

ISBN 978-83-949403-8-6

Ю.Е. Грядунова, С.С. Никулин, В.М. Попов,  
О.Р. Дорняк, Н.С. Никулина

# ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ



 iScience

Варшава, Польша - 2018

Ю. Е. ГРЯДУНОВА, С. С. НИКУЛИН, В. М. ПОПОВ,  
О. Р. ДОРНЯК, Н. С. НИКУЛИНА

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ  
ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**МОНОГРАФИЯ**

**Варшава-2018**

**Авторы:**

Ю. Е. Грядунова, С. С. Никулин, В. М. Попов,  
О. Р. Дорняк, Н. С. Никулина.

**Рецензенты:**

*В. С. Глуховской*, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией Воронежского филиала ФГУП «Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад.

*С.В. Лебедева*»,

*А. С. Шестаков* доктор технических наук, доцент, заведующий кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидов ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет».

В монографии рассматривается современное состояние вопроса производства синтетических каучуков. Изложены способы выделения эмульсионных каучуков из латексов с использованием различных коагулирующих систем. Рассмотрены различные виды физических и акустических воздействий на технологические процессы, применяемые в промышленности. Приведена оценка влияния магнитного, электрического и ультразвукового воздействия на процесс выделения каучука из латекса и свойства, получаемых резиновых смесей и вулканизатов.

Рассматриваются вопросы создания высокопрочных соединений на основе полимерных клеев. Предлагаются способы направленного создания структур полимерных матриц клеев путем их обработки в магнитных, электрических полях и ультразвуком.

**ISBN 978-83-949403-8-6**

© Ю. Е. Грядунова,  
С. С. Никулин, В. М. Попов,  
О. Р. Дорняк, Н. С. Никулина. 2018  
© iScience Sp. z o. o.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	8
<b>ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ПРОИЗВОДСТВА КАУЧУКОВ ПОЛУЧАЕМЫХ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ</b> .....	9
1.1 Оценка современного состояния производства эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков .....	9
1.2 Коагулирующие агенты, применяемые в производстве синтетических каучуков .....	11
1.3 Механизм коагуляции эмульсионных каучуков .....	21
1.4 Перспективы применения магнитных полей в различных промышленных отраслях .....	22
1.5 Перспективы применения ультразвукового воздействия в различных технологических процессах .....	30
<b>ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ</b> .....	37
2.1 Методика проведения процесса выделения полимера из латекса в присутствии магнитного поля .....	37
2.2 Влияние магнитного поля на процесс выделения каучука из латекса в присутствии низкомолекулярного катионного электролита .....	39
2.3 Исследование процесса коагуляции бутадиен-стирольного латекса в присутствии полимерного катионного электролита и магнитного поля .....	43
2.4 Изучение процесса коагуляции латекса бутадиен- стирольного каучука при комплексном воздействии катионного сополимера и магнитного поля .....	46
2.5 Исследование влияния магнитной обработки системы латекс–коагулянт на процесс выделения каучука из латекса .....	50
2.6 Влияние температуры и магнитного поля на процесс выделения каучука из латекса .....	51
2.7 Исследование влияния концентрации дисперсной фазы на полноту выделения каучука из латекса в присутствии магнитного поля .....	53
2.8 Изучение процесса выделения каучука из латекса в магнитном поле в присутствии волокнистой добавки и четвертичной соли аммония .....	54

<b>ГЛАВА 3. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ.....</b>	<b>57</b>
3.1 Методика проведения процесса выделения каучука из латекса в электрическом поле.....	57
3.2 Влияние электрического поля на процесс выделения каучука из латекса в присутствии низко- и высокомолекулярных катионных электролитов .....	58
<b>ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАЗВУКА НА ПРОЦЕСС ВЫДЕЛЕНИЯ КАУЧУКА ИЗ ЛАТЕКСА.....</b>	<b>61</b>
4.1 Методика применения ультразвука в процессе выделения каучука из латекса.....	61
4.2 Влияние ультразвуковой обработки на процесс выделения каучука из латекса при повышенной температуре.....	62
4.3 Оценка влияния мощности и продолжительности ультразвуковой обработки латекса на радиус латексных частиц...	64
4.4 Исследование влияния ультразвуковой обработки латекса на процесс коагуляции в присутствии низкомолекулярного катионного электролита.....	65
4.5 Изучение влияния ультразвуковой обработки на процесс выделения каучука из латекса в присутствии полимерного катионного электролита.....	67
4.6 Исследование влияния ультразвука на процесс коагуляции латекса в присутствии катионного сополимера и ультразвукового воздействия.....	69
4.7 Выделения каучука из латекса с использованием комбинированного коагулянта на основе четвертичной соли аммония и волокнистой добавки под действием ультразвука.....	70
<b>ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ КАУЧУКОВ, РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И ВУЛКАНИЗАТОВ НА ИХ ОСНОВЕ.....</b>	<b>73</b>
5.1 Оценка влияния магнитного поля на показатели получаемых композитов .....	73
5.2 Оценка влияния электрического поля на показатели каучуков, резиновых смесей и вулканизатов .....	77
5.3 Влияние ультразвукового воздействия на показатели каучуков, резиновых смесей и вулканизатов .....	78
<b>ГЛАВА 6. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ.....</b>	<b>80</b>
6.1 Физико-механические основы модифицирования полимеров в магнитном поле (МП).....	80
6.2 Влияние электрического поля на структуру и физико-механические свойства полимерных материалов.....	84

6.3 Модификация полимерных материалов воздействием ультразвука (УЗ).....	87
<b>ГЛАВА 7. КЛЕЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КЛЕЕВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЕМ МП</b> .....	89
7.1 Экспериментальная установка для обработки клеев в постоянном и импульсном магнитном поле. Методика эксперимента.....	89
7.2 Влияние МП на прочность клеевых соединений.....	91
7.3 Влияние времени обработки клеев в МП и температуры на прочность клеевых соединений.....	100
<b>ГЛАВА 8. КЛЕЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КЛЕЕВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ</b> .....	106
8.1 Экспериментальная установка для обработки клеев в постоянном электрическом поле.....	106
8.2 Исследование влияния ЭП на микротвердость отвержденных клеев и прочность клеевых соединений.....	107
<b>ГЛАВА 9. ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ</b> .....	109
9.1 Методика и установка для определения внутренних напряжений клеевых соединений.....	109
9.2 Исследование процесса формирования внутренних напряжений клеевых соединений на основе клеев, модифицированных воздействием МП и ЭП.....	115
9.3 Моделирование процесса формирования внутренних напряжений в клеевых прослойках соединений при воздействии на клей постоянным магнитным полем.....	116
<b>ГЛАВА 10. МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЛЕЕВ</b> .....	119
10.1 Влияние физических полей на микроструктуру полимерных клеев.....	119
10.2 Влияние физических полей на смачивающую способность полимерных клеев.....	123
<b>ГЛАВА 11. КЛЕЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ НА ОСНОВЕ КЛЕЕВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМБИНИРОВАННЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ</b> .....	126

11.1 Влияние комбинированного воздействия МП или ЭП с УЗ на микротвердость отвержденного клея и прочность клеевых соединений.....	126
11.2 Влияние комбинированного воздействия МП или ЭП с УЗ на прочность клеевых соединений.....	127
11.3 Влияние комбинированных физических полей на вязкость, смачивание и растекаемость клея по поверхности субстрата.....	129
11.4 Клеевые соединения на основе клеев, модифицированных воздействием электрического поля.....	133
<b>ГЛАВА 12 СОЕДИНЕНИЯ НА КЛЕЯХ С КЛЕЕВОЙ ПРОСЛОЙКОЙ ПОВЫШЕННОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ.....</b>	<b>138</b>
12.1 Механизм создания теплопроводных клеевых прослоек, модифицированных воздействием МП.....	138
12.2 Модель процесса теплопроводности наполнителя клеевых прослоек, модифицированных воздействием МП.....	143
12.3 Экспериментальные исследования влияния МП на теплопроводность дисперснонаполненных клеевых прослоек соединений на клеях.....	160
<b>ГЛАВА 13. СОЕДИНЕНИЯ НА КЛЕЯХ С КЛЕЕВОЙ ПРОСЛОЙКОЙ ПОВЫШЕННОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ.....</b>	<b>168</b>
13.1 Опытные исследования по влиянию напряженности ЭП на теплопроводность дисперснонаполненных клеевых прослоек соединений на клеях.....	168
13.2 Экспериментальные исследования по влиянию концентрации наполнителя, его дисперсности и природы на теплопроводность электрообработанных клеевых прослоек соединений на клеях.....	170
<b>ГЛАВА 14. СОЕДИНЕНИЯ НА КЛЕЯХ С КЛЕЕВОЙ ПРОСЛОЙКОЙ ПОВЫШЕННОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМБИНИРОВАННЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ.....</b>	<b>173</b>
14.1 Влияние на теплопроводность клеевой прослойки воздействия импульсного магнитного поля.....	173
14.2 Влияние на теплопроводность клеевой прослойки воздействия магнито- и электроволновых полей.....	176
14.3 Повышение теплопроводности клеевой прослойки соединений на клеях воздействием магнито- и электроультразвуковых полей.....	182

