

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ СМОЛ И ВОЛОКНИСТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Е.В. Гусев, Н.А. Набойщикова, Т.А. Агеева

Евгений Валентинович Гусев (ORCID 0000-0003-0705-6368)*

Кафедра энергетики теплотехнологий и газоснабжения, Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, ул. Рабфаковская, 34. Иваново, Российская Федерация, 153003

E-mail: gusev_pcm@mail.ru*

Наталья Алексеевна Набойщикова (ORCID 0000-0001-6829-2060), Татьяна Арсеньевна Агеева (ORCID 0000-0001-9445-4262)

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: natalina.nn13@gmail.com, tageeva@isuct.ru

Приведены рациональные составы полимерного композиционного материала и его технологические аспекты получения технических изделий машиностроительного назначения на основе твердых резольных и новолачных фенолоформальдегидных смол и дисперсного волокнистого наполнителя, полученного переработкой отходов целлюлозно-бумажной промышленности. Определены и апробированы способы и режимы технологических стадий: подготовки сырьевых материалов и их смеси, пластификации полимерно-наполненной смеси и горячего формования (прессования) изделий. Приведено аппаратно-технологическое оформление технологических стадий получения полимерного композиционного материала с качественными характеристиками и рекомендациями по повышению свойств композита. Установлены закономерности физико-механических свойств (при растяжении, изгибе, ударной вязкости, степеней водо- и маслопоглощения) композитов от содержания наполнителя при рекомендуемых технологических параметрах термопрессования (температура 170 °С, удельное давление 20 МПа, время выдержки 1 мин на 1 мм толщины изделия). Наглядно показано, что пределом увеличения содержания дисперсного волокнистого наполнителя в исследуемых образцах является его наполняемость до 40-50%, что подтверждается повышением механических характеристик композита на 25-35% при допустимых нормах водо- и маслопоглощения. Отражено влияние технологических параметров (температуры, удельного давления, времени выдержки на 1 мм толщины изделия) при горячем формовании (прессовании) на механические свойства 50% наполненного композита на основе резольной фенолоформальдегидной смолы. Показано, что наиболее рациональными технологическими параметрами прессования являются удельное давление 20-25 МПа и температура 170-180 °С. Установлена возможность однородного окрашивания композитов различными цветами (кроме белого) и получения гладкой блестящей фактуры их поверхности.

Ключевые слова: смола, наполнитель, композит, состав, пластификация, формование, температура, давление, растяжение, изгиб, ударная вязкость, маслопоглощение, водопоглощение

TECHNOLOGICAL BACKGROUND FOR OBTAINING A COMPOSITE MATERIAL BASED ON HARD SYNTHETIC RESINS AND FIBER FILLER

E.V. Gusev, N.A. Naboyshchikova, T.A. Ageeva

Evgeny V. Gusev (ORCID 0000-0003-0705-6368)*

Department of Energy, Heat Technologies and Gas Supply, Ivanovo State Power Engineering University named after V.I. Lenin, Rabfakovskaya st., 34. Ivanovo, 153003, Russia

E-mail: gusev_pcm@mail.ru

Natalia A. Naboyshchikova (ORCID 0000-0001-6829-2060), Tatiana A. Ageeva (ORCID 0000-0001-9445-4262)
 Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, Ivanovo State University of Chemical Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
 E-mail: natalina.nn13@gmail.com, tageeva@isuct.ru

Rational compositions of a polymer composite material and its technological aspects of obtaining technical products for machine-building purposes based on solid resole and novolac phenol-formaldehyde resins and dispersed fibrous filler obtained by processing waste from the pulp and paper industry are presented. Methods and modes of technological stages have been determined and tested: preparation of raw materials and their mixture, plasticization of polymer-filled mixture and hot forming (pressing) of products. The instrumental and technological design of the technological stages of obtaining a polymer composite material with qualitative characteristics and recommendations for improving the properties of the composite is given. The regularities of the physical and mechanical properties (in tension, bending, impact strength, degrees of water and oil absorption) of composites on the content of the filler at the recommended technological parameters of thermal pressing (temperature 170 °C, specific pressure 20 MPa, holding time 1 minute per 1 mm of thickness of the product) have been established. It is clearly shown that the limit for increasing the content of dispersed fibrous filler in the samples under study is its filling up to 40-50%, which is confirmed by an increase in the mechanical characteristics of the composite by 25-35% at permissible rates of water and oil absorption. The influence of technological parameters (temperature, specific pressure, holding time per 1 mm of product thickness) during hot molding (pressing) on the mechanical properties of a 50% filled composite based on resole phenol-formaldehyde resin is reflected. It is shown that the most rational technological parameters of pressing are specific pressure 20-25 MPa and temperature 170-180 °C. The possibility of uniform coloring of composites with different colors (except for white) and obtaining a smooth shiny texture of their surface has been established.

