высоким потоком: PhotonMax 2D-детектор HPAD с высоким энергетическим разрешением NuPix-3000 полностью автоматизированный CVO-Auto с возможностью переключения луча.



Рис 2. Полевой эмиссионный сканирующий электронный микроскоп Gemini 500 (FE-SEM)

Результаты и обсуждения. Как и в любом производственном предприятии ежегодно образуется более 109 тыс. тонн отхода производства-пиролизного конденсата [3].

Пироконденсат можно разделить на три фракции: 1-лёгкая фракция с интервалом температуры кипения 35-180°C, 2-тяжелая фракция – 170-270°C, и 3-остаточная фракция – осадок температура кипения которого составляет 280°C [1-3].

Состав и свойства остаточной фракции пирокондесата под названием тар продукт исследован авторами работ [8-10] на газовом хроматографе с масс-селективным детектором Agilent 5977A. Результаты исследования приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Количественно – качественный состав тяжелой смолы пиролиза производства СП ООО «Uz-Kor Gas Chemical» [3]

№	Вещество	Количество, %	Совпадение с базой
1.	Indene	9,33	93
2.	1-methylindene	8,96	96
3.	Naphthalene	41,51	90
4.	1-methylnaphthalene	8,61	97
5.	2-methylnaphthalene	16,25	96
6.	1-ethylnaphthalene	1,77	90
7.	1,6-Dimethylnaphthalene	1,71	95

Исследования, проведённые автором [8], дали возможность решения путей применения отхода для использования в качестве пластификатора для покрытий машиностроительных деталей.

В связи с этим, нами был использован тяжёлый отход пироконденсата, богатый органическими соединениями в качестве сажосодержащего органического продукта для составов модифицированных органоминеральных материалов на основе ЭД-20 с целью обеспечения внутримолекулярной модификации состава для оптимального структурообразования гетерокомполитных систем обеспечивающие усиление механических свойств материала при эксплуатации.

Для более подробного анализа состава тяжелой фракции пироконденсата нами проведены исследования структуры отхода, которые были изучены при помощи эмиссионной сканирующей электронной микроскопии.

Полученные результаты SEM приведены на рис.3.

Качественный анализ исследования состава отхода (таблица 2.1) показал преобладающее количество массового и атомарного содержания углерода, характеризующего наличие углеродных органических соединений, незначительное количество кислорода указывает на содержание в отходе продукта окисления углеводородов, образовавшихся при высокой температуре пиролиза, что даёт возможность использовать её в качестве пластификатора, содержащего сажу-наполнитель. Незначительное количество небутия Nb в виде его оксида, по-видимому, объясняется остатком катализатора полимеризации. Кроме того, как отмечено в работе [4], во фракции C₄ пиролизного продукта содержится 20–30% бутадиена-1,3, что даёт возможность предположения активности непредельных диеновых связей в участии химической модификации и отверждения олигомеров.