<b>ГЛАВА 15. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕПЛОКОНТАКТНОГО ПЕРЕНОСА ТЕПЛА В КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ.....</b>	185
<b>ГЛАВА 16. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ И ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....</b>	198
16.1 Снижение расхода коагулирующего агента в процессе выделения бутадиенстирольного каучука из латекса, подвергнутого воздействию магнитным полем.....	198
16.2. Повышение эффективности работы термоэлектрических генераторов.....	199
16.3 Интенсификация процессов охлаждения электронных приборов.....	203
16.4 Улучшение физико-механических свойств стоматологических полимерных материалов под воздействием физических полей.....	203
16.5 Повышение износостойчивости сборных токарных резцов	204
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	207
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....</b>	209



## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время опубликовано большое количество научных работ, в которых освещается перспективность практического применения магнитной, электрической или ультразвуковой обработки в ряде технологических процессов. Известно широкое применение воздействия физических полей на жидкостные потоки – это очистка питьевой воды и сточных вод. Ультразвуковые колебания чаще используют для интенсификации процессов в жидкостях. Одновременно с изучением влияния физических и акустических воздействий проводится усовершенствование установок для применения данных воздействий в реальном технологическом процессе. Современное аппаратное направление может расширить области их практического применения.

В литературе можно найти исследования положительного действия магнитных и электрических полей на нечувствительные к таким полям ферромагнитные вещества - воду, нефть, кровь, ткани животных и растений.

Эксперименты прошлых лет, свидетельствуют о том, что только при учете многих факторов обработка в физических полях может быть высокоэффективным технологическим приемом.

В последние годы возрастает спрос на композиционные материалы и повышаются требования к их эксплуатационным характеристикам. Улучшить их показатели возможно за счет введения в их состав новых компонентов, обладающих в ряде случаев дефектностью, дороговизной, токсичностью и др.

Альтернативой этому может служить обработка композиционных материалов магнитными, электрическими и акустическими воздействиями, позволяющими без введения дополнительных компонентов повысить ряд эксплуатационных показателей готовых изделий.

В предлагаемой монографии систематизированы имеющиеся литературные данные по применению физических и акустических воздействий в технологии производства синтетических каучуков и клеевых композиций.

## **ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ПРОИЗВОДСТВА КАУЧУКОВ ПОЛУЧАЕМЫХ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ**

Тенденции современного общества направлены на развитие научных знаний и внедрение новых технологий во все сферы жизни. Это относится и к промышленности синтетического каучука, где происходит модернизация аппаратного оформления, методов управления, контроля технологическими процессами и др. Каучуки, полученные эмульсионной полимеризацией, занимают основную массу от мирового потребления синтетических каучуков и находят широкое применение в шинной и резинотехнической промышленности. При рассмотрении действующих производств, изготавливающих эмульсионные каучуки, возникает ряд технологических проблем, основными из которых являются:

- применение в технологии выделения каучуков из латексов солевых коагулянтов (хлорид натрия и др.), что приводит к загрязнению сбрасываемых точных вод водно-солевыми растворами, содержащими и ряд компонентов эмульсионной системы;

- в компонентный состав эмульсионных систем в ряде случаев входят стойкие к биологическому разрушению компоненты, такие как лейканол, которые не обезвреживаются на очистных сооружениях и сбрасываются в природные водоемы, нанося непоправимый ущерб окружающей среде;

- невысокие технико-экономические показатели существующих производств;

- отсутствие стабильности физико-механических показателей, получаемых резинотехнических изделий.

На основании вышеизложенного, можно сделать вывод о необходимости проведения дальнейших исследовательских работ, в области совершенствования производства каучуков, получаемых эмульсионной полимеризации [1].

### **1.1 Оценка современного состояния производства эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков**

Мировой объем производства эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков составляет ~ 4,5 млн. тонн в год.

Эмульсионные каучуки, в ряде стран, получают методом низкотемпературной полимеризации с использованием традиционных, разработанных Брауном (США) и Долгопоском (СССР), обратимых окислительно-восстановительных систем, включающих гидроперекись

- железо (II) - трилоновый комплекс и формальдегидосульфоксилат натрия (ронгалит).

В качестве компонента, образующего радикалы, применяют гидроперекиси пинана, изопропилбензола и диизопропилбензола и др.

В качестве эмульгирующей системы используют мыла на основе канифоли, таллового масла, смесь мыл канифоли и жирных кислот, мыла природных жирных кислот и др.

Синтетические жирные кислоты в настоящее время постепенно выходят из употребления и заменяются на природные карбоновые кислоты растительного происхождения.

В качестве регулятора молекулярной массы в промышленности синтетического каучука используют трет-додецилмеркаптан (ТДМ), при синтезе малотоннажных каучуков применяют диизопропилксантогендисульфид.

Диэтилгидроксиламин применяют для обрыва полимеризации, который является высокоэффективным стоппером. Однако в литературе появились данные, что он является источником токсичных нитрозосоединений. Поэтому он заменяется на такие продукты как изопропилгидроксиламин, 2-гидрокси-пропилгидроксиламин.

В качестве диспергатора применяют лейканол, получаемый конденсацией нафталинсульфокислоты с формальдегидом. Это биологически неразлагаемый продукт. Основной задачей является замена лейканола на нетоксичный, биологически разлагаемый ингредиент.

Использование в качестве коагулянтов четвертичных солей аммония способствует связыванию лейканола в нерастворимую соль, захватываемую образующейся крошкой каучука. В рецепте эмульсионной полимеризации присутствует еще один биологически неразлагаемый компонент - Трилон Б, и проблема его замены также является актуальной.

В качестве полимеризационного оборудования применяют батареи, состоящие из аппаратов объемом 12 м<sup>3</sup>, охлаждаемые рассолом. В ряде случаев для охлаждения используют более эффективный вариант, базирующийся на применении для охлаждения аммиака. Конверсия мономеров в полимер составляет 70 %. При превышении конверсии 70 % развивается гель-эффект, снижается растворимость каучука и ухудшаются его технологические свойства. При этом необходимо отметить, что в настоящее время в промышленности синтетического каучука разработаны технологии, позволяющие повысить выход полимера до 80-85 % без ухудшения показателей получаемого каучука.

Выделение каучуков из латексов на некоторых предприятиях осуществляется по бессоловой технологии с использованием аммонийных продуктов. При этом, ни на одном из заводов, не решена проблема очистки сточной воды от неизбежно образующейся в процессе выделения мелкодисперсной каучуковой крошки. Наибольшее её количество образуется при выделении каучука на лентоотливочной машине.

В настоящее время в литературных источниках описано большое количество коагулянтов природного и синтетического происхождения, которые могут позволить снизить или полностью исключить применение солей металлов первой или второй группы периодической системы.

Исходя из вышесказанного, важной и актуальной задачей является совершенствование технологии выделения каучуков из латексов, направленное на снижение или замену солевых компонентов.

Сушка каучуков на ряде предприятий, производящих синтетические каучуки, осуществляется по схеме экспеллер (червячно-отжимная машина), на котором отделяется от крошки каучука большая часть воды (до остаточной влаги 7-10 %), и окончательная сушка каучука проводится в одно- или двухходовых сушилках. На некоторых заводах выделение и сушку каучука осуществляют в виде ленты [2].

