

На правах рукописи

ШАРАФУТДИНОВ РУСЛАН ФАРИТОВИЧ

**РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ,
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ФОРМОВАНИЯ
ИЗДЕЛИЙ И НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ
МАШИНОСТРОЕНИЯ**

05.16.09 - Материаловедение (в машиностроении)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Набережные Челны – 2016

Работа выполнена на кафедре «Материаловедение, сварка и производственная безопасность» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ» (КНИТУ-КАИ)

Научный руководитель: Галимов Энгель Рафикович, Заслуженный деятель науки РТ, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Материаловедение, сварка и производственная безопасность» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ»

Официальные оппоненты:

Готлиб Елена Михайловна, Заслуженный деятель науки РТ, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», профессор кафедры «Технологии синтетического каучука» (г. Казань)

Шафигуллин Ленар Нургалеевич, кандидат технических наук, доцент, Набережночелнинский институт (филиал) ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», доцент кафедры «Материалы, технологии и качество» (г. Набережные Челны)

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический университет» (г. Йошкар-Ола)

Защита состоится 13 января 2017 г. в 16:00 час. на заседании диссертационного совета Д212.081.31 при ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: 423810, Татарстан, г. Набережные Челны, пр. Мира, 13А, Набережночелнинский институт (филиал) ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», УЛК-5, ауд. 309.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Набережночелнинского института (филиала) К(П)ФУ.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах направлять по адресу: 423810, Республика Татарстан, г. Набережные Челны, пр. Мира, 68/19; диссертационный совет Д212.081.31; e-mail: mirkampi@mail.ru

Автореферат разослан « » ноября 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д212.081.31

к.т.н., доцент
Мавлеев Ильдус Рифович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Поливинилхлорид (ПВХ) и композиции на его основе по объему производства, переработки и применения занимают одно из ведущих мест среди крупнотоннажных промышленных полимеров. Доступность сырья, особенности надмолекулярной структуры, повышенная способность к модификации, огромная номенклатура изделий определяют технико-экономическую эффективность их применения в различных отраслях промышленности, в том числе в машиностроении. ПВХ композиции являются многокомпонентными системами, что обусловлено не только потребностями в материалах с различными свойствами, но и специфическими особенностями полимера. В первую очередь, это сравнительно низкая температура начала разложения ПВХ и повышенная вязкость расплава. Указанные особенности обуславливают необходимость использования в ПВХ композициях модифицирующих компонентов в виде стабилизаторов, пластификаторов, наполнителей и других добавок, обеспечивающих необходимые технологические и эксплуатационные свойства материалов.

Актуальной задачей при разработке является решение проблемы дефицита и дороговизны полимерного сырья и модифицирующих добавок, снижения сырьевой себестоимости продукции за счет совершенствования рецептур ПВХ композиций, режимных и конструктивных параметров перерабатывающего оборудования. В этих условиях чрезвычайно важны исследования, направленные на поиск эффективных и доступных компонентов, обладающих необходимыми модифицирующими свойствами. При разработке составов материалов и режимов их переработки в изделия необходимо проведение исследований вязкоупругих свойств материалов, а также использование общих реологических закономерностей для описания гидродинамики течения и математического моделирования технологических процессов.

Продление сроков эксплуатации современной техники вызывает необходимость разработки и внедрения высокоэффективных средств защиты от коррозионных и других видов повреждений путем нанесения различных покрытий. В последние десятилетия наблюдается стремительный рост объемов применения полимерных порошковых покрытий, на долю которых приходится до 20% всех окрашиваемых изделий и конструкций. Однако существующие технологии не всегда позволяют наносить качественные покрытия на изделия сложной геометрии, в том числе крупногабаритные. Поэтому исследования, направленные на разработку новых порошковых технологий и установок для их реализации, являются актуальными.

Степень разработанности темы. Теоретические и практические основы модификации полимерных материалов, в том числе и на основе ПВХ, разработаны многими отечественными и зарубежными учеными (Тагер А.А., Гуль В.Е., Кулезнев В.Н., Гузеев В.В., Штаркман Б.П., Минскер К.С., Папков С.В., Козлов П.В., Заиков Г.Е., Готлиб Е.М., Абдрахманова Л.А., Гроссман Ф., Саммерс Дж., Уилки Ч., Даниэлс Ч. и др.). Их работы способствовали созданию физико-химических основ процессов модификации и принципов разработки композиционных материалов с заданным комплексом технологических и эксплуатационных свойств.

Проблемам разработки реологических уравнений для описания течения вязкоупругих жидкостей, математического моделирования технологических процессов их переработки в изделия посвящены работы таких отечественных и зарубежных ученых как Гарифуллин Ф.А., Дебердеев Р.Я., Володин В.П., Баранов А.Г., Минаков С.А., Шрагер Г.Р., Армстронг Р., Гиезекус Н. и др. Следует отметить, что сравнительно мало изученным остается вопрос разработки математических моделей, достаточно точно описывающих гидродинамические процессы при формовании изделий методом экструзии.

Разработке технологий нанесения покрытий на основе полимерных порошковых композиций посвящены работы отечественных и зарубежных ученых (Яковлев А.Д., Верещагин И.П., Белоцерковский М.А., Негматов С.С., Мюллер Б., Пот У. и др.).

Целью работы является разработка модифицированных ПВХ композиций с заданными свойствами, совершенствование технологий формования изделий методом экструзии с использованием методов математического моделирования и нанесения полимерных порошковых покрытий.

Достижение цели потребовало решения следующих **задач**:

- осуществить модификацию ПВХ, определить влияние режимов термопластикации, природы и содержания модификаторов на процессы структурообразования жестких и пластифицированных ПВХ композиций;

- установить закономерности изменения вязкоупругих свойств модифицированных композиций в широком диапазоне температур, режимов деформирования;

- установить закономерности изменения механических свойств модифицированных композиций при статических и малоцикловых режимах испытаниях;

- установить влияние модификаторов на изменение комплекса диэлектрических свойств ПВХ композиций;

- на основе результатов математического моделирования течения вязкоупругих жидкостей в каналах экструзионных головок выявить основные закономерности гидродинамики течения при формовании изделий, определить влияние вязкоупругих свойств, температуры, геометрии насадок на форму выходящей струи и напряженно-деформированное состояние, расходно-напорные характеристики течения двухслойных потоков в формующих каналах;

- разработать технологию нанесения порошковых покрытий электротермовакuumной обработкой;

- разработать технологию нанесения порошковых покрытий комбинированной термообработкой с использованием инфракрасного излучения;

- провести промышленную апробацию предложенных разработок.

Научная новизна работы.

1. Установлены закономерности изменения вязкоупругих, механических и диэлектрических свойств модифицированных композиций. Обнаружено полифункциональное действие ряда модифицирующих компонентов, проявляющееся в аномальном изменении базовых свойств в области небольших содержаний модификаторов (5-15 масс. ч.).

2. Установлены закономерности гидродинамики течения вязкоупругих жидкостей при формовании изделий, разработан численный алгоритм расчета течений с учетом

вязкоупругих характеристик при различных режимах течения и конструктивных параметрах формующих головок экструдеров с использованием методов математического моделирования.

3. Разработаны новые комбинированные технологии и установки для нанесения полимерных порошковых покрытий различного функционального назначения.