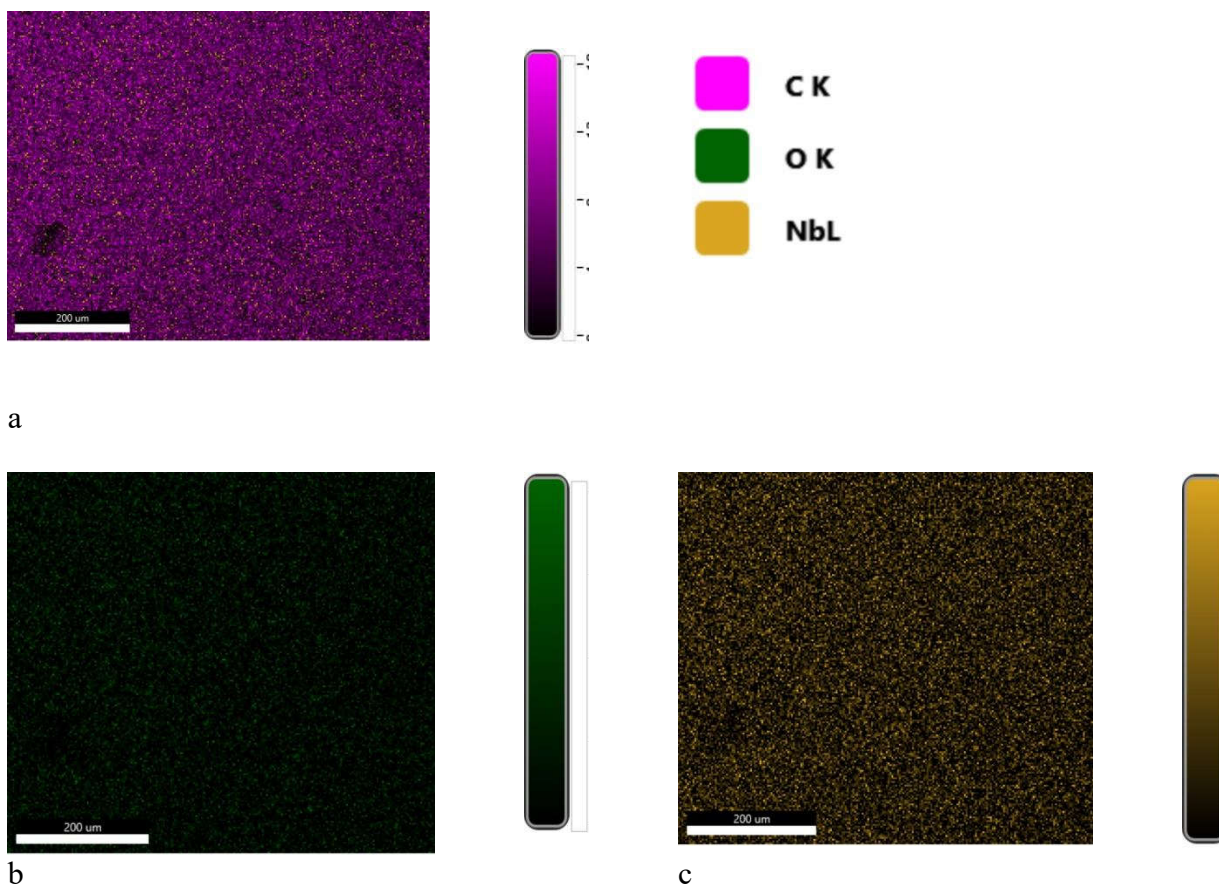


Рис. 3. Результаты SEM: а – углерод; б - водород; с - ниобий

Фракционный анализ молекулярного состава был исследован при помощи лабораторного рентгеновского дифрактометра “smart LAB XRD” (рис. 4).