Key words: resin, filler, composite, composition, plasticization, molding, temperature, pressure, tension, bending, impact strength, oil absorption, water absorption

Для цитирования:

Гусев Е.В., Набойщикова Н.А., Агеева Т.А. Технологические предпосылки получения композиционного материала на основе твердых синтетических смол и волокнистого наполнителя. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 6. С. 58–63

For citation:

Gusev E.V., Naboyshchikova N.A., Ageeva T.A. Technological background for obtaining a composite material based on hard synthetic resins and fiber filler. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 6. P. 58–63

ВВЕДЕНИЕ

Основной проблемой многих производств целлюлозной промышленности является накопление больших отвальных отходов, требующих их утилизации в связи с повышением санитарно-экологических требований. Одним из перспективных направлений по использованию отходов является создание полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе синтетических связующих и дисперсных волокнистых наполнителей [1-8]. Из имеющейся практики сочетание фенолоформальдегидных смол с дисперсными волокнистыми наполнителями (асбест, сульфатная целлюлоза и др.) позволяет получить ПКМ с наибольшими прочностными характеристиками по сравнению с другими термореактивными полимерами, что дает

возможность изготовления машиностроительных деталей (шкивов, дисков и др.), конкурирующих с металлическими аналогами [9-14].

Целью исследования являлось разработка рационального состава полимерного композиционного материала и апробирование технологических способов и режимных параметров по изготовлению технических изделий машиностроительного назначения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве основных компонентов ПКМ использовались измельченные отходы волокнистой целлюлозной фибры и связующее в виде твердого резольного феноло-анилино-формальдегидного полимера СФ-342 и твердой новолачной фенолоформальдегидной смолы СФ-010. В качестве

технологических добавок использовались химические вещества: окись магния, каолин, стеарат кальция, уротропин, пигменты.

Технология производства ПКМ начинается с предварительной подготовки компонентов (сушки, измельчения) с последующими технологическими стадиями дозирования, смешения, термической пластификации смеси, получения пресспорошка (измельчения смеси до размера частиц 1-2,5 мм), горячего формования (прессования) изделий в обогреваемых металлических формах на гидравлических прессах [15-17].

Подготовка исходного сырья осуществлялась в несколько этапов. Поскольку качество пресс-материала в значительной степени определяется предварительной подготовкой основных компонентов смеси (тонинной и однородностью измельчения, стойкостью к разложению и т.д.), крупные отходы наполнителя перерабатывались постепенно на стадиях среднего измельчения и тонкого помола. В качестве измельчительного оборудования для сырьевых материалов рекомендуется применение ударно-роторных дробилок типа ИПР для измельчения, а для тонкого помола наполнителя - ротационные центробежно-ударные мельницы. В результате измельчения необходимо получить дисперсный волокнистый целлюлозный наполнитель (ВЦН) с длиной волокна от 10-25 до 110-160 мкм, диаметром от 5-7 до 20-30 мкм и частиц смолы размером 1,0-2,5 мм. Смешение подготовленных компонентов и технологических добавок можно производить в лопастном смесителе или в бегунах сухого помола. Наилучшее смешение компонентов осуществлялось при использовании бегунов за счет дополнительного истирания и помола смеси, что в конечном итоге приводит к повышению физико-механических свойств изделия. Для пластификации полимерной массы использовался способ вальцевания в обогреваемых вальцах при зазоре между валками 0,8-1 мм с температурами их поверхности в пределах 70-120 °С. При этом процессе осуществляется пропитка смолой наполнителя и достигается большая однородность смеси за счет улучшения совместимости и усиления взаимодействия на границах фаз полимер – наполнитель.