## **1.2 Коагулирующие агенты, применяемые в производстве синтетических каучуков**

В химии высокомолекулярных соединений находят широкое применение азотсодержащие органические соединения. Эти вещества можно классифицировать как:

- а) неорганические соли аммония;
- б) низкомолекулярные соли ароматических и алифатических аминов;
- в) высокомолекулярные соли ароматических и алифатических аминов.

Представляет огромный интерес применение солей аммония в промышленности синтетических каучуков, так как эти соли способны снизить расход неорганического коагулирующего агента.

Ионы  $\text{NH}_4^+$  менее гидратированы и гораздо больше по размеру ионов  $\text{Na}^+$ . По свойствам они близки к ионам рубидия и должны обладать высокой эффективностью коагулирующего действия [3].

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Выделение латексов возможно проводить в присутствии галогенидов аммония. В статье [4] изложены результаты лабораторного исследования коагулирующей способности йодида, бромида, хлорида и фторида аммония при коагуляции каучука из латекса СКС-30 АРКПН.

Полное выделение каучука достигали при расходах солей от 20 до 100 кг/т каучука. Установлен ряд галогенидов аммония, в котором снижается их коагулирующая активность  $\text{NH}_4\text{F} > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{NH}_4\text{Br} > \text{NH}_4\text{I}$ .

Вулканизаты, приготовленные на основе каучуков, выделенного из латекса галогенидами аммония и хлоридом натрия обладают близкими характеристиками (Табл.1.1).

Коагуляция латексов, проводимая низкомолекулярными катионными реагентами, описанная в работах [5-7], где показано, что амины и их производные могут вводиться в систему любым общеизвестным способом с последующим добавлением кислоты.

Положительные результаты были достигнуты [6] и при использовании для выделения каучука из латекса и ароматических аминов. В качестве коагулирующих агентов использовали вещества, получаемые арилированием и алкилированием бензидина, фенилендиамина, дигидрохинолина, хинолина.

Таблица 1.1

Свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРКП, выделенного из латекса различными галогенидами аммония [2]

Показатели	Вид коагулирующего агента				
	$\text{NH}_4\text{F}$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_4\text{Br}$	$\text{NH}_4\text{I}$	$\text{NaCl}$
Вязкость по Муни резиновых смесей	44,0	43,0	43,0	40,0	44,0
Напряжение при 300 % удлинении, МПа	8,3/10,4	7,8/9,0	4,4/ 5,7	5,9/7,1	7,8/9,0
Условная прочность при растяжении, МПа	26,7/27,7	29,2/29,0	23,9/24,8	23,7/25,3	29,2/29,0
Относительное удлинение при разрыве, %	635/550	640/610	825/735	700/660	640/610

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Относительная остаточная деформация после разрыва, %	18/14	16/13	24/19	20/17	16/13
--	-------	-------	-------	-------	-------

Примечание: Продолжительность вулканизации: 60/80 мин.

В патенте [8] в качестве коагулянта применяли водный раствор смеси четвертичных аминов (алифатических, циклоалифатических, ароматических, первичных, вторичных, третичных) с аддуктом на основе жирных спиртов, оксида этилена или кислот С10-18, которые содержат 2-5 звеньев оксида этилена (количество 1,0-20,0 кг/т полимера).

При выделении бутадиен-стирольного каучука, в патенте [9] предложено использование в качестве коагулянта алифатический полиаминсульфат от 1,36 до 18,1 кг/т каучука.

В работе [10] предложено применять в качестве коагулирующего агента водный раствор хлороводородной соли полиамина.

В работе [11] изложены результаты разработки процесса получения бутадиен-нитрильных и бутадиен-стирольных каучуков с применением продуктов аминотетирования фенола (АМФ) в качестве коагулирующих агентов.

В российских патентах для выделения эмульсионных каучуков были предложены в качестве коагулянтов продукты конденсации фенола и полигексаметиленгуанидгидрохлорид (выпускаемый в виде 5,0 % раствора) [12- 14].

Применение данных коагулирующих агентов способствует повышению стабильности каучуков при тепловом старении [12], пеногашению, а также позволяет упростить технологию, из-за придания большей однородности крошки каучука [14].

В работах [15-17] показана возможность применения в процессе коагуляции бутадиен-стирольных каучуков 2-метилимидазола (2-МИ). 2-метил-имидазол – доступный, нетоксичный продукт, выпускаемый в промышленных масштабах, применяемый в составах эпоксидных композиций, для получения лекарственных препаратов, и др.

Интерес представляет применение в качестве коагулянта диацетилэтилендиамина [18], присутствующий в небольших количествах в побочных продуктах производства 2-МИ.

Установлено, что в случае использования

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

диацетилэтилендиамин полнота выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса достигается при его расходе 10,0-12,0 кг/т каучука при температурном режиме коагуляции 60-80 °С. Диацетилэтилендиамин хорошо проявляет себя как коагулирующий агент и в сочетании с хлоридом натрия.

В таблице 1.2 представлены свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе каучуков, выделенных из латексов азотсодержащими органическими соединениями [19].

Таблица 1.2

Физико-механические показатели резиновых смесей и вулканизатов

Марка каучука	СКС-30АРКП	ЭПБ
Коагулянт	2-МИ	ГХДГХ
Вязкость по Муни резиновых смесей	44,0	50,0
Напряжение при 300 % удлинении, МПа	6,9	-
Условная прочность при растяжении, МПа	25,2	19,4
Относительное удлинение при разрыве, %	750	580
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	22	12
Эластичность по отскоку, %	-	36
Коэффициент устойчивости к тепловому старению по прочности	-	0,57

Введение в водный раствор хлорида натрия диацетилэтилендиамин в количестве 2,0-8,0 кг/т каучука позволяет снизить расход хлорида натрия до 20,0-50,0 кг/т каучука. Перспективными коагулянтами в технологии выделения каучуков из латексов могут служить производные хинолина [19].

Применение таких веществ как 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин (ГХДГХ), основывается на том, что они обладают способностью замедлять окислительные процессы [20], увеличивают тем самым стойкость полимеров к озонному старению.

В статьях [21, 22] представлены результаты испытаний при использовании в процессе коагуляции латексов низкомолекулярных четвертичными солями аммония: тетраэтиламмонийхлорида (ТЭАХ), тетраметиламмонийхлорида (ТМАХ), тетра-н-бутиламмониййодида (ТБАЙ) и тетраэтиламмонийбромид (ТЭАБ). При использовании

данных солей полнота выделения каучука из латекса достигалась при их расходе от 80,0 до 150,0 кг/т каучука. При этом отмечен нежелательный процесс перевулканизации резиновых смесей [22], что требует корректировки их компонентного состава для получения вулканизатов, обладающих необходимым комплексом свойств.

Не угасает интерес к использованию полимерных флокулянтов, для выделения каучуков из латексов, как природного, так и синтетического происхождения. Применение таких продуктов способствует резкому снижению расходов коагулирующих агентов, улучшению показателей каучуков, уменьшению отходов некоторых производств, улучшению экологической обстановки.

В работе [23] предложен растительный коагулянт на основе протеина, получаемого растворением в щелочной среде пшеничной, соевой, арахисовой муки. Однако во время приготовления рабочего препарата возникли технические трудности, обнаружилась нестабильность свойств получаемого препарата.

В работах [24-26] изложена возможность применения белковых флокулянтов на основе непищевого сырья - продукты кислотного или щелочного гидролиза отходов мездрового клея, кожевенного производства, белка, экстрагируемого из костей и т.д. Расход флокулянта «Белкозин М» при выпуске опытных партий каучука СКС-30 АРКМ-15 составил 1,5-2,0 кг/т каучука, при этом хлорид натрия был полностью исключен [25].

В работах [26, 27] показано что, применение белковых флокулянтов способствует более высокому показателю индекса сохранения пластичности каучука при тепловой обработке, т.е. увеличивается стабильность каучука при тепловом старении. Такой эффект достигается [28] способностью белков захватывать металлы переменной валентности, которые выполняют функцию катализаторов окисления каучука. Однако белковые флокулянты имеют существенный недостаток - неустойчивость при хранении (из-за разложения, развития микрофлоры), которая выражается в загазованности производственных помещений, снижении коагулирующей активности.