Теоретическая и практическая ценность работы:

- обоснована и подтверждена эффективность модификации ПВХ функциональными добавками для получения композиций с заданным уровнем технологических и эксплуатационных свойств;

- предложены доступные модифицирующие добавки в виде органических и минеральных наполнителей, представляющие собой неиспользуемые отходы промышленных производств, определены интервалы оптимального содержания модификаторов в рецептурах ПВХ композиций, обеспечивающие заданный уровень базовых технологических и эксплуатационных свойств;

- разработаны математические модели, описывающие течение вязкоупругих жидкостей в формующих каналах экструдеров;

- разработаны технологии и установки, определены оптимальные режимные и конструктивные параметры, обеспечивающие получение покрытий с требуемым комплексом эксплуатационных свойств.

Методология и методы исследования. При решении поставленных задач в работе применялись современные методы микроскопии, методы определения технологических и эксплуатационных свойств композиций и покрытий, а также методы математического моделирования. Методологической основой решаемых в работе задач и положений являются фундаментальные исследования в области изучения процессов структурообразования, разработки методов модификации полимерных материалов, совершенствования технологических процессов их переработки, а также способов нанесения покрытий.

Основные положения, выносимые на защиту:

- особенности модификации ПВХ для разработки рецептур жестких и пластифицированных композиций с регулируемым уровнем базовых свойств;

- закономерности изменения вязкоупругих, механических и диэлектрических свойств модифицированных ПВХ композиций;

- оптимальные рецептуры ПВХ композиций с заданным уровнем технологических и эксплуатационных свойств;

- результаты исследования с помощью вычислительного эксперимента гидродинамики при истечении вязкоупругих жидкостей из ступенчатой резко сужающейся насадки; влияние длины канала на форму выходной струи, гидродинамическую структуру потока, напряженно-деформированное состояние; влияние режимных и вязкоупругих параметров для потоков двух полимерных жидкостей в канале на изменение гидродинамической структуры, расходно-напорных характеристик двухслойного течения;

- режимные и конструктивные параметры технологических процессов и установок для нанесения покрытий.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на Международной молодежной научной конференции «Туполевские чтения». Казань. 2015-2016; Международной НПК «Поиск эффективных решений в процессе создания и реализации научных разработок в российской авиационной и ракетно-космической промышленности». Казань. 2014; Международной НТК «Проблемы и перспективы развития авиации, наземного транспорта и энергетики». Казань. 2014-2016; Международной НТК «Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы». Казань. 2014; XVII Международной НПК «Техника и технология: Новые перспективы развития». Москва. 2015; International Scientific-Methodological Conference «How to teach material sciences: new approaches and experiences from the MMATENG project». Krakow. 2015; International Scientific and Methodological Conference «Universiti – 2016». Mariupol. 2016; Всероссийской НПК «Новые технологии, материалы и оборудование российской авиакосмической отрасли». Казань. 2016.

Реализация работы. Результаты работы используются при проведении учебных занятий по дисциплинам: «Материаловедение и технологии современных и перспективных материалов», «Композиционные материалы и технологии их производства», «Энергоресурсосберегающие технологии», «Новые материалы и технологии».

Достоверность и обоснованность результатов и выводов исследований подтверждаются воспроизводимостью и согласованностью экспериментальных данных, полученных с применением независимых и взаимодополняющих методов исследований, согласованностью полученных результатов с работами других исследователей.

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 20 работ: из них 2 монографии (в соавторстве), 6 статей в журналах, определенных ВАК РФ, в том числе 3 статьи, индексируемые в базах данных Scopus, 3 патента РФ на изобретение.

Личный вклад автора заключается в подготовке образцов, проведении экспериментальных исследований, построении математических моделей, анализе, обобщении и интерпретации полученных результатов, формулировке основных положений и выводов, опубликовании результатов исследований.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав, основных выводов, списка литературы из 174 наименований и приложения. Работа изложена на 158 страницах текста, включающих 6 таблиц и 63 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрыта актуальность темы, сформулированы цель и основные решаемые вопросы диссертационной работы, показана научная новизна, общетеоретическая значимость и практическая ценность результатов, приводятся сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объеме диссертации.

В первой главе представлен литературный обзор по теме исследования. Дана характеристика поставленной задачи, изложены предпосылки и необходимость проведения исследований в данной области. Рассмотрены вопросы, связанные с состоянием и

перспективами производства и применения ПВХ, модифицирующих добавок и композиций на их основе. Показано состояние переработки материалов методом экструзии.

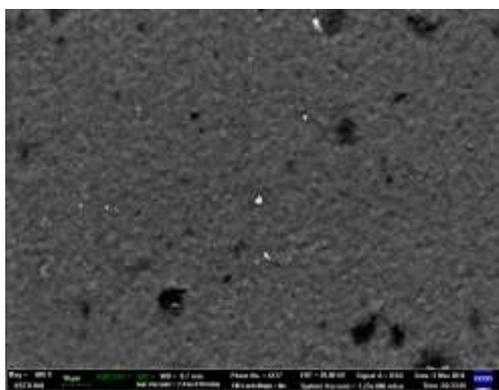
Во второй главе дано описание исходных компонентов, методики подготовки образцов ПВХ композиций и порошковых покрытий, а также проведения исследований.

В качестве модификаторов ПВХ использовали: стабилизатор в виде смеси стеарата кальция и силиката свинца, пластификаторы - диоктилфталат (ДОФ) и трикрезилфосфат (ТКФ). Органическими наполнителями выбраны технические лигнины - щелочной сульфатный лигнин (ЩСЛ), гидролизный лигнин (ГЛ), а также продукты их химической модификации - ЩСЛ окисленный (ЩСЛО), ЩСЛ хлорированный (ЩСЛХ), ГЛ окисленный (ГЛО), ГЛ хлорированный (ГЛХ). Минеральным наполнителем выбран отход литейного производства (ОЛП). Для получения покрытий выбраны поливинилхлоридные (П-ХВ-716, П-ХВ-729) и эпоксидные (П-ЭП-219, П-ЭП-177, У 2192 «А») композиции.

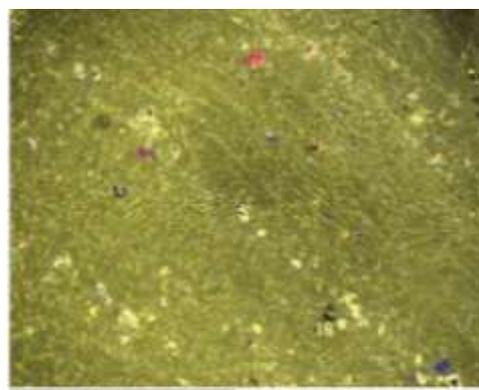
Влияние модификаторов и режимов термопластикации на надмолекулярную структуру ПВХ исследовали методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) на атомно-силовом микроскопе «АСМ Brucker Innova», оптической микроскопии (ОМ) на микроскопе «Carl Zeiss Axio Imager Z2m», сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на рабочей станции «AURIGA CrossBeam». Вязкоупругие свойства расплавов композиций определяли на капиллярном вискозиметре, механические свойства на многофункциональной машине «Shimadzu AG-50KNX», диэлектрические характеристики на спектрометре «Novocontrol Concept-80».

В третьей главе исследовано влияние природы, содержания и соотношения модифицирующих добавок, режимов термопластикации на процессы структурообразования ПВХ композиций современными методами микроскопии, а также влияние модификаторов на изменение вязкоупругих, механических и диэлектрических свойств жестких и пластифицированных композиций в широком диапазоне температур и режимов деформирования.