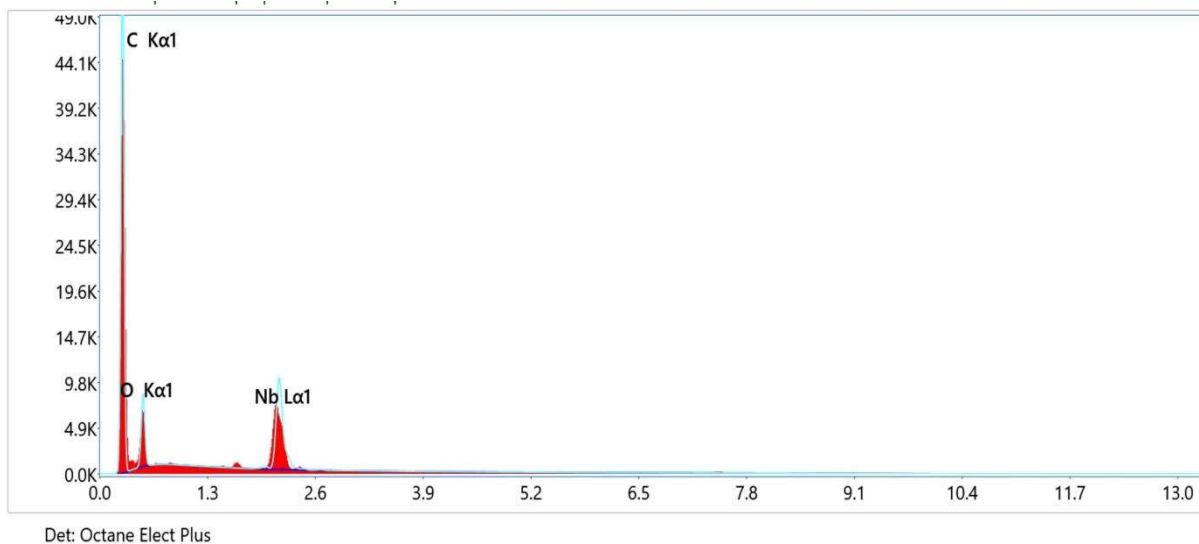


Рис. 4. Суммарный спектр

Таблица 2.1

Количественный результат состава пиролизного отхода

№	Элемент	Весовой, %	MDL	Атомарный %	Net Int.	Погрешность, %
1	C	80,9	0,04	88,1	1603,9	3,6
2	O	13,7	0,14	11,2	256,2	1,2
3	Nb	5,4	0,03	0,8	518,7	3,2

Качественный анализ исследования состава отхода (таблица 2.1) показал преобладающее количество массового и атомарного содержания углерода, характеризующего наличие углеродных органических соединений, незначительное количество кислорода указывает на содержание в отходе продукта окисления углеводородов, образовавшихся при высокой температуре пиролиза, что даёт возможность использовать её в качестве пластификатора, содержащего сажу-наполнитель. Незначительное количество небутия Nb в виде его оксида, по-видимому, объясняется остатком катализатора полимеризации. Кроме того, как отмечено в работе [4], во фракции C₄ пиролизного продукта содержится 20–30% бутадиена-1,3, что даёт возможность предположения активности непредельных диеновых связей в участии химической модификации и отверждения олигомеров.

Для обеспечения требуемых механических свойств наполненных полимеров необходимым условием является совместимость и структурообразование, которое обеспечивает смачиваемость и адгезию, обеспечивая равномерное распределение напряжений на границах раздела фаз наполнитель-связующее. Введение бифункциональных соединений, имеющих активные группы как к полимеру, так и наполнителю, называется аппретированием который применяется редко из-за дороговизны, в этом случае часто применяют модификаторы, содержащие неполярные и полярные звенья. Более распространённым и доступным являются эластопласты, которые способствуют повышению механических свойств и обеспечению работоспособности материалов [5].

В этом плане армирующие волокна (стекловолокно, волластонит, углеволокно и др.) упрочняют материал, благодаря анизотропии свойств повышают их механические свойства. Наполненные волокнистыми ингредиентами материалы применимы в условиях повышенных механических нагрузок [6-10].

Авторами [9-13] отмечено, что добавление в состав олефина углеродсодержащего волокнистого наполнителя в незначительном количестве (углеродных нановолокон, нанопластин графита, графеновых нанопластин и наночастиц гидроксипатита, наносфер диоксида кремния, нанопорошка оксида меди) повышает износостойкость и обеспечивает низкий коэффициент трения по сравнению с ненаполненным олефином. Отмеченные угленаполнители обладают высокой стоимостью и дорогой технологией, что ограничивает их применение и требует проведения исследований по применению более дешёвых ингредиентов, которыми могут быть графит, дисульфит молибдена, политетрафтор этилен [15-17].

На практике получения композиционных полимерных материалов всегда присутствует проблема совместимости компонентов материала, решение которой в настоящее время осуществляется выбором методов модификации, одним из которых, как было сказано выше, является механическая модификация, механизм которой основывается на помолё в различных конструкциях мельниц и активаторов, процесс изучен многими авторами [15-14].