Таких недостатков нет у синтетических полимерных электролитов. В работах [29-34] получали каучуки из латексов СКС-30 АРК, СКС-30 АРКПН, и было установлено, что масса выделяемой крошки каучука возрастала с увеличением добавки поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида (ВПК-402) в латекс. Полнота коагуляции достигалась при расходе 3-4 кг/т каучука. Процесс выделения каучука из латекса проводили при температуре



60 °С. Применение более высоких и низких температур не оказало существенного влияния на изменение выхода крошки каучука. Варьирование концентраций исходных водных растворов вводимого катионного полиэлектролита не привело к изменениям его расходных норм, необходимых для полного извлечения каучука из латекса. ВПК-402 выпускается с высокой концентрацией (40-45 %). Водный раствор ВПК-402 с такой высокой концентрацией трудно точно дозировать в коагулируемый латекс. Поэтому в реальных промышленных масштабах его рабочую концентрацию снижали путем разбавления водой. Расход  $H_2SO_4$  составлял 10,0-12,0 кг/т каучука (против 12,0-18,0 кг при коагуляции  $NaCl$ ).

При исследовании влияния величины молекулярной массы катионного полиэлектролита на процесс коагуляции [35-37] было обнаружено, что с повышением  $[\eta]$  флокулянта происходит увеличение объема коагулированных частиц. Возрастание среднего размера агрегатов, свидетельствует о том, что и в условиях, благоприятствующих проявлению нейтрализационного механизма флокуляции, определенное влияние сохраняет и механизм мостикообразования. С повышением молекулярной массы, по-видимому, возрастает размер «петель» адсорбированных макромолекул, которые обращены в водную фазу и способствуют адсорбционному захвату соседних частиц. Величина молекулярной массы полиэлектролита не оказывала влияния на расходную норму ВПК-402, требуемую для выделения 1 т каучука из латекса. В то же время отмечали снижение продолжительности выдержки во времени коагулируемой системы для достижения полноты коагуляции.

Химический анализ образцов каучуков, выделенных из латекса СКС-30 АРКП с помощью различных фракций ВПК-402, показал полную идентичность образцов по следующим величинам: содержание свободных и связанных карбоновых кислот, содержание золы и величина потери массы при сушке [35]. Исследования показали, что все полученные образцы различных марок каучуков полностью удовлетворяли требованиям ГОСТ и ТУ [29, 33, 38]. Химические составы каучуков, выделенных из латексов водными растворами ВПК-402, мало отличались от контрольных образцов каучука, выделенного из латекса с применением хлорида натрия. Также необходимо отметить, что практически во всех образцах каучука, выделенного из латекса с помощью ВПК-402, содержание мыл органических кислот было минимальным (отсутствие или следы). Однако, в образцах каучука, выделенного из латекса с помощью  $NaCl$ , этот показатель изменялся в довольно широких пределах [30].

Процесс вулканизации резиновых смесей на основе каучука СКС-30 АРК протекал быстрее.

Роль ускорителя вулканизации выполняли полимерная четвертичная соль аммония и/или продукты ее взаимодействия с компонентами эмульсионной системы, которые захватываются крошкой каучука при проведении процесса коагуляции [30].

Мыла на основе канифоли, солей жирных кислот, таллового масла, а также лейканол и некаль активно взаимодействуют с ВПК-402 как при повышенной, так и при комнатной температурах. Процессы взаимодействия ВПК-402 с эмульгаторами (мылами) [38] описываются обменными реакциями, которые имеют место при коагуляции латекса.

Постепенное увеличение дозировки ВПК-402 приводит к снижению содержания эмульгаторов в растворе и образованию нерастворимых продуктов их взаимодействия. При этом полнота связывания каждого из эмульгаторов полиэлектролитом определяется их природой.

Взаимодействие ВПК-402 с компонентами эмульсионной системы, можно расположить в следующий ряд: мыло канифоли > некаль > мыло таллового масла > парафинат калия > лейканол [38].

Характер замеченных зависимостей хорошо согласуется с результатами исследований [39, 40], в которых прослежена роль коагулянтов катионного типа, близких по структуре к ВПК-402. Коагулирующее действие коагулянтов такого типа связано с «нейтрализацией электрического заряда» частиц вследствие взаимодействия катионных групп макромолекул с анионноактивными эмульгаторами, в результате чего образуются нерастворимые и недиссоциирующие ионные комплексы.

Анализируя полученные результаты исследований можно сделать вывод, что при коагуляции латекса ( $\text{pH} = 3-4$ , температура  $50-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в каучуке без разложения остается только продукт взаимодействия стабилизатора лейканола с ВПК-402. Также, в каучуке присутствуют продукты взаимодействия ВПК-402 с мылами карбоновых кислот. Однако на основе вышеприведенных результатов исследований можно сделать вывод, что они в значительной степени могут претерпевать изменения в кислой среде.

Таким образом, в каучуках эмульсионной полимеризации всегда будут присутствовать продукты взаимодействия ВПК-402 с компонентами эмульсионной системы. По этой причине было изучено поведение резиновых смесей и вулканизаторов на их основе, в которые были добавлены ВПК-402 и продукты его взаимодействия с мылами карбоновых кислот [41].

Прежде всего, было исследовано влияние ВПК-402 и продуктов его взаимодействия с мылами карбоновых кислот на скорость вулканизации стандартных резиновых смесей на основе каучуков СКС-30 АРКМ-15, СКС-30 АРК, СКС-30 АРКП. Установлено, что наибольшее влияние на скорость вулканизации резиновых смесей оказывают продукты, полученные взаимодействием ВПК-402 с мылами на основе канифоли и парафината калия. Смесей, содержащие чистый ВПК-402, оказывали меньшее влияние. При увеличении содержания в резиновой смеси ВПК-402 или продуктов его взаимодействия с мылами, скорость вулканизации существенно повышалась [42].

Введение дополнительного сомономера в состав сополимера может привести к снижению стоимости флокулянта ВПК-402, что сделает его более конкурентоспособным. Введение в состав полимерной цепи различных функциональных групп и звеньев, позволяет, варьируя химический состав коагулянта, изменять пространственную структуру, заряд и, следовательно, влиять на его флокулирующую способность. По этой причине был исследован ряд сополимеров N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида с акриламидом, с оксидом серы, малеиновым ангидридом, акрилонитрилом и т.п.

Сополимер N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида с оксидом серы [43] под торговым названием «ВПК-10» выпускается в настоящее время в промышленных масштабах. Данный сополимер был рекомендован для применения в цинкватных электролитах в гальванотехнике.

Показано, что уменьшение содержания ВПК-10 в растворах приводит к снижению рН. Зависимость  $\lg C - \text{pH}$  имеет линейный характер. На основании этого был сделан вывод о том, что целесообразно использовать концентрированные растворы данной соли, так как они имеют низкие значения рН. Это может позволить исключить применение дополнительного подкисления коагулируемой смеси серной кислотой.

Проведенные экспериментальные исследования по влиянию расхода ВПК-10 на процесс выделения каучуков, получаемых методом эмульсионной (со)полимеризации из латексов СКС-30 АРК и полибутадиена (ЭПБ) показали, что количество образующейся крошки каучука имеет экстремальную зависимость. Полнота коагуляции латекса СКС-30 АРК достигалась при расходе ВПК-10 18,0-20,0 кг/т каучука, а ЭПБ – 14,0-15,0 кг/т каучука. Экстремальная зависимость процесса коагуляции латексов от расхода ВПК-10 может быть связана с тем, что при повышенных расходах происходит перезарядка системы

и флокулянт начинает выполнять функцию стабилизатора, это приводит к снижению эффективности выделения каучука. Таким образом, проведенные исследования показывают, что использование в качестве коагулирующего агента ВПК-10 будет требовать соблюдения точных его дозировок.