На рисунке 1 в качестве примера представлены изображения поверхности пленочных образцов (первичная термопластикация) и поперечных срезов экструдатов (вторичная термопластикация) наполненных композиций, полученных методом СЭМ.



а)



б)

Рисунок 1 - Изображения поверхности пленок (а) и срезов экструдатов (б) при содержании 10 масс. ч. ОЛП

Видно, что гетерогенная структура композиций сохраняется как при первичной, так и повторной термопластикации. Показано, что с увеличением концентрации модифицирующих добавок за счет наполнения межглобулярного пространства, эффекта разбавления пластификатором и ориентационных процессов при сдвиговом деформировании в процессе течения происходит постепенное слияние глобулярной структуры ПВХ.

На рисунках 2 и 3 в качестве примера приведены зависимости эффективной вязкости расплавов жестких и пластифицированных ПВХ композиций от содержания ЩСЛО и ДОФ при различных температурах и напряжениях сдвига.

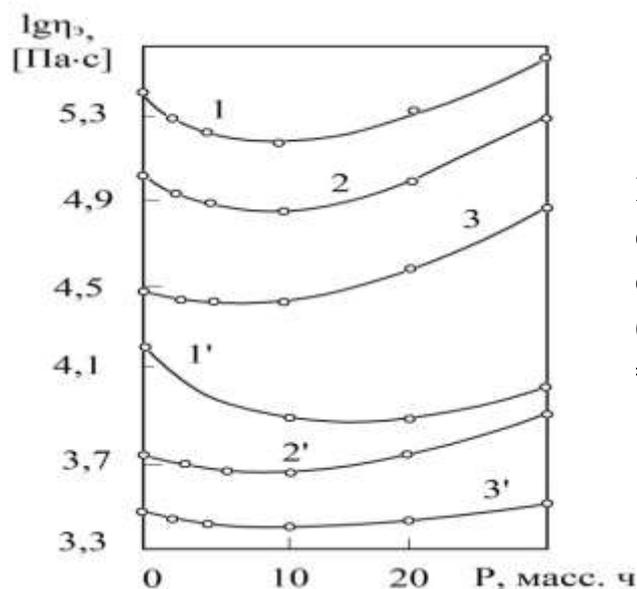
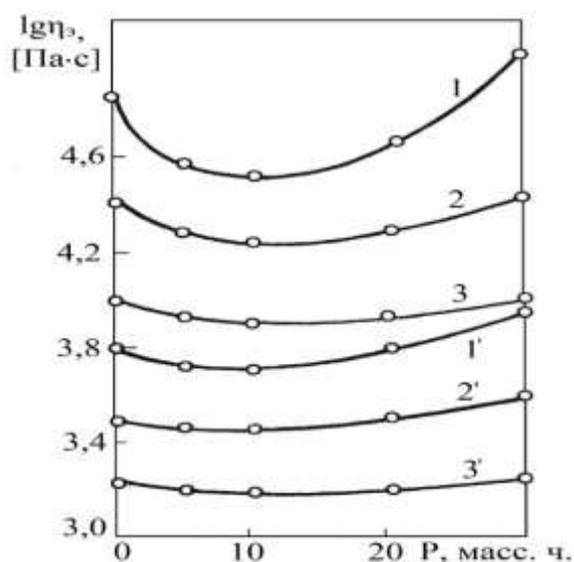
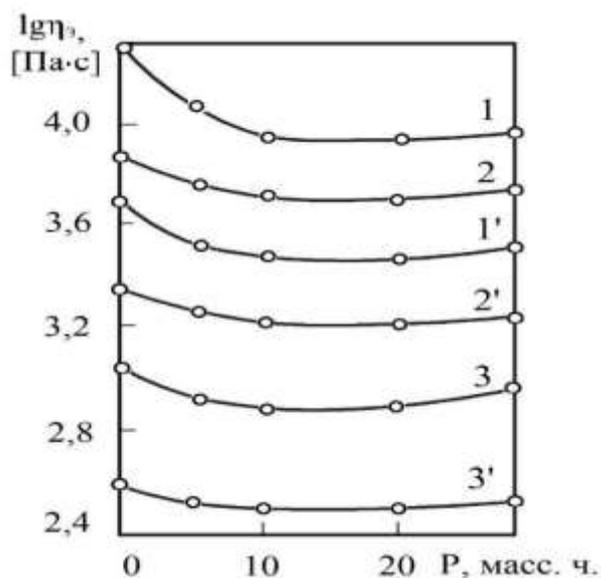


Рисунок 2 – Изменение эффективной вязкости расплавов жестких ПВХ композиций от содержания наполнителя. Кривые 1 и 1' (170°C), 2 и 2' (180°C), 3 и 3' (190°C) при $lg \tau = 5,3$ и $5,5$ [Па]



а)



б)

Рисунок 3 – Изменение вязкости пластифицированных композиций от содержания наполнителя. Кривые 1 и 1' (160°C), 2 и 2' (180°C), 3 и 3' (190°C) при $lg \tau = 5,1$ и $5,4$ [Па] и 10 масс. ч. ДОФ (а); при $lg \tau = 4,6$ и $4,8$ [Па] и 50 масс. ч. ДОФ (б)

Видно, что наблюдается экстремальный характер изменения эффективной вязкости ПВХ композиций при содержании наполнителей до 15 масс. ч. Причем, характер и интервалы изменения вязкостных свойств наполненных композиций зависят от температуры, напряжения сдвига и содержания пластификатора. С увеличением содержания пластификаторов, температуры и режимов деформирования эффект снижения вязкости для пластифицированных композиций проявляется все в меньшей степени (рисунок 3) за счет эффекта разбавления полимерной композиции. С использованием современных представлений о надмолекулярной структуре ПВХ и механизмах модификации дана интерпретация характера изменения вязкостных свойств.

На рисунке 4 в качестве примера показаны результаты изменения механических свойств жестких композиций от содержания наполнителей различной природы при статических испытаниях.

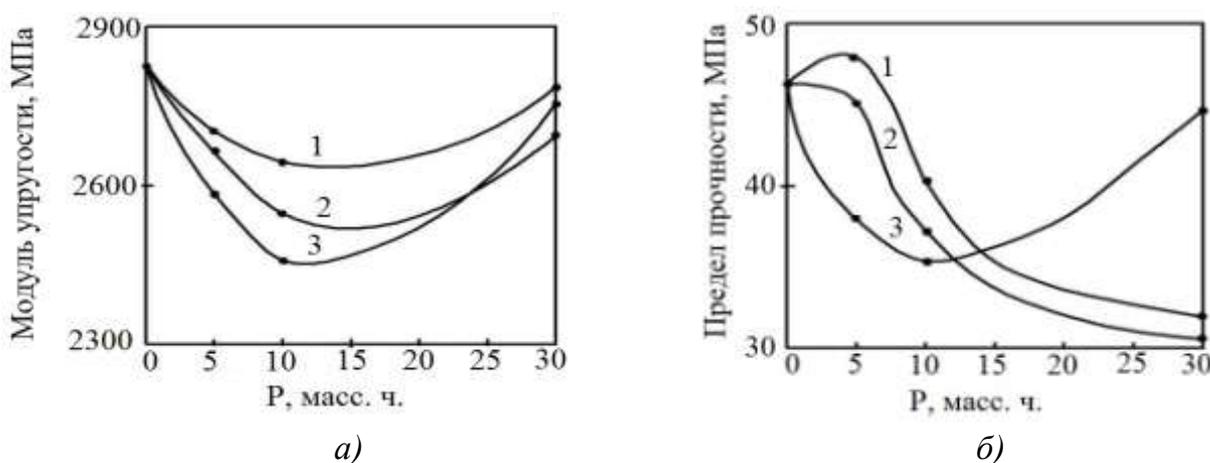


Рисунок 4 - Изменение модуля упругости (а) и предела прочности (б) от содержания наполнителей. Кривые 1, 2, 3 - ГЛХ, ГЛО, ОЛП

На рисунке 5 в качестве примера показаны результаты статических испытаний наполненных композиций от содержания пластификатора.