Пресс-материал для формования изделий изготавливался измельчением холодной пластифицированной смеси ПКМ в измельчителе типа ИПР.

Исследование процесса горячего формования изделий проводилось на гидравлических прессах при различных составах пресс-материала и технологических параметрах (температуры, давления, времени выдержки на 1 мм толщины изделия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 и рис.2 приведены результаты исследования физико-механических свойств образцов из исследуемого ПКМ при рекомендуемых технологических параметрах термопрессования: температура 170 °С, давление 20 МПа, время выдержки 1 мин на 1 мм толщины изделия.

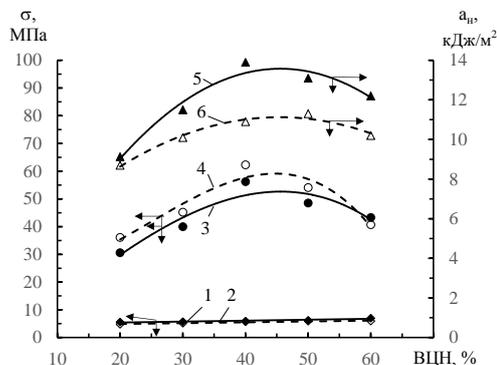


Рис. 1. Механические свойства композита на основе новолачной ФС-010 (1, 3, 5) и резольной СФ-342 (2, 4, 6) смол и наполнителя (ВЦН). 1, 2 – предел прочности при растяжении, 3, 4 – предел прочности при изгибе, 5, 6 – ударная вязкость
Fig. 1. The mechanical properties of the composite based on novolac FS-010 (1, 3, 5) and rezole SF-342 (2, 4, 6) resins and filler (VTSN). 1, 2 - tensile strength, 3, 4 – limit bending strength, 5, 6 - impact strength

Данные исследования производились по стандартным методикам по определению удельной ударной вязкости, пределов прочности при растяжении и изгибе, а также степеней влаго- и маслопоглощения [18-21].

Полученные данные отражают закономерности изменения физико-механических свойств ПКМ от содержания волокнистого наполнителя.

Из приведенных зависимостей физико-механических свойств от содержания наполнителя видно, что наиболее оптимальные показатели получились с 40-50% наполнением ПКМ.

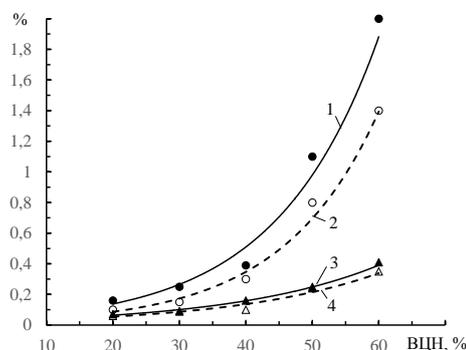


Рис. 2. Степень поглощения композита на основе новолачной ФС-010 (1, 3) и резольной СФ-342 (2, 4) смол и наполнителя (ВЦН). 1, 2 - по влаге; 3, 4 - по маслу
Fig. 2. Absorption degree of composite based on novolac FS-010 (1, 3) and rezole SF-342 (2, 4) resins and filler (VTSN). 1, 2 - by moisture; 3, 4 - by oil

С целью выявления рациональных режимов горячего формования получены закономерности изменения физико-механических свойств ПКМ с рекомендуемым 50% содержанием ВЦН от температуры и удельного давления термопрессования (рис. 3, рис. 4).

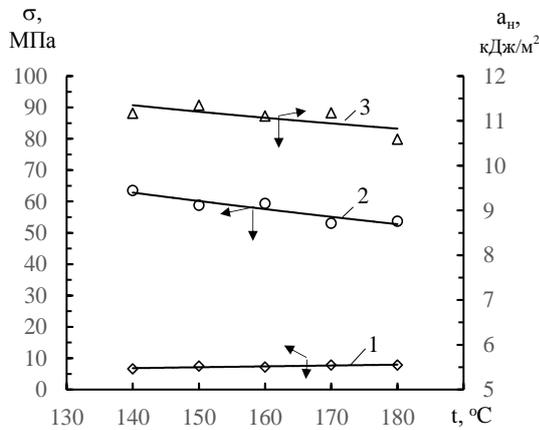


Рис. 3. Влияние температуры прессования на механические свойства композита на основе резольной ФС-342 и ВЦН при давлении прессования 20 МПа. 1 - предел прочности при растяжении; 2 - предел прочности при изгибе; 3 - ударная вязкость