Введение дополнительных количеств  $H_2SO_4$  в качестве подкисляющего агента не оказало существенного влияния на выход крошки каучука. При этом влияние дозировки серной кислоты было существенным при пониженных расходах флокулянта. Так, при расходе ВПК-10 9,0 кг/т каучука полнота выделения каучука СКС-30 АРК из латекса достигалась при расходе  $H_2SO_4$  8,0 кг/т каучука. Аналогичные закономерности были отмечены и при коагуляции ЭПБ. При расходе ВПК-10 10,8 кг/т каучука полнота коагуляции достигалась при расходе  $H_2SO_4$  6,0 кг/т каучука [43].

Химический анализ серума, образующегося после коагуляции латекса СКС-30 АРК сополимером ВПК-10, показал, что количество сухих остатков в серуме примерно в 10-20 раз меньше, чем в серуме после выделения каучука коагулянтом NaCl [43]. Это свидетельствовало о том, что содержание мыл синтетических жирных кислот (СЖК), канифольного мыла на основе таллового масла, лейканола и других компонентов эмульсионной системы в контрольном серуме значительно выше, чем в экспериментальном.

Исследования кинетики вулканизации показали, что резиновые смеси на основе каучука СКС-30 АРК, выделенного из латекса коагулянтом ВПК-10, вулканизируются быстрее, чем контрольный образец, выделенный NaCl. Функцию ускорителей процесса вулканизации в данном случае также выполняют или сам катионоактивный коагулянт ВПК-10, или продукты его взаимодействия с компонентами эмульсионной системы. Аналогичные закономерности наблюдали и при использовании в качестве коагулянта гомо- и сополимера N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида.

Физико-механические характеристики вулканизатов, показали на небольшое увеличение прочностных показателей резин на основе каучука СКС-30 АРК, выделенного из латекса помощью ВПК-10 в сравнении с контрольным образцом, где в качестве коагулянта использован NaCl [43].

В работах [44, 45] в качестве коагулянта применяли сополимер N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с малеиновой кислотой, и было показано, что масса образующейся крошки каучука закономерно

возрастала с увеличением количества добавляемого коагулянта. Полнота коагуляции достигалась при его расходе 2,5-3,0 кг/т каучука (серная кислота ~ 15,0 кг/т каучука). На расход данного сополимера, необходимого для полного выделения каучука из латекса, оказывала влияние температура. Причем наибольший выход крошки каучука наблюдали при пониженных температурах (1-20 °С).

В статьях [46, 47] исследовали коагулирующее действие сополимера N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриламидом. Исследования по коагуляции проводили на промышленном образце бутадиен-стирольного латекса СКС-30 АРК. Установлено закономерное повышение массы образующегося каучука с увеличением добавок сополимера. Однако вплоть до дозировок 6 кг/т каучука не происходило 100 %-ного выделения полимера (максимальное количество полученного каучука не превышало 90 %). Обнаружено, что эффективность коагулирующего действия увеличивается с ростом температуры.

В работе [48] исследовали коагулирующее действие поли-(N,N-диметил-2-оксипропиленаммоний)-хлорида на процесс выделения каучука.

Было исследовано влияние на процесс коагуляции латекса такого важного технологического показателя, как концентрация дисперсной фазы. Увеличение концентрации дисперсной фазы от 50,0 до 100,0 г/л приводило к уменьшению расхода данного коагулянта на 1,0 кг/т каучука (с 5,0 до 4,0 кг/т каучука). Дальнейший рост концентрации дисперсной фазы до 150 г/л не влиял на расход коагулирующего агента.

В промышленных масштабах при синтезе каучуков эмульсионной полимеризацией используются биологически неразлагаемые эмульгаторы, такие как лейканол. Предупреждение попадания ПАВ в природные водоемы стало особенно актуальным после того, как было изучено их влияние на организм человека и животных. Обнаружено, что, ПАВ не только ухудшают вкус воды, но изменяют состав крови, снижают иммунитет, способны накапливаться в печени и мозге [49]. Постепенное проникновение в почву и накопление ПАВ в подпочвенных грунтовых водах приводит к опасности их появления в питьевой воде артезианских скважин. Применение катионных ПАВ в технологии выделения эмульсионных каучуков из латексов позволяет химически связать бионеразлагаемый продукт лейканол в устойчивый комплекс, который не разлагается в кислой среде.

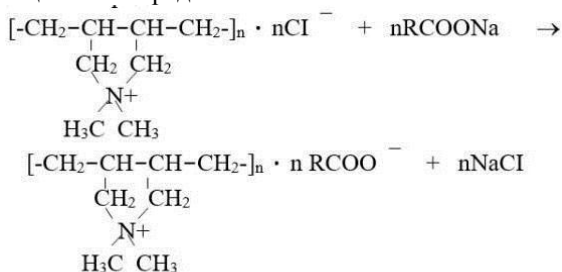
На основании изложенных в литературе данных можно

сделать вывод, что наиболее перспективными в технологии выделения каучуков из латексов могут быть полимерные четвертичные соли аммония, обладающие малым расходом и высокой коагулирующей активностью. Однако существенным недостатком является их дефицитность, дороговизна, что отрицательно сказывается на стоимости изготавливаемого каучука. Поэтому целесообразно провести поисковые исследования, направленные на снижение расходов электролитов. Для снижения расхода катионных электролитов целесообразно рассмотреть и механизм их коагулирующего действия.

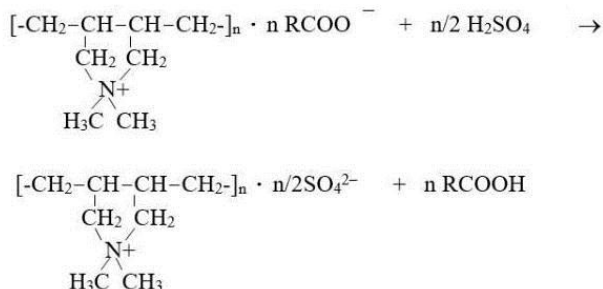
### 1.3 Механизм коагуляции эмульсионных каучуков

Коагулирующее действие катионных реагентов обычно связывают с образованием нерастворимых недиссоциирующих комплексов, возникающих при их взаимодействии с анионноактивных ПАВ - эмульгаторами и стабилизаторами коллоидных систем. При этом уменьшается или даже полностью утрачивается поверхностный электрический заряд и поверхностный потенциал частиц латекса, что приводит к снижению электростатического потенциального барьера, препятствующего коагуляции. Так, процессы взаимодействия ВПК-402 с эмульгаторами (мылами) могут быть описаны в виде обменных реакций, которые имеют место при коагуляции латекса. Примером может служить схема взаимодействия ВПК-402 с парафином натрия (калия):

а) в щелочной среде



б) при подкислении среды образовавшийся продукт может взаимодействовать с серной кислотой с выделением свободных жирных кислот



Важно отметить, что латексы бутадиен-стирольных и других каучуков обычно содержат не только электролиты – соли карбоновых (или сульфо-) кислот, но и стабилизатор – лейканол (продукт взаимодействия формальдегида и натриевых солей нафталин-сульфокислоты). При проведении процесса коагуляции в кислой среде карбоксилсодержащие стабилизаторы из-за гидролиза утрачивают свою эмульгирующую способность, однако лейканол сохраняет ее и в кислой среде. Поэтому взаимодействие лейканола с катионными органическими реагентами – важный элемент их коагулирующего действия. За счет нейтрализации лейканола дальнейшее протекание процесса происходит по реакции и представляет собой перевод эмульгатора в карбоновые кислоты с помощью серной кислоты [50, 51].

#### **1.4 Перспективы применения магнитных полей в различных промышленных отраслях**

Область применения процесса магнитной обработки постоянно расширяется, однако основные направления применения магнитной обработки жидкостных потоков сводятся к очистке питьевой воды и сточных вод.

В работе [52] описаны результаты исследования обезжелезивания минерализованных подземных вод под действием магнитного поля. Отмечено его влияние на изменение концентрации  $\text{Fe}^{2+}$ , увеличение щелочности с соответствующим ростом pH.

С повышением эффективности магнитной обработки концентрация железа в осадке увеличивается. При предварительной магнитной обработке отмечен также рост концентрации  $\text{CO}_2$ .