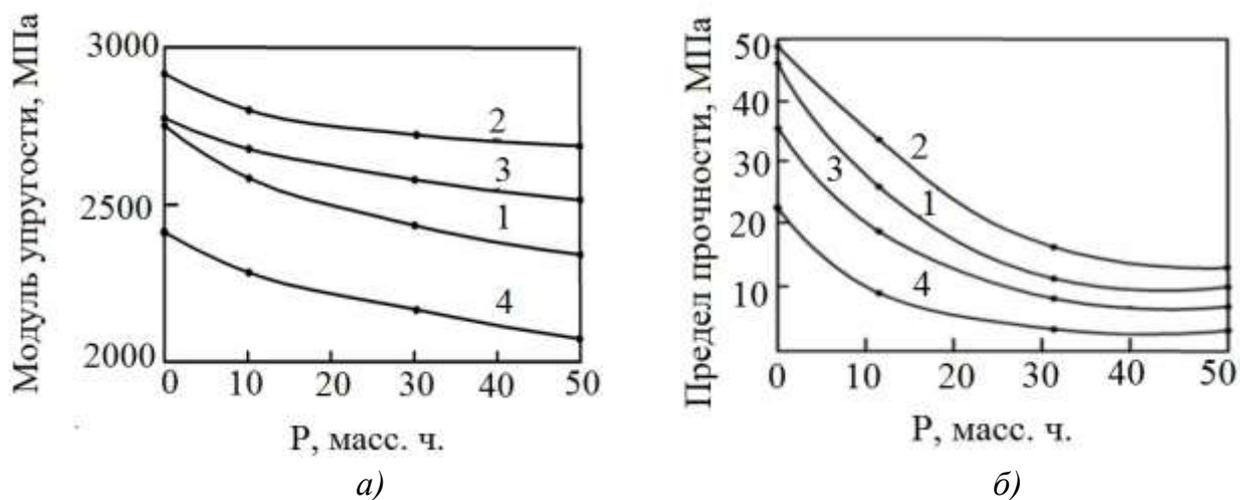


Рисунок 5 - Изменение модуля упругости (а) и прочности (б) наполненных композиций от содержания ДОФ. Кривые 1, 2, 3, 4 - 0, 5, 10, 30 масс. ч. ЩСЛХ

Видно, что для исследованных композиций наблюдается экстремальный характер изменения механических свойств, причем направление изменения свойств зависит от природы наполнителя. Например в области малых содержаний минерального наполнителя (до 15 масс. ч.) наблюдается снижение прочности и модуля упругости, а по мере дальнейшего увеличения концентрации добавки наблюдается заметное повышение этих характеристик.

На рисунке 6 в качестве примера приведены результаты малоцикловых испытаний пластифицированных композиций при различных содержаниях органического наполнителя. Видно, что с увеличением содержания пластификатора и наполнителя наблюдается заметное возрастание величины напряжения, при которой достигается одинаковая долговечность модифицированных ПВХ композиций.

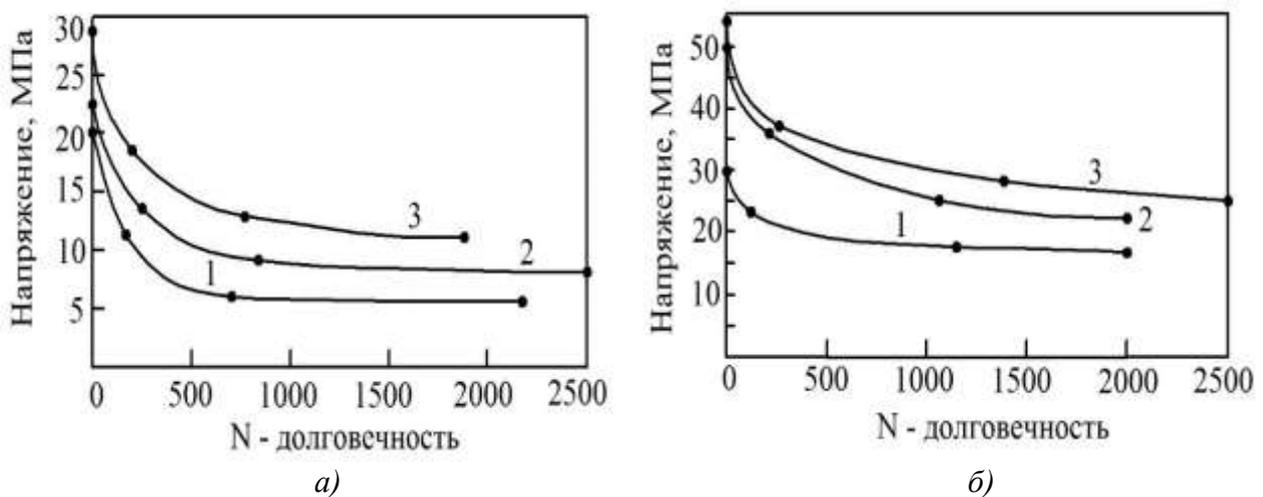


Рисунок 6 - Изменение долговечности композиций от напряжения. Кривые 1, 2, 3 соответствуют содержанию 10, 30, 50 масс. ч. ТКФ и 5 (а), 30 (б) масс. ч. ЦСЛО

Оценка влияния модифицирующих добавок на изменение диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь и удельного объемного электросопротивления ПВХ композиций позволила установить, что характер и интервалы изменения диэлектрических показателей жестких и пластифицированных композиций определяются природой, содержанием и соотношением модифицирующих добавок.

В этой главе приведены результаты математического моделирования течения расплавов вязкоупругих жидкостей в формующих головках экструдеров при различных режимах течения. В частности, исследовано влияние геометрии формующей насадки и вязкоупругих свойств материала на гидродинамические характеристики выходящей струи.

На рисунке 7 показана схема истечения вязкоупругой жидкости из цилиндрического ступенчатого канала: где h - радиус узкого канала выходной части насадки, $4h$ - радиус трубы на входе, $h_1 = 0,5h$ - размер закругленной части, L - длина выходной части насадки, S_1 - входное сечение, S_2 - выходное сечение струи, S_3 - часть границы, являющаяся твердой стенкой, S_4 - граница, являющаяся осью симметрии области, S_5 - часть границы, приходящаяся на свободную поверхность. Значения L равны $0, 2h, 4h, 10h$.

Проведен анализ влияния протяженности выходного канала на структуру выходного течения вязкоупругой жидкости в процессе экструзии. Исследовано влияние реологических параметров конститутивного соотношения Гиезекуса, характеризующих уровень высокоэластических свойств расплавов.