Анализ результатов показывает, что большое число размольных тел в единице объема корпуса мельницы и высокая частота их колебаний обеспечивают интенсивное измельчение обрабатываемого материала. Суммарное число импульсов i , сообщаемых размольным телам в единицу времени, можно оценить по формуле:

$$i = V \times \kappa \times \phi \times n \times z \times B, \quad (1)$$

где, V – объем корпуса мельницы, в дм; κ – число размольных тел, размещающихся в 1 дм объема корпуса мельницы; ϕ – коэффициент заполнения корпуса мельницы размольными телами (обычно составляет 0,75-0,85); n – частота вращения вала, об/мин (обычно 1000-3000 об/мин); z – число импульсов, сообщаемых каждому из размольных тел корпусом мельницы за одно его круговое качание; B – коэффициент, учитывающий дополнительное число импульсов, сообщаемых за один оборот вала каждому размольному телу соседними размольными телами.

Если условно принять $\kappa = 1250$ шт/дм (при среднем диаметре шаров 10 мм), $\phi = 0,8$, $n = 1500$ об/мин, $z = 1$ (за один оборот вала каждому из размольных тел сообщается только

один импульс), $B = 1$ (т.е. не учитывать увеличение частоты воздействия за счет импульсов, дополнительно сообщаемых каждому шару соседними с ним шарами), то число импульсов, сообщаемых размольным телам в корпусе мельницы объемом 200 дм³, составит $i = 200 \times 1250 \times 0,8 \times 1500 = 3 \times 10^8$ импульсов в минуту.

Это на несколько порядков выше числа импульсов, сообщаемых размольным телам при измельчении материала в шаровой барабанной мельнице. Благодаря высокой частоте воздействий релаксация материала (самозаживление трещин под действием сил межзатомарного сцепления) в кулисных мельницах проявляется в меньшей степени, а процесс измельчения протекает значительно быстрее. Время измельчения материала до высокодисперсного состояния (в большинстве случаев) не превышает нескольких часов. Исследования порошкового наполнителя, полученного в кулисной мельнице, показывают наличие большого числа частиц округлой формы, что свидетельствует о существенной роли истирающих воздействий на измельчаемый материал как со стороны размольных тел, так и со стороны частиц самого материала (явление самоистирания).

Основные показатели режима размола (коэффициент заполнения рабочего объема корпуса мельницы размольными телами и измельчаемым материалом, соотношение между ними, продолжительность процесса и др.) обычно устанавливают экспериментально с учетом свойств измельчаемого материала и требуемой дисперсности получаемого наполнителя. Прочность полимерного материала может быть значительно увеличена за счет уменьшения размера зерна наполнителя [11-13].

На рисунке 5 представлены микрофотоснимки наполнителя и органоминерального материала до и после механоактивации. Сравнение структур, полученных на СЭМ показывает, что после процесса механоактивации сохраняется чешуйчатая (слоистопластинчатая) структура наполнителя, при этом на поверхности пластин после механоактивации активность в виде заряда держится на протяжении 12-20 часов.

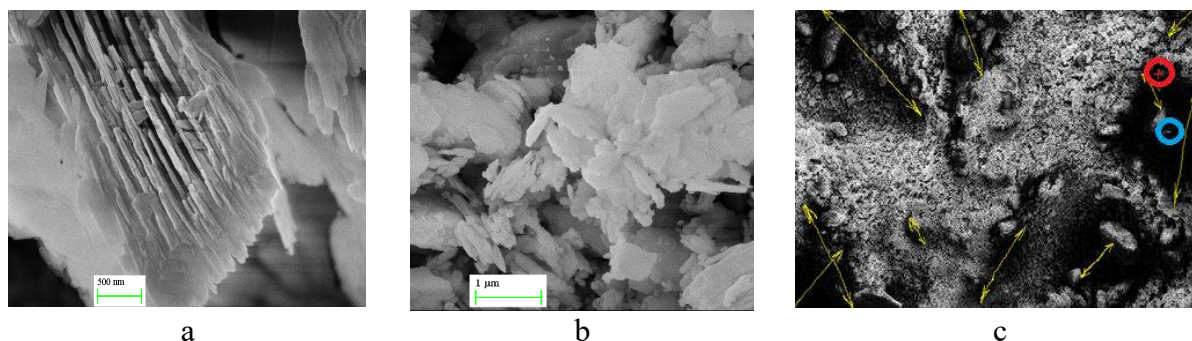


Рис. 5. Структура наполнителя АКТ-10: а-немеханоактивированный; б-активированный; с-фотография СЭМ заряженных областей при механоактивации наполнителя