Для повышения сбрасываемости осадков и выхода метана предложена их обработка электромагнитными микроволнами [53]. В

отличие от обычной тепловой обработки осадков при повышенных давлениях и температуре растворения твердых органических веществ в жидкой фазе не происходит.

Американскими конструкторами предложено устройство для электромагнитной обработки горячей воды в домашних условиях [54].

Для удаления и предотвращения образования накипи в паровых котлах предложено [55] намагничивать воду в двухступенчатой установке с соленоидами, направление тока в которых периодически меняется на противоположное.

Показана также возможность использования магнитной очистки воды для удаления из нее тяжелых металлов (железа, меди и хрома) при их совместном присутствии за счет образования сложных комплексов магнитовосприимчивых веществ [56].

В промышленных условиях исследовано влияние магнитной активации высокоминерализованных йодобромных вод на солеотложение и коррозию внутренней поверхности трубопроводов. На основании различных методов контроля за накипеобразованием сделан вывод о снижении скорости коррозии и солеотложения из указанных водных систем, подвергшихся действию магнитного поля [57].

На одном из предприятий пищевой промышленности реагентная обработка питательной воды была заменена магнитной обработкой со снижением количества отложений на 50 % [58].

Электромагнитные поля могут использоваться для отделения от воды эмульгированного нефтепродукта [59].

Магнитная обработка сточных вод, применяемая в установке для очистки газов мартеновских печей, вызывает ускоренную коагуляцию частиц, способствуя улучшению осаждения примесей, особенно мелких, наиболее трудно удаляемой взвеси с гидравлической крупностью частиц 0,1 мм/с [60].

Внедрение магнитной обработки оборотной воды в производстве формалина привело к уменьшению отложения солей жесткости на трубчатках теплообменников, вследствие чего отпала необходимость в чистке этих теплообменников и бакелитировании [61].

На опытно-промышленной установке болгарского химзавода было показано [62], что наилучшие показатели очистки сточных вод от взвесей достигаются при скорости потока 0,3-0,4 м/с.

Магнитная обработка стоков показала эффективность в производстве эпоксидных смол [63].

В работе [64] описано намагничивание воды, применяемой для



орошения сельскохозяйственных культур, показано увеличение производительности, экономия воды, благоприятное воздействие на почву.

Показано положительное действие магнитной обработки при осаждении фосфатов из илового трубопровода на станции сточных вод в Голландии [65].

Электромагнитная обработка воды позволяет улучшить ее физиологические и биологические свойства. Кроме того, данную обработку воды целесообразно проводить и в лечебных целях, а также для улучшения ее вкусовых качеств [66]. Вода, обработанная подобным образом, оказывает благоприятное действие на рост живых организмов, способствует ускоренному росту и повышению плодородия растений.

Предложен способ магнитной обработки воды [67], при котором она протекает через магнитное поле, создаваемое системой постоянных магнитов или электромагнитов постоянного тока, по трубопроводу из немагнитного материала.

Магнитное поле существенно влияет на биодegradацию органических соединений [68], а также энзиматическую активность и живучесть биоценоза активного ила. Постоянное магнитное поле обладает бактерицидным действием, зависящим от напряженности поля, времени воздействия и штамма избранных тест-микробов [69].

Известны положительные результаты, полученные при использовании магнитных полей при отверждении мочевиноформальдегидных смол [70].

Установлено [71], что при воздействии магнитного поля на расплавы термоэластопластов повышается микротвердость и разрывная прочность полимеров в блочном состоянии.

Авторами [72] приведены данные по увеличению адгезионной прочности магнитообработанных полимерных покрытий на металлических подложках.

Большой практический интерес представляют комбинированные технологии, сочетающие магнитную обработку жидкостных потоков с другим эффективным способом воздействия.

Описан [73] способ очистки промышленных стоков с окислительносодержащими (ферромагнитными) включениями при транспортировке осадка пульсирующим магнитным полем с одновременным индукционным нагревом до 400-500 °С. Устройство содержит магистральный трубопровод и магнитный отделитель, состоящий из катушек индуктивности, отводов для стоков с немагнитными включениями и индуктор, обмотки которого

расположены концентрично магистральному трубопроводу после магнитного отделителя. Катушки индуктивности магнитного отделителя установлены также концентрично магистральному трубопроводу и соединены с источником постоянного тока. Оксид железа образует пленку на поверхностях теплообмена.

Для ускорения кристаллизации солей жесткости из водных систем предложена комбинированная магнитовибрационная обработка [74].

Показано, что в случае магнитной обработки водной системы при индуктивности поля 0,1 Тл и времени обработки 0,5 с процесс кристаллизации солей жесткости ускоряется в 1,8 раза по сравнению с неомагнитенной водой; при вибрационной обработке с частотой 50 Гц и времени обработки 0,5 с скорость кристаллизации возрастает в 3,2 раза; при совместной магнитовибрационной обработке в тех же условиях процесс ускоряется в 7 раз. Эффективность магнитовибрационной обработки повышается с увеличением частоты колебаний магнитного вибратора и продолжительности обработки. Данный способ обработки водных систем может быть использован в промышленных условиях для интенсификации процесса декарбонизации.

Предложен магнитотермический способ противонакипной водоподготовки [75], основанный на том, что часть потока жидкости перед поступлением в теплообменник подвергается магнитной обработке с последующим подогревом и смешением с необработанной частью потока. Описан ряд теоретических зависимостей, послуживших основой метода.

Для защиты трубопроводов и оборудования геотермальных теплоэлектростанций от отложения солей предложено комбинированное действие ультразвука и магнитного поля. При этом применение одного ультразвука неэффективно [76].

Один из вариантов антинакипного действия магнитных полей сводится к использованию пульсирующих магнитных полей [77].

Предложено устройство для обработки воды, сочетающее электродную и магнитную систему [78]. Корпус устройства выполнен из диамагнитного материала, в корпусе размещается электродная система из катода и электрохимически растворимого анода.

В производстве синтетических полимеров разработан способ получения синтетических каучуков [79] эмульсионной свободнорадикальной полимеризацией в присутствии известных эмульгаторов и компонентов окислительно-восстановительной

системы, согласно которому с целью повышения скорости полимеризации и улучшения физико-механических свойств полимеров водные растворы эмульгаторов подвергают воздействию магнитного поля.

В лабораторных условиях исследован и предложен способ выделения эмульсионных каучуков с применением постоянного магнитного поля (коагулянты – растворы хлорида натрия, белкозина) [80]. По обычной технологии время коагуляции составляет 10 мин, а под действием магнитного поля сокращается до 20 с при отсутствии механического перемешивания и сопровождается уменьшением расхода хлорида натрия более чем в 25 раз. Сокращается также расход промывной воды и время промывки крошки каучука.

В настоящее время область применения магнитной обработки расширяется. Исследуется влияние магнитного поля на свойства и структуру цементных систем. Рассмотрены теоретические аспекты влияния магнитного поля на развитие процессов гидратации и структурообразования цементных систем. Установлено, что путем предварительной обработки воды магнитным полем при использовании ее в качестве жидкости затворения цементных систем происходит изменение как структурно-фазового состояния цементного камня, так и последовательности формирования новообразований. Показано, что изотопный состав воды, содержание в воде примесей и растворенных газов существенно влияют на отклик жидкой среды на внешнее воздействие [81].

Магнитное поле применяется для изучения свойств графена. Проводится одновременное воздействие магнитного поля силой 4 тесла и пульсирующего лазера на свободных электронах. Показано, что с помощью графена можно продуцировать лазерное излучение в широкой области длин волн (от ИК до терагерц) [82].

В Кувейтском институте научных исследований основное внимание уделено магнитной обработке воды. Магнитная обработка не изменяет химического состава, не воздействует на жесткость, органические вещества и следы металлов. В то же время оказывает влияние на мутность и содержание взвешенных веществ. Сопоставлено воздействие магнитной обработки и промышленных антискалантов на образование отложений сульфатов Са и Ва [82].