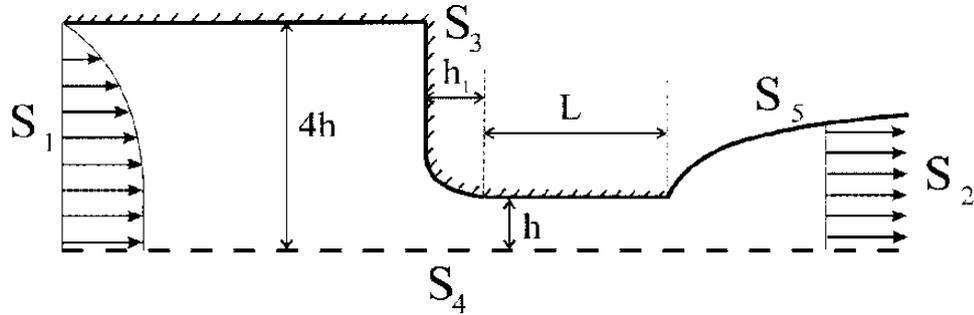


Рисунок 7 – Схема истечения вязкоупругой жидкости из насадки

Рассмотрено установившееся выдавливание полимерной жидкости из ступенчатой цилиндрической насадки. Физические свойства полимерной жидкости выбраны следующие: $\rho = 924 \text{ кг/м}^3$, $\eta_V = 1,2 \cdot 10^4 \text{ Па}\cdot\text{с}$, $\eta_N = 0,9 \cdot 10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$ - сдвиговые вязкости при нулевой скорости сдвига. Радиус канала узкой части насадки $h = 10^{-2} \text{ м}$, средняя скорость подаваемой жидкости на входе $U_0 = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$. Время релаксации, характеризующее вязкоупругие свойства жидкости, изменяется в пределах от $\lambda = 0,1$ до 10 секунд. При этом получены следующие значения критериев: $Re = \rho U_0 L / (\eta_V + \eta_N) = 10^{-4}$, а число $We = \lambda U_0 / L$ изменяется в пределах от 0,1 до 5. В качестве U_0 рассматривается средняя скорость жидкости на входе.

На рисунке 8, а приведена зависимость степени разбухания выходящей струи полимерной жидкости от значения числа We для различных насадок. Формы насадок различаются длиной узкой выходной части L , изменяющейся от 0 до $10h$.

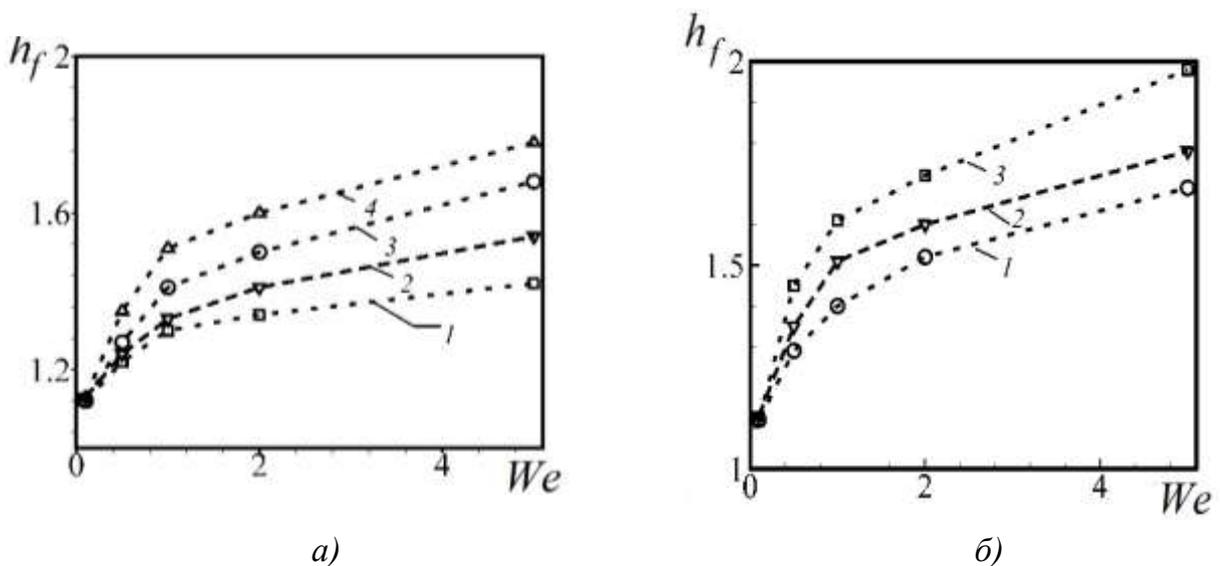


Рисунок 8 - Изменение степени разбухания струи h_f от значения числа We :

а) для различных насадок: 1 - $L = 10h$; 2 - $L = 4h$; 3 - $L = 2h$; 4 - $L = 0$; б) при

различных значениях параметра χ_G для насадки с $L = 0$: 1 - $\chi_G = 0,86$; 2 - $0,33$; 3 - $0,1$

Результаты показывают, что степень разбухания струи увеличивается при уменьшении длины выходного участка. Результаты исследования влияния реологического параметра модели Гиезекуса χ_G на процесс разбухания при изотермическом течении показаны на рисунке 8, б, на котором приведен характер изменения степени разбухания выходящей струи от значения числа We для насадки с длиной $L = 0$ при увеличении параметра χ_G модели Гиезекуса.

Исследовано также установившееся несмешивающееся двухслойное течение неньютоновских жидкостей, образующееся в результате слияния двух потоков в плоском канале с образованием границы раздела течения. Рассмотрено безволновое неизотермическое течение двух вязкоупругих жидкостей в сходящемся канале, схема которого показана на рисунке 9. Первая жидкость с объемным расходом Q^1 подается на входе (И), вторая на входе (АВ) с расходом Q^2 , после схождения потоков в сечении EOL образуется совместное течение жидкостей с границей раздела потоков (OG). Область течения жидкости в нижнем слое ИНОГМ обозначается как Ω_2 , а в верхнем ВАЕFGO – Ω_1 .

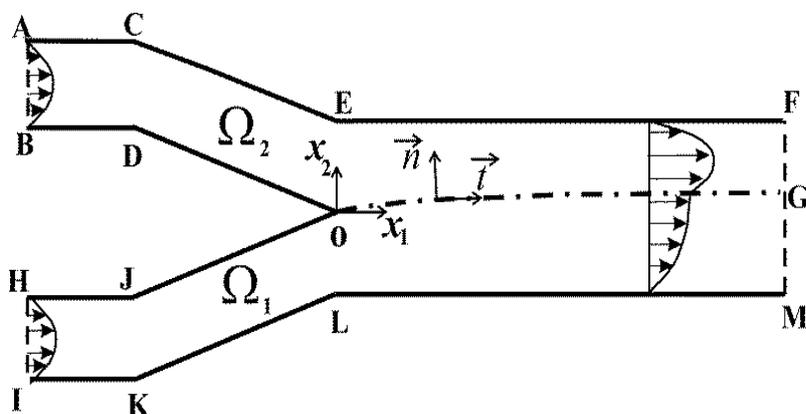


Рисунок 9 - Схема течения двухслойной жидкости в плоском канале

В качестве примера рассмотрено двухслойное течение в канале с шириной в области совместного течения $h = 2 \cdot 10^{-3}$ м при объемных расходах $Q^1 = 5 \cdot 10^{-9}$ м³/с, $Q^2 = 20 \cdot 10^{-9}$ м³/с. Значения физических констант для компонентов потока выбраны следующие: $\rho^1 = 930$ кг/м³, $\mu_0^1 = 10010$ Па·с, $k^1 = 0,75$, $\rho^2 = 980$ кг/м³, $\mu_0^2 = 10050$ Па·с, $k^2 = 0,75$. В случае двухслойного течения положение границы раздела определяется величинами расходов и их отношением, а также отношением величин вязкостей расплавов потоков. Обозначим через l^1 , l^2 - ширины потоков для нижнего и верхнего слоя соответственно ($l^1 + l^2 = h$). Введем безразмерную величину $h_f = l^2/(h/2)$, показывающую степень изменения ширины потока при совместном течении в плоском канале. Влияние расходов на положение границы раздела сред показано на рисунке 10, а, где приведено распределение h_f для различных отношений расходов Q^1/Q^2 . Значения h_f для установившегося потока составляют $h_f = 1,29; 1,73; 1,96$.