Результативность структурных изменений после формирования органоминерального материала можно проанализировать при проведении сопоставительных анализов структуры, где превалирующее значение мы бы отвели химическому составу наполнителя. Химический состав каолина марки АКТ-10 производственного предприятия ООО «Angren-Kaolin» приведён в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Химический состав каолина марки АКТ-10

Химический состав, (%)												
GV	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	BaO	MnO	SO ₃
2,82	88,2	7,42	0,36	0,28	0,12	0,03	0,03	0,41	0,02	< 0,01	< 0,01	н.б.

Учитывая высокую вязкость и температуру плавления сажа-отход (СПП), предварительно нами был подготовлен при температурной обработке при 70 °С с последующим разбавлением в растворителе (толуол).

Механоактивация предварительно взвешенных органоминеральных компонентов проводилась в лабораторных условиях в течение 30 минут.

Изучение совместной механоактивации органоминеральных компаундов (АКТ-10, СПП, ДБФ, армирующий наполнитель-стекловата) показало различие в структуре при механоактивации (рис.6).

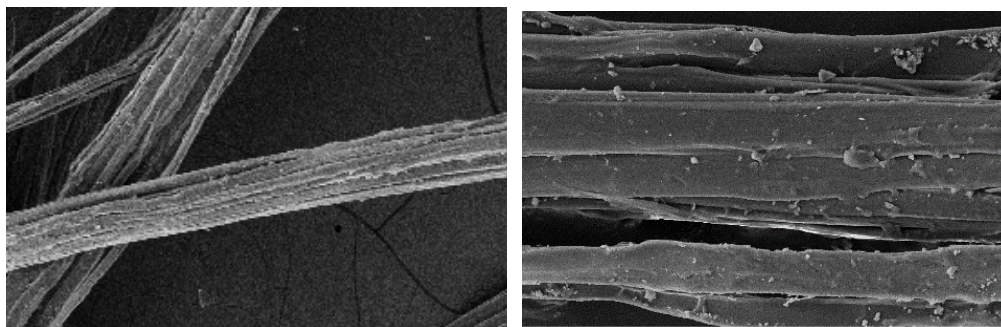


Рис. 6. Структура волокна наполнителя-стекловаты в кампаунде: а-до механоактивации; б-после механоактивации

Из рисунка видно, что механоактивация компаунда приводит к адгезии слоистого наполнителя, равномерно распределяющегося по всей поверхности волокна, увеличивается его поверхность и шероховатость, что приводит к увеличению адгезии в контактных областях компонентов компаунда, улучшая межструктурное взаимодействие.

Выводы. Изучение структуры механоактивированных и немеханоактивированных каолиновых наполнителей показало, что механоактивация слоистого наполнителя разрушает агломератизацию наполнителя, распределение частиц наполнителя становится более равномерным, к тому же образованные при механоактивации положительно и отрицательно заряженные каолиновые частицы образуют ковалентные Ван-дервальсовы связи с пластификатором–модификатором из пироотхода влияющего на процесс в качестве химического модификатора. Основное значение при определении механизма движения частиц наполнителя при механоактивации отводится количеству размольных тел в единице объема корпуса мельницы, где высокая частота их колебаний обеспечивает интенсивное измельчение обрабатываемого материала.