Под действием магнитного поля с помощью синтезированных магнитных наночастиц  $Fe_3O_4$  с покрытием в виде пленки  $TiO_2$  возможно удаление мышьяка из воды. Значение магнетизации насыщения наночастиц составляет 45,56 ЭМЕ/г. Величина

$\xi$ -потенциала 5,8. Процесс описывается изотермой адсорбции Фрейндлиха и кинетикой псевдо-второго порядка. Значение константы скорости адсорбции для As(III) и As(V)  $3,24 \cdot 10^{-5}$  и  $2,56 \cdot 10^{-6}$  мкг/г·мин, соотв. Адсорбционная емкость 13,1 и 10,5 мг/г [83].

Исследовано удаление из воды ионов Cu(II), Hg(II) Pb(II) мембранами из нитрида кремния, в структуре которых содержатся наночастицы углерода и нитрида бора. Результаты показывают, что процесс становится эффективным при наложении внешнего электрического поля [84].

Вследствие своих малых размеров, а также особых химических и физических свойств, являющихся результатом взаимного влияния атомов двух металлов, биметаллические наночастицы могут найти себе широкое перспективное применение с экологической точки зрения: для очищения почв и подводных вод от вредных веществ. Однако биметаллические частицы могут представлять риск для живых организмов, поэтому возникает интерес поиска путей управления ими с помощью электромагнитного излучения.

Проведение нитроцементации в поле прямого электрического тока уменьшает время и температуру процесса по сравнению с традиционной технологией. Так при нитроцементации в ППЭТ 7,5 В при 575 °С получили композитный слой толщиной 18 мкм за 50 мин, для образования которого по обычной технологии требуются 100 мин [85].

В патенте [86] представлен способ получения водорода из воды, включающий обработку воды одновременно электрическим и магнитным полями для разложения молекул воды на кислород и водород посредством пары колебательных контуров, состоящих из водяного конденсатора с изолированными обкладками, на которые подают высоковольтное выпрямленное напряжение импульсной формы, индуктивностей и размещенных между пластинами конденсаторов и индуктивностями полостей для обрабатываемой воды, при этом воздействие на воду полями осуществляют в резонансном режиме по отношению к гидродинамическим колебаниям воды при направлении вектора напряженности магнитного поля перпендикулярно вектору напряженности электрического поля.

Синтезированы магнитные наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с покрытием в виде пленки TiO<sub>2</sub>. Значение магнетизации насыщения наночастиц составляет 45,56 ЭМЕ/г, что позволяет извлекать их из раствора в присутствии магнитного поля. Величина z-потенциала 5,8. Процесс

описывается ИА Фрейндлиха и кинетикой псевдо-второго порядка [87].

Электроосаждением с применением магнитного поля получены частицы AuPt размером от ~1 мкм до 200 нм. Магнитное поле, ориентированное вертикально к электрическому полю, оказывает промотирующее действие на увеличение каталитической активности AuPt/угольного электрода в реакциях восстановления и выделения кислорода [88].

В работе [89] представлен способ облегчения течения жидкостей с нефтяной основой. Способ заключается в применении электрического поля достаточной силы и в течение достаточного промежутка времени.

Магнитное и ультразвуковое воздействие на систему асфальтены-толуол противоположно влияют на параметры агрегации исследованных асфальтенов и их устойчивость в модельной системе. Вторичная агрегация после обработки ультразвуком системы асфальтены-толуол-гептан протекает аналогично агрегации исследованных асфальтенов в исходном растворе. Следовательно, выбирая вид обработки и состав смеси, можно добиться необходимых свойств системы асфальтены-толуол-гептан [90].

При достаточно широком практическом применении методов магнитной обработки на сегодняшний день отсутствует общепринятая теория, поясняющая механизм воздействия магнитного поля на углеводородные дисперсные системы. В связи с этим актуальным представляется изучение механизма воздействия магнитного поля на нефтяные дисперсные системы как способа подготовки углеводородного сырья к дальнейшей переработке, изучение влияния этого воздействия на режимные показатели технологических процессов и качества получаемых нефтепродуктов [91].

Рассмотрены современные экологически безопасные физические методы борьбы с асфальтосмолопарафиновыми отложениями (АСПО) в нефтяных скважинах и призабойных зонах пласта (ПЗП), базирующиеся на использовании переменных и постоянных электромагнитных, а также ультразвуковых полей.

Проанализированы механизмы воздействия СВЧ-излучения, ультразвука и постоянного магнитного поля на многокомпонентные гетерогенные системы, в частности, на АСПО и продукцию нефтяных скважин. Обоснованы преимущества рассматриваемых физических методов предотвращения и удаления АСПО, интенсификации добычи нефти по сравнению с химическими методами [92].

В работе [93], изготовленные быстрым охлаждением расплава, исследованы стекла в присутствии постоянного электрического поля высокого напряжения в температурном диапазоне 298-375,3 К при различных расстояниях между электродами. Вольтамперные характеристики показывают возрастающие отклонения от закона Ома при напряженности электрического поля  $>10$  Вт/см, что может быть объяснено эффектом Пула-Френкеля. При более высокой напряженности наблюдалось переключение (из состояния с низкой проводимостью в состояние с повышенной проводимостью) при пороговом напряжении. Пороговое напряжение снижалось с ростом температуры и с уменьшением расстояния между электродами. Наблюдаемые электрические свойства предложено интерпретировать с использованием электротермической модели, основанной на эффекте Джоулева нагрева [93].

Изучено влияние воздействия постоянного магнитного поля с величиной магнитной индукции 60-120 мТл на электропроводность аммиачных растворов, содержащих ионы W(VI) и Re(VII) при продолжительности магнитной обработки 24-48 ч и более. Установлено, что для 7 М растворов гидроксида аммония, содержащих ионы вольфрама или рения с концентрацией 1 г/л, магнитная обработка способствует повышению электропроводности этих систем на 52-58 %. Выявлена линейная зависимость удельной электропроводности исследуемых растворов, находящихся под воздействием магнитного поля, от температуры раствора и концентрации в нем ионов вольфрама или рения. Показано, что повышенные значения электропроводности сохраняются таковыми и после прекращения воздействия магнитного поля в течение длительного времени (до 2000 ч). Проведенные исследования связаны с электрохимическими проблемами переработки металлических отходов данных металлов [94].

Показано, что при дозе  $\text{TiO}_2$  1 г/л; pH 11; начальной концентрации метиленового голубого (МГ) 10 мг/л при действии магнитного поля за 90 мин. удаление ХПК и обесцвечивание раствора достигли 82,76 % и 86,02 % соответственно. Сравнение адсорбционных спектров МГ до и после обработки, показало, что в результате магнитной обработки происходит незначительное разрушение азосвязей и бензольного кольца [95].

Изучено влияние магнитного поля на релаксационные свойства системы этилцеллюлоза-этанол при сдвиговом течении. Обнаружено, что при массовой доле полимера  $w[2] < 0,15$  зависимости

вязкости от скорости сдвига совпадают при увеличении и уменьшении скорости сдвига, т.е. структура растворов успевает восстановиться после деформации. С дальнейшим увеличением массовой доли полимера в растворе структура раствора не успевает восстановиться [96].

### **1.5 Перспективы применения ультразвукового воздействия в различных технологических процессах**

В настоящее время ультразвук приобретает все большую роль в научных исследованиях и промышленности. Были успешно проведены теоретические и экспериментальные исследования кавитации и акустических течений, которые позволили разработать новые технологии, протекающие в жидкой фазе при распространении ультразвука. В последнее время начинает формироваться такое направление как ультразвуковая химия, позволяющее ускорить различные химико-технологические процессы и получать новые вещества. Научные исследования способствовали образованию нового направления – молекулярной акустики, изучающая взаимодействие вещества со звуковыми волнами.

Интенсифицируемые и реализуемые при помощи высокоэнергетических ультразвуковых колебаний процессы, в зависимости от вида среды, условно делятся на процессы в твердых, жидких, газообразных (воздушных) средах и термопластичных материалах [97, 98].

Ультразвуковые колебания используются для интенсификации процессов в жидкостях. Наиболее часто современные технологии базируются на применении гетерогенных процессов, происходящих в нескольких неоднородных средах в системах жидкость – твердое тело и жидкость – жидкость [99]. Это процессы диспергирования, массообмена, разделения жидкостей, кристаллизации, предупреждения образования накипи на теплообменных поверхностях трубопроводов и аппаратов, деполимеризации и полимеризации и т.д., а также разнообразные электрохимические и химические реакции. В обычных условиях скорость гетерогенных процессов очень мала и зависит от величины поверхности соприкосновения реагирующих компонентов.