Для определения влияния различия вязкости на положение границы раздела рассчитывались течения в условиях постоянства объемных расходов в нижнем и верхнем слоях, т. е. $Q^1 = Q^2$. Влияние вязкости определялось в условиях, когда вязкость в нижнем слое остается равной $\mu_0^1 = 10010$ Па·с, $k^1 = 0,75$, а в верхнем слое коэффициент μ_0^1 увеличивается, при этом отношение μ_0^2/μ_0^1 равно 5, 10, 20. Так как вязкость нижнего слоя

жидкости в области совместного течения выше чем в верхнем, то это приводит к смещению положения границы раздела от оси канала к верхней стенке. Дальнейшее увеличение μ_0^2/μ_0^1 приводит к росту этого отклонения, что иллюстрирует рисунок 10, б, на котором показано изменение h_f для трех вязкостных режимов.

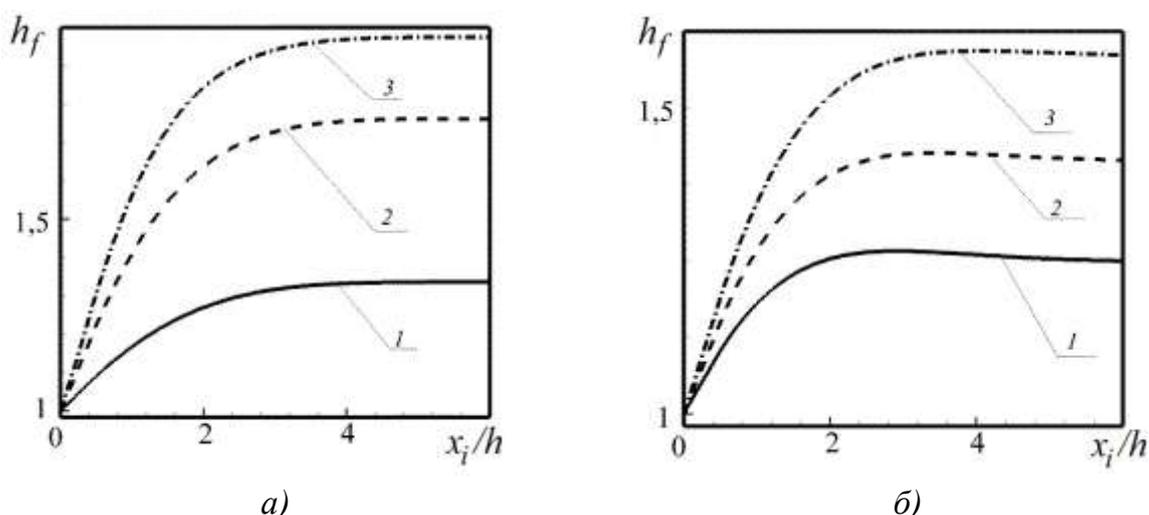


Рисунок 10 - Профили границы раздела жидкостей: 1 - $Q^1/Q^2 = 5$; 2 - 10; 3 - 20 (а); отношения вязкостей μ_0^2/μ_0^1 : 1 - 5, 2 - 10, 3 - 20 (б)

В четвертой главе рассматриваются комбинированные технологии и установки для получения функциональных покрытий. Разработана технология получения защитно-декоративных покрытий путем переноса изображений с трансферной пленки на изделия объемной конструкции электротермовакuumной обработкой. Для реализации технологии разработана модульная установка, которая может компоноваться в различных вариантах в зависимости от габаритов и конфигурации изделия. На рисунке 11 представлена схема установки для переноса изображений на изделие сложной коробчатой формы.

Сущность технологии состоит в том, что на изделие 1 сложной конфигурации предварительно наносится электростатическим способом полимерное порошковое покрытие. Затем на вакуумный стол 2 устанавливают изделие и по его периметру укладывают прокладки 3, позволяющие защитить силиконовые мембраны б от деформации в процессе вакуумирования. Перед выкладкой трансферной пленки на поверхность изделия её раскраивают на отдельные элементы с учетом геометрии поверхности. Далее раскроенные элементы 4 пленки раскладывают вручную и фиксируют специальным электростатическим устройством по всей поверхности изделия. Электрический потенциал на коронирующем элементе, прижимающем раскроенные элементы пленки к поверхности изделия, задают 40-45 кВ при величине рабочего тока 30-40 мкА. Для качественного переноса изображения на переходных участках изделия по периметру стола устанавливают прижимные жгуты 5, которые легко деформируются и обеспечивают возможность повторения контура изделия при их деформации прижимной силиконовой мембраной в процессе вакуумирования.