Fig. 3. Influence of the pressing temperature on the mechanical properties of the composite based on rezole FS-342 and VTSN at a pressing pressure of 20 MPa. 1 - tensile strength; 2 - limit bending strength; 3 - impact strength

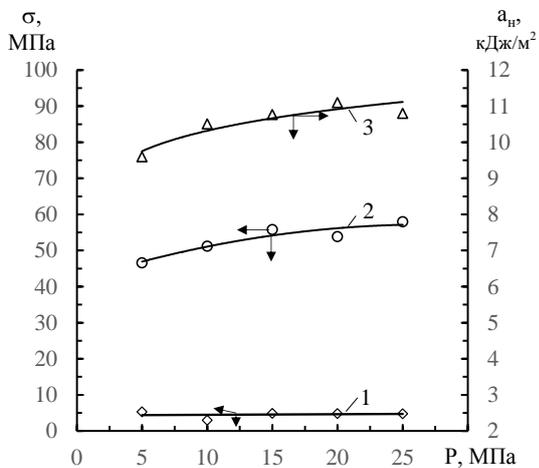


Рис. 4. Влияние давления прессования на механические свойства композита на основе резольной ФС-342 и ВЦН при температуре изотермической выдержки 170 °С. 1 - предел прочности при растяжении, 2 - предел прочности при изгибе, 3 - ударная вязкость

Fig. 4. Influence of pressing pressure on the mechanical properties of the composite based on rezole FS-342 and VTSN at a temperature isothermal exposure 170 °C. 1 - tensile strength, 2 - limit flexural strength, 3 - impact strength

Из приведенных закономерностей видно, с увеличением температуры повышается предел прочности при растяжении и уменьшаются предел прочности при изгибе и ударная вязкость, но с ростом

давления предельные механические свойства повышаются более интенсивно.

При этом степени поглощения по влаге и трансформаторному маслу имеют допустимые значения для полимерных композиционных изделий технического назначения (рис. 2) [13, 17].

Следует отметить, что при формовании изделий наблюдается хорошая текучесть пресс-порошка и однородность окрашивания структуры полученных образцов ПКМ порошковыми неорганическими пигментами в черный, малиновый, зеленый цвета с получением гладкой блестящей фактуры их поверхности.

Рекомендуемые составы ПКМ по смолам приведены в табл. 1-2.

Таблица 1

Состав (% масс.) полимерного композиционного материала на смоле СФ-010

Table 1. Composition (% mass.) of polymer composite material on resin SF-010

ВЦН	Смола СФ-010	Уротропин	СаО	Каолин	Стеарат кальция	Пигмент
40-50	45,5-36,8	6,8	0,9	4,4	0,9	1,5

Таблица 2

Состав (% масс.) полимерного композиционного материала на смоле СФ-342

Table 2. Composition (% mass.) of polymer composite material on resin SF-342

ВЦН	Смола СФ-342	MgO	Каолин	Стеарат кальция	Пигмент
40-50	51-41	0,9	4,4	1,2	2,5

ВЫВОДЫ

Разработаны составы и технологические способы получения полимерных композитов с использованием твердых фенолоформальдегидных смол и отходов целлюлозной фибры в виде дисперсного ВЦН для изготовления технических изделий машиностроительного назначения.