Литература

1. Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Нгуен Ван Тхань. Использование жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья в синтезе нефтеполимерных смол // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 1–7. – С. 1130–1133.
2. Кодиров О.Ш. Исследование химического состава пироконденсата пиролизного производства // Universum: Технические науки: электрон. научн. журнал – 2018. – № 9 (54).
3. Официальный сайт СП ООО «Uz-Kor Gas Chemical» / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.uzkor.com/index.php/ru/deyatelnost>.
4. Ziyamukhamedova, U.A, Miradullayeva, G., Rakhmatov, E., Nafasov, J., Inogamova M. Development of the composition of a composite material based on thermoreactive binder ED-20 Journal Chemistry and chemical engineering 2021(3), 6.
5. Ziyamukhamedova U., Rakhmatov E., Nafasov J.. Optimization of the composition and properties of heterocomposite materials for coatings obtained by the activation-heliotechnological method. Journal of Physics: Conference Series (Vol. 1889, No. 2, p. 022056). IOP Publishing. (2021, April)

6. Ziyamuxamedova U.A., Miradullaeva G.B., Nafasov J.H. Study of the phase composition of products of mechanochemical interaction in ta systems. *Innovative Technologica: Methodical Research Journal*, 3(06), 61-67. (2022).
7. Зиямухамедова У.А. Перспективные композиционные материалы на основе местных сырьевых и энергетических ресурсов. – Ташкент: ТГТУ, 2011. –160 с.
8. Гайбуллаев С.А., Турсунов Б.Ж. Пироконденсат как ценное сырьё химического синтеза // *Universum: Технические науки: электрон. научный журнал*. 2020. № 6(75). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/9680>
9. Кербер М.Л., Буканов А.М., Вольфсон С.И., Горбунова И.Ю., Кандырин Л.Б., Сирота А.Г., Шерышев М.А. Физические и химические процессы при переработке полимеров. *Научные основы и технологии*, 2013. 320 с
10. Strakhov I.S., Rodnaya A.I., Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Vagramyan T.A. Enhancement of the strength of a composite material based on ED-20 epoxy resin by reinforcement with a carbon fiber modified by electrochemical deposition of poly(o-phenylenediamine) // *Rus. j. appl. chem.* 2014. V. 87. № 12. P. 1918 – 1922
11. Strakhov I.S., Gubanov A.A., Korshak, Yu.V., *Usp. Khim. Khim. Tekhnol.*, 2013, vol. 27, no. 7, pp. 18–21.
12. Панин С.В. Экструдруемые полимер-полимерные композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) / Панин С.В., Корниенко Л.А., Алексенко В.О., Буслович Д.Г., Донцов Ю.В.// Сборка в машиностроении, приборостроении. – 2018. – № 1. – С. 16–23.
13. Заболотнов, А.С. Износостойкость композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с наполнителями разного типа / Заболотнов А.С., Бревнов П.Н., Акульшин В.В., Новокшенова Л.А., Доронин Ф.А., Евдокимов А.Г., Назаров В.Г. // *Все материалы. Энциклопедический справочник* – 2017. – № 12. – С. 13–19. .
14. Taromsari S.M. Optimizing tribological, tensile in-vitro biofunctional properties of UHMWPE based nanocomposites with simultaneous incorporation of graphene nanoplatelets (GNP) hydroxyapatite (HAp) via a facile approach for biomedical applications / Taromsari S.M., Salari M., Bagheri R., Sani M.A.F.// *Composites Part B: Engineering*. – 2019. – Vol. 175. – P. 107–181.
15. Shi G. In-situ fabrication of a UHMWPE nanocomposite reinforced by SiO₂ nanospheres and its tribological performance / Shi G., Cao Z., Yan X., Wang Q.// *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – Vol. 236. – P. 121–778.
16. Ушаков А.В. Механические и трибологические свойства комплексно-модифицированного материала на основе СВМПЭ и CuO / Ушаков А.В., Карпов И.В., Федоров Л.Ю., Лепешев А.А. // *Трение и износ*. – 2014. – Т. 35, № 1. – С. 12–17.
17. Brandles, E.A. *Smithels Metal Reference Book* / Brandles E.A. – Boston: Butterworths, 1983. – 1800 p.