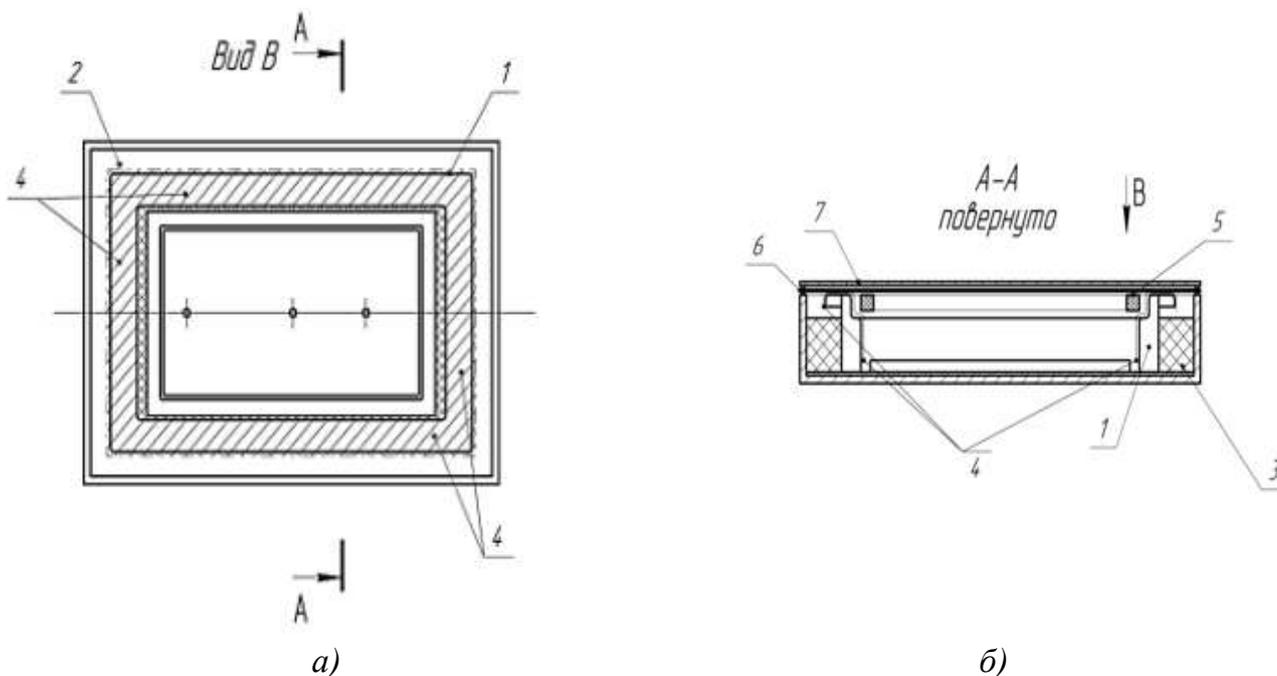


Рисунок 11 - Схема установки: 1 – изделие; 2 – вакуумный стол; 3 – прокладки; 4 – элементы раскроя трансферной пленки; 5 – прижимные жгуты; 6 – прижимная силиконовая мембрана; 7 – прижимная рамка: а) вид сверху, б) разрез по А-А

На поверхности вакуумного стола раскладывают силиконовую мембрану размерами более длины и ширины стола, которую затем прижимают рамкой 7 и фиксируют. В процессе вакуумирования, мембрана 6 деформируясь, прижимает элементы раскроя пленки, повторяя контуры объемной конструкции изделия. После этого стол с изделием с помощью транспортной системы подают в камеру нагрева, где устанавливают предварительную температуру 138°C и вход в туннель закрывают шибером. Затем устанавливают оптимальные режимные параметры процесса: вакуумирование пленки под мембраной проводят при $150\text{-}170^{\circ}\text{C}$ в течение 5-10 мин, а температуру обработки задают равной $168^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ и выдерживают в течение $5\pm 0,5$ мин. Подъем температуры с момента загрузки изделия в камеру проводят со скоростью $6\pm 0,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ для обеспечения качественного переноса изображения. Затем вакуумный стол с изделием выкатывают из рабочей камеры для охлаждения на воздухе.

Разработан также способ нанесения полимерных порошковых покрытий комбинированной термообработкой с целью интенсификации технологического цикла формирования и повышения качества покрытий на поверхности изделий, имеющих сложную геометрию. Способ предусматривает на стадии расплавления ППК подвод тепловой энергии со скоростью $0,5^{\circ}\text{C}/\text{сек}$ до температур $150\text{-}170^{\circ}\text{C}$ с использованием ИК панели и встроенным в ней вентилятором, создающим поток горячего воздуха со скоростью не более $1,0$ м/сек. На этой стадии происходит растекание и слияния частиц порошковой композиции, а затем после образования расплавленного слоя поверхность облучается с помощью ИК панелей, создающих излучение длиной волн $1,2\text{-}2,0$ мкм и удельной мощностью 80 кВт/м². В зоне нагрева предусматривается установка параболических отражателей для сканирования излучения по всей поверхности изделия сложной

геометрии, в том числе в теневые труднодоступные участки. Результаты исследования влияния ИК излучения позволили установить ускорение процесса формирования покрытий, улучшение их эксплуатационных свойств, в том числе адгезионной прочности.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Методами микроскопии исследовано влияние природы, содержания и режимов термопластикации на структурообразование модифицированных ПВХ композиций. Показано, что исходная структура ПВХ сохраняется как при первичной, так и повторной термопластикации. С увеличением содержания модифицирующих добавок происходит заполнение межглобулярного пространства и постепенное слияние надмолекулярной структуры за счет эффекта разбавления пластификатором.

2. Исследовано влияние степени наполнения и пластификации, температуры и режимов деформирования на изменение вязкоупругих свойств ПВХ композиций. Установлено, что максимальный эффект изменения вязкостных свойств наблюдается для жестких и малоластифицированных композиций в области содержаний наполнителей (до 15 масс. ч.). С повышением температуры, напряжения сдвига и содержания пластификаторов эффект аномального изменения вязкостных свойств по мере увеличения содержания наполнителей снижается. Выявлен экстремальный характер изменения коэффициента разбухания струи ПВХ композиций от содержания модифицирующих добавок.

3. Установлены закономерности изменения механических свойств жестких и пластифицированных ПВХ композиций при статических и малоцикловых режимах испытаний. При статических испытаниях жестких и малоластифицированных композиций в области небольших содержаний органических наполнителей (до 10 масс. ч.) проявляется эффект упрочнения, сопровождающийся повышением прочности, модуля упругости и сопротивления усталости на 15-25%, а при наполнении минеральным наполнителем происходит разупрочнение композиций. С увеличением содержания наполнителей до 30 масс. ч. проявляется эффект упрочнения композиций при наполнении ОЛП. Для пластифицированных композиций по мере увеличения содержания пластификаторов эффект активного влияния наполнителей уменьшается и при высокой степени пластификации наблюдается снижение механических свойств. Малоцикловые испытания позволили установить, что максимальное изменение величины сопротивления усталости проявляется при малых содержаниях наполнителей. С увеличением содержания пластификаторов и наполнителей наблюдается возрастание величины напряжения, при которой достигается одинаковая долговечность модифицированных композиций. Разработано устройство для определения механических свойств полимерных материалов (Патент на изобретение № 2598981 по заявке № 2015124190 от 22.06.2015).

4. Исследовано влияние модифицирующих добавок на изменение диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь и удельного объемного электросопротивления ПВХ композиций. Показано, что характер и интервалы изменения диэлектрических показателей жестких и пластифицированных композиций определяются природой, содержанием и соотношением модифицирующих добавок.

5. Проведено численное изучение течения вязкоупругих жидкостей при формировании выходной струи после истечения из ступенчатой цилиндрической насадки с изменяемой длиной калибровочного канала. Проанализировано влияние основных безразмерных критериев на степень разбухания струи. Получены зависимости коэффициента разбухания струи от расходных характеристик для различных длин канала, вязкоупругих характеристик расплава и температурных режимов формования. Теоретически исследована структура течения и напряженно-деформированное состояние сред при двухслойном течении вязкоупругих жидкостей в канале. Показано существенное влияние на положение границы раздела отношения расхода жидкостей, показателей консистенции вязкости и степени псевдопластичности сред.

6. Разработана технология нанесения комбинированных покрытий, предусматривающая последовательное нанесение порошкового покрытия в электростатическом поле с последующим переносом изображения с трансферной пленки на металлоизделия объемной конструкции путем вакуумирования при 150-170°C в течение 5-10 мин. Окончательная термическая обработка проводится при $168^{\circ}\pm 2^{\circ}$ в течение $5\pm 0,5$ мин, скорость подъема температуры в камере составляет $6\pm 0,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (Решение о выдаче патента на изобретение по заявке № 2015110186/12(016070) от 23.03.2015).