Исследования на физико-механические свойства образцов ПКМ с 40-50% содержанием ВЦН показали, что наиболее рациональными параметрами горячего формования на гидравлических прессах при изотермической выдержке 0,8-1 мин на 1 мм толщины изделия являются температура 170-180 °С и давление 20-25 МПа, при которых получены наилучшие результаты: предел прочности при растяжении 7,5-6,5 МПа, предел прочности при изгибе 56-68 МПа, удельная ударная вязкость 11-13 кДж/м², степень поглощения по влаге 0,6-0,8%, степень поглощения по минеральному (трансформаторному) маслу 0,15-0,2%.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Современные полимерные композиционные материалы и их применение. *Международ. журн. приклад. и фундамент. иссл.* 2018. № 5-1. С. 245-256.
2. Артеменко С.Е., Устинова Т.П., Кононенко С.Г. Современные волокнистые материалы, перспективы получения и использования. Сб. науч. тр. конф. под ред. проф. А.А. Лысенко и С.В. Буринского. СПб.: СПГУТД. 2007. С. 7.
3. Ершов О.В., Ивановский С.К., Чупрова Л.В., Бахаева А.Н. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы. *Международ. журн. приклад. и фундамент. иссл.* 2015. № 4-1. С. 14-18.
4. Усачева Т.С., Базаров Ю.М., Койфман О.И. Получение композиционного материала на основе полиамидов и эпоксидной смолы. *Изв. Вузов. Химия и хим. технология.* 2009. Т. 52. Вып. 4. С. 75-78.
5. Иванов Ю.Н., Минаев Н.В., Баяндин В.В., Шаглаева Н.С. Синтез и свойства полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной смолы. *Изв. Вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 7. С. 89-95. DOI: 10.6060/ivkkt.20216407.6379.
6. Худяков В.А., Прошин А.П., Кислицына С.Н. Современные композиционные материалы. М.: Изд-во АСВ. 2006. 144 с.
7. Кадыкова Ю.А. Полимерный композиционный материал конструкционного назначения, армированный базальтовым волокном. *Журн. приклад. химии.* 2012. Т. 85. № 9. С. 1523-1527. DOI: 10.1134/S1070427212090212.
8. Ершова О.В. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы. *Международ. журн. приклад. и фундамент. иссл.* 2015. № 4. С. 14-18.
9. Михайлин Ю.А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике. СПб.: Изд-во «Науч. основы и технологии». 2013. 752 с.
10. Крыжановский В.К. Пластмассовые детали технических устройств. СПб.: Изд-во «Науч. основы и технологии». 2013. 456 с.
11. Крыжановский В.К. Технические свойства пластмасс. СПб.: ЦОП: «Профессия». 2014. 240 с.
12. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии. СПб.: Изд-во «ЦОП Профессия». 2014. 592 с.
13. Кальнесон М.Ю., Балаев Г.А. Пластические массы: свойства и применение. СПб.: Химия. 1978. 384 с.
14. Охликова А.А., Васильев С.В., Гоголева О.В. Разработка полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и базальтового волокна. *Электрон. науч. журн. Нефтегаз. дело.* 2011. № 6. С. 404-410.
15. Сабадаха Е.Н., Прокончук Н.Р., Шутова А.Л., Гроба А.И. Термостабильные композиционные материалы. *Тр. Белорус. гос. технол. ун-та.* 2017. № 2. Сер. 2. С. 108-115.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. Kolosova A.S., Sokolskaya M.K., Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov E.S. Modern polymer composite materials and their application. *Mezhdunar. Zhurn. Priklad. Fundament. Issl.* 2018. N 5-1. P. 245-256 (in Russian).
2. Artemenko S.E., Ustinova T.P., Kononenko S.G. Modern fibrous materials, prospects for production and use. Collection of scientific papers of the conference. SPb.: SPGUTD. 2007. P. 7 (in Russian).
3. Ershov O.V., Ivanovsky S.K., Chuprova L.V., Bakhaeva A.N. Modern composite materials based on a polymer matrix. *Mezhdunar. Zhurn. Priklad. Fundament. Issl.* 2015. N 4-1. P. 14-18 (in Russian).
4. Usacheva T.S., Bazarov Yu.M., Koifman O.I. Obtaining a composite material based on polyamides and epoxy resin. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2009. V. 52. N 4. P. 75-78 (in Russian).
5. Ivanov Yu.N., Minaev N.V., Bayandín V.V., Shaglaeva N.S. Synthesis and properties of polymer composite materials based on epoxy resin. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 7. P. 89-95 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216407.6379.
6. Khudyakov V.A., Proshin A.P., Kislitsyna S.N. Modern composite materials. M.: Izd-vo ABC. 2006. 144 p. (in Russian).
7. Kadykova Yu.A. Polymeric composite material for structural purposes, reinforced with basalt fiber. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2012. V. 85. N 9. P. 1523-1527 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070427212090212.
8. Ershova O.V. Modern composite materials based on a polymer matrix. *Mezhdunar. Zhurn. Priklad. Fundament. Issl.* 2015. N 4. P. 14-18 (in Russian).
9. Mikhailin Yu.A. Fibrous polymer composite materials in technology. SPb.: Izd. "Nauch. osnovy i tekhnologii". 2013. 752 p. (in Russian).
10. Kryzhanovsky V.K. Plastic parts for technical devices. SPb.: Izd. " Nauch. osnovy i tekhnologii". 2013. 456 p. (in Russian).
11. Kryzhanovsky V.K. Technical properties of plastics. SPb.: TsOP: "Professiya". 2014. 240 p. (in Russian).
12. Kerber M.L. Polymer composite materials: structure, properties, technologies. SPb.: Izd. "TsOP Professiya". 2014. 592 p. (in Russian).
13. Kalneson M.Yu., Balaev G.A. Plastics: properties and applications. SPb.: Khimiya. 1978. 384 p. (in Russian).
14. Okhlikova A.A., Vasiliev S.V., Gogoleva O.V. Development of polymer composites based on polytetrafluoroethylene and basalt fiber. *Elektron. Nauch. Zhurn. Neftegaz. Delo.* 2011. N 6. P. 404-410 (in Russian).
15. Sabadakh E.N., Prokonchuk N.R., Shutova A.L., Groba A.I. Thermostable composite materials. *Tr. Belorus. Gos. Tekhnol. Un-ta.* 2017. N 2. Ser. 2. P. 108-115 (in Belarus).
16. Torlova A.S., Vitkalova I.A., Pikalov E.S. Production technologies, properties and fields of application of compositions