7. Разработана технология нанесения порошковых покрытий комбинированной термообработкой путем использования ИК излучения для интенсификации процесса формирования и повышения качества покрытий на изделиях сложной геометрии. Способ предусматривает на стадии расплавления частиц ППК подвод тепловой энергии со скоростью $0,5^{\circ}\text{C}/\text{сек}$ до температур 150-170°C с помощью ИК панели и встроенным в ней вентилятором, создающим поток горячего воздуха со скоростью до 1,0 м/сек и последующее воздействие на расплав ИК излучения длиной волны 1,2-2,0 мкм и удельной мощностью $80 \text{ кВт}/\text{м}^2$ (Решение о выдаче патента на изобретение по заявке № 20151386141/05(059273) от 10.09.2015).

8. На основании проведенных исследований разработаны рекомендации, направленные на практическое применение модифицированных ПВХ композиций, совершенствование технологий формования изделий и нанесения полимерных порошковых покрытий. Результаты работы апробированы в ООО «Логистические транспортные системы» (г. Казань), ООО «Гранд Проект» (г. Казань).

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Публикации в изданиях ВАК, в том числе индексируемые в Scopus:

1. **Шарафутдинов, Р.Ф.** Влияние модификации и режимов термопластичности на процессы структурообразования в поливинилхлориде / Р.Ф. Шарафутдинов, Э.Р. Галимов, Н.Я. Галимова, И.А. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - Т.17. - №23. - С. 62-64.

2. **Шарафутдинов, Р.Ф.** Модель течения расплавов полимеров в формующих каналах экструзионных установок / Р.Ф. Шарафутдинов, Э.Р. Галимов, Б.А. Снигерев // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - Т.17. - №21. - С. 290-292.

3. **Шарафутдинов, Р.Ф.** Процессы структурообразования при течении расплавов модифицированного поливинилхлорида // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. - 2015. - №3. - С. 71-75.

4. **Sharafutdinov, R.F.** Investigation of influence of the outlet channel length of extruder die on hydrodynamics of extrusion process / R.F. Sharafutdinov, E.R. Galimov, B.A. Snigerev // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 86 (2015) 012031. <http://iopscience.iop.org/1757-899X/86/1/012031>.

5. **Sharafutdinov, R.F.** Mathematical model of the flow of polymer melt in the extruder forming die / R.F. Sharafutdinov, E.R. Galimov, B.A. Snigerev // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 86 (2015) 012030. <http://iopscience.iop.org/1757-899X/86/1/012030>.

6. **Sharafutdinov, R.F.** Two-layer flow of polymer melts in extruder die channel / R.F. Sharafutdinov, E.R. Galimov, B.A. Snigerev // IOP Conf. Series: Materials Science Engineering **134** (2016) 012024 doi: 10.1088/1757-899X/134/1/012024.

Монографии, статьи, материалы докладов:

7. Галимов, Э.Р. Процессы структурообразования и формирования свойств при модификации поливинилхлорида / Э.Р. Галимов, Н.Я. Галимова, А.М. Мухин, **Р.Ф. Шарафутдинов**. Монография. Казань. - 2014. - 161 с.

8. Галимов, Э.Р. Высокоэффективные технологии и оборудование для нанесения полимерных порошковых покрытий / Э.Р. Галимов, Э.Е. Тукбаев, В.Л. Федяев, Ю.А. Пряхин, Н.Я. Галимова, **Р.Ф. Шарафутдинов** и др. Монография. Казань. - 2016. - 250 с.

9. Галимов, Э.Р. Исследование процессов структурообразования в дисперсно-наполненных композиционных материалах на основе поливинилхлорида / Э.Р. Галимов, **Р.Ф. Шарафутдинов** и др. // Материалы Международной НПК «Поиск эффективных решений в процессе создания и реализации научных разработок в Российской авиационной и ракетно-космической промышленности». Казань. - 2014. - С. 229-232.

10. Галимов, Э.Р. Влияние физико-химической модификации на механические свойства ПВХ композиций / Э.Р. Галимов, **Р.Ф. Шарафутдинов** и др. // Материалы Международной НПК «Поиск эффективных решений в процессе создания и реализации научных разработок в Российской авиационной и ракетно-космической промышленности». Казань. - 2014. - С. 237-240.

11. Галимова, Н.Я. Диэлектрические свойства модифицированных поливинилхлоридных композиций / Н.Я. Галимова, **Р.Ф. Шарафутдинов** и др. // Материалы Международной НПК «Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы-2014». Казань. - 2014. - С. 58-62.

12. Галимов, Э.Р. Разработка оптимальных составов и технологии переработки композиционных материалов на основе поливинилхлорида / Э.Р. Галимов, А.Р. Хасанова, **Р.Ф. Шарафутдинов** // Материалы XVII Международной НПК «Техника и технология: Новые перспективы развития». Москва. - 2015. - С. 109-110.

13. Галимов, Э.Р. Высокоэффективные технологии получения новых композиционных материалов на основе поливинилхлорида / Э.Р. Галимов, **Р.Ф. Шарафутдинов** и др. // International Scientific-Methodological Conference «How to teach material sciences: new approaches and experiences from the MMATENG project». Krakow. - 2015. - С. 55-57.

14. Галимов, Э.Р. Особенности модификации и реологических свойств композиционных материалов на основе поливинилхлорида / Э.Р. Галимов, Н.Я. Галимова, **Р.Ф. Шарафутдинов** // Материалы VIII Международной НТК «Проблемы и перспективы развития авиации, наземного транспорта и энергетики». Казань. - 2015. - С. 106-110.

15. **Шарафутдинов, Р.Ф.** Композиционные материалы на основе поливинилхлорида, технических лигнинов и продуктов их химической модификации / Р.Ф. Шарафутдинов, Н.Я. Галимова и др. // Материалы Всероссийской НПК «Новые технологии, материалы и оборудование российской авиакосмической отрасли». Казань. - 2016. – Т.1. – С. 887-891.

16. Галимова, Н.Я. Технология и оборудование для получения комбинированных покрытий на изделиях сложной конфигурации / Н.Я. Галимова, **Р.Ф. Шарафутдинов**, Э.Е. Тукбаев, Э.Р. и др. // International Scientific and Methodological Conference «Universiti – 2016». Mariupol. - 2016. – С. 74-77.

17. **Шарафутдинов, Р.Ф.** Комбинированные технологии нанесения полимерных порошковых покрытий / Р.Ф. Шарафутдинов, Н.Я. Галимова, Д.О. Антонов // Материалы Всероссийской НПК «Новые технологии, материалы и оборудование российской авиакосмической отрасли». Казань. - 2016. – Т.1. – С. 884-886.

Патенты РФ:

18. Патент на изобретение № 2598981 по заявке № 2015124190 от 22.06.2015. Устройство для определения механических свойств полимерных материалов / Э.Р. Галимов, А.Р. Хасанова, **Р.Ф. Шарафутдинов**, А.Я. Аскарова.

19. Решение о выдаче патента на изобретение по заявке № 2015110186/12(016070) от 23.03.2015. Способ переноса изображений с трансферной пленки на металлоизделия объемной конструкции электротермовакuumной обработкой / Э.Е. Тукбаев, Э.Р. Галимов, В.Л. Федяев, Н.Я. Галимова, **Р.Ф. Шарафутдинов** и др.

20. Решение о выдаче патента на изобретение по заявке № 20151386141/05(059273) от 10.09.2015. Способ получения полимерных порошковых покрытий на изделиях сложной геометрической формы / Э.Р. Галимов, Э.Е. Тукбаев, В.Л. Федяев, Н.Я. Галимова, **Р.Ф. Шарафутдинов** и др.

Подписано к печати Формат Тираж Заказ

Типография издательства