16. **Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С.** Технологии производства, свойства и области применения композиций на основе фенолформальдегидных смол. *Науч. обозр. Техн. науки*. 2017. № 2. С. 96-114.
 17. **Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С.** Технологии получения и свойства фенолформальдегидных смол и композиций на их основе. *Науч. обозр. Техн. науки*. 2017. № 2. С. 15-28.
 18. **Акаева М.М.** Исследование физико-механических свойств полимерных композиционных материалов. *Изв. Чечен. гос. ун-та*. 2017. № 1. Вып. 5. С. 18-20.
 19. **Букеткин Б.В., Горбатовский А.А., Кисенко И.Д.** Экспериментальная механика. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2004. 136 с.
 20. **Герасимова В.М., Зубова Н.Г., Захаревич А.М., Устинова Т.П.** Исследование структуры и свойств композиционных материалов на основе модифицированных вискозных технических нитей. *Вестн. технол. ун-та*. 2017. Т. 20. № 2. С. 70-71.
 21. **Корохин Р.А., Солидолов В.И., Горбаткина Ю.А., Отегов А.В.** Физико-механические свойства дисперсно-наполненных эпоксидов. *Пласт. массы*. 2013. № 4. С. 37-41.
- based on phenol-formaldehyde resins. *Nauch. Obozr. Tekhn. Nauki*. 2017. N 2. P. 96-114 (in Russian).
 17. **Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov E.S.** Production technologies and properties of phenol-formaldehyde resins and compositions based on them. *Nauch. Obozr. Tekhn. Nauki*. 2017. N 2. P. 15-28 (in Russian).
 18. **Akaeva M.M.** Investigation of the physical and mechanical properties of polymer composite materials. *Izv. Chechen. Gos. Un-ta*. 2017. V. 1. N 5. P. 18-20 (in Russian).
 19. **Buketkin B.V., Gorbatovsky A.A., Kisenko I.D.** Experimental mechanics. M.: Izd. MGTU im. N.E. Bauman. 2004. 136 p. (in Russian).
 20. **Gerasimova V.M., Zubova N.G., Zakharevich A.M., Ustinova T.P.** Investigation of the structure and properties of composite materials based on modified viscose industrial yarns. *Vestn. Tekhnol. Un-ta*. 2017. V. 20. N 2. P. 70-71 (in Russian).
 21. **Korokhin R.A., Solidolov V.I., Gorbatkina Yu.A., Otegov A.V.** Physical and mechanical properties of dispersed-filled epoxides. *Plast. Massy*. 2013. N 4. P. 37-41 (in Russian).

*Поступила в редакцию 22.11.2021
Принята к опубликованию 14.04.2022*

*Received 22.11.2021
Accepted 14.04.2022*