Основной фактор ускорения процессов в жидкостях – ультразвуковая кавитация. Реализуется она в результате трансформации малой плотности энергии в ультразвук большей плотности внутри и вблизи пузырька газа. Кавитация – получение пузырьков в пульсирующих жидкостях (полостей), заполненных газом,

паром или их смесью [100].

Инициирование полимеризации мономеров и воздействие ультразвуковых волн на полимеры было открыто в тридцатые годы. В последние годы было обнаружено, что под действием ультразвуковых волн в расплавах полимеров происходят своеобразные физико-химические и химические процессы: необратимо уменьшается вязкость расплава, т. е. наблюдается его механодеструкция. В полимерной композиции прослеживается диспергирование наполнителя и улучшается его равномерность распределения в полимерной матрице. Установлено, что под действием кавитации механодеструкция полимера связана с образованием акустических колебаний в полимерном расплаве. Полимеры, которые были исследованы, имели склонность к образованию студней и гелей, для которых свойственно возникновение под действием ультразвука тиксотропного ожижения [100].

В работе [100] для получения блок-сополимеров применили метод инициирования цепи механической деструкцией макромолекул ультразвуком.

В последующих работах проводилась механохимическая сополимеризация в растворах, содержащих смесь полибутадиена и стирола, полистирола и метилметакрилата, поливинилхлорида и стирола, полибутадиена и метилметакрилата [100]. Изучение сополимеризации и кинетики ультразвуковой механической деструкции полимеров дало возможность определить важные закономерности этих процессов. При обработке ультразвуком раствора, содержащего поливинилхлорид и стирол, сополимеризация полностью подавляется, если добавить п-бензохинон достаточной концентрации.

Авторы [100] провели исследование процессов полимеризации, и определили, что под действием ультразвуковых волн с частотой 15 и 500 кгц скорость образования полистирола возрастает в 2 раза. Процесс полимеризации проводили путем кратковременного воздействия вместо непрерывного облучения ультразвуком. Воздействие проводили на начальном участке кинетической кривой ультразвуковыми волнами. В течение 0,5-1,0 мин с помощью ультразвука (18 кгц, 1000 Вт/см<sup>2</sup>) скорость полимеризации увеличивается на начальном участке кинетической кривой и при этом выход полимера возрастает от 65 до 80 %. Это можно объяснить образованием более крупных сферических полимермономерных частиц, более равномерным распределением эмульгатора и инициатора, высокой дисперсностью исходной



эмульсии. В своих работах Круус с группой сотрудников предположили, что инициируется полимеризация чистых мономеров под действием ультразвука.

Ультразвук применяется в экстракции, изготовлении микрогранул, получении суспензий, эмульсий, стерилизации, при растворении, производстве ампул, где ультразвук контактирует с молекулой вещества [101].

Явления химической деполимеризации могут наблюдаться в растворе. При этом отмечается образование новых макрорадикалов и т.д. [101]. Обычно вещества с большой молекулярной массой быстрее разлагаются.

Было показано [101], что молекулярный йод выделяется из йодида калия, под воздействием ультразвука, а семивалентный ион марганца превращается в двухвалентный, двухвалентная ртуть превращается в одновалентную т.д.

Ультразвук применяется в процессах растворения на химико-фармацевтических заводах, фабриках, аптечных производствах. Это самый распространенный способ обработки сырья и получения полупродуктов [100, 101]. Данным способом, в крупных аптечных учреждениях, а также в заводских условиях, получают различные спиртоводные, масляные, водные растворы густых и сухих экстрактов, растворы кристаллических веществ, ароматные воды, спирты, растворы коллоидов, других высокомолекулярных соединений. Основной технологической стадией в процессе изготовления суспензий, эмульсий, линиментов (жидких мазей) является диспергирование.

На фармацевтических фабриках используется акустическая аппаратура. Многие годы, для размельчения и дробления лекарственных веществ используется значительное давление, которое развивается при аннигиляции кавитирующих пузырьков [102].

Получение эмульсии – операция довольно трудоемкая, которая заключается в равномерном распределении одной жидкости в другой.

Эмульсии имеют преимущества, по фармакологическим свойствам, перед другими лекарственными формами вещества: они обладают корригирующими свойствами, быстро всасываются в организм при любом способе введения, ускоряют процесс гидролиза жиров ферментами желудочно-кишечного тракта, смягчают раздражение лекарственных веществ слизистой оболочки и т.д. [103].

В зависимости от способа ультразвуковой обработки, температурного фактора, степени перенасыщения раствора, ультразвук

значительно ускоряет процесс кристаллизации неорганических соединений [104]. С методами неоднократной кристаллизации и перекристаллизации в неводных и водных растворителях, связано получение чистых лекарственных веществ. Осуществляется ускорение кристаллизации за счет растворения кристаллов.

В медицине для создания лечебных аэрозолей используют ультразвуковое распыление жидкостей [105]. Перед химическим (конденсационным) и механическим (дисперсионным) - акустический способ получения аэрозолей имеет преимущества, так как современная ультразвуковая распылительная аппаратура дает возможность ускорить процесс, заменить громоздкие устройства малогабаритными, улучшить качество продукта. Однородный и монодисперсный по составу распылительный факел с определенным размером частиц получается только при высокой концентрации аэрозоля.

Известно, что жидкость диспергирует на границе с газовой фазой под действием мощных акустических колебаний в виде очень маленьких капель.

В связи с огромным интересом, проявляемым в последнее время в гранульной и порошковой металлургии к плотности и однородности, структуре гранулометрического состава, ультразвуковые методы гранулирования жидких металлов, сплавов и распыления все больше привлекают внимание специалистов, работающих в различных отраслях [106].

Некоторые исследователи [107] полагают, что в основе диспергирования расплава находятся кавитационно-волновые явления, в результате которых на поверхности расплава появляются капиллярные волны, а в массе расплава появляются и развиваются активные кавитационные процессы.

Ультразвуковые колебания осуществляют более глубокое и быстрое, по сравнению с другими методами, снижение концентрации растворенного в жидкости газа. Применяемая в металлургии ультразвуковая дегазация жидких сред (очистка сплавов от примесей) также используется для выделения газов из растворов смол, трансформаторного и растительного масла, шоколада, желатиновых и крахмальных эмульсий, в нефтепереработке (удаление метановых фракций из нефти) и др.

Очистка изделий от разных загрязнений, среди процессов, происходящих под действием ультразвука в жидкостях, имеет наибольшее распространение в промышленности. Ультразвуковая очистка способствует разрушению, растворению и отделению пленки загрязнений, благодаря совместному действию химически активной

среды и факторов, обусловленных наложением акустического поля [108].

Ультразвук используется для извлечения веществ из сточных вод, которые могут быть использованы в качестве кормовой добавки в животноводстве [109]. Выделение этих веществ облегчается применением ультразвука. После обработки ультразвуком, из сточных вод рыбоперерабатывающих заводов, извлекают большое количество кормового жира и белка, что позволяет использовать их в качестве ценных кормовых добавок, и ускорить последующую очистку сточных вод. Обработанные ультразвуком эмульсии, растворы, суспензии и отвары после обработки в течение некоторого времени остаются стерильными.

В работе [101] указано, что достичь полной стерилизации питьевой воды без применения химикатов удастся в течение 5 мин обработки, проанализированы экспериментальные данные о стерилизации сточных вод действием ультразвука.

При увеличении длительности воздействия ультразвука на поверхность кожи человека уменьшается количество микроорганизмов. Кожа становится стерильной в течение 30-40 мин.

И.Е. Эльпинер и др. выявили, что под действием ультразвука повышается чувствительность микроорганизмов к дезинфицирующим веществам. Следовательно, возможно уменьшение концентрации антисептиков в сочетании с ультразвуком. В хирургии в результате ультразвуковой обработки изделий обеспечивается стерилизация и введение антибиотиков в глубь материалов. В процессах пропитки твердых тел осуществляется движение жидкости в каналах и порах твердой фазы. Ускорение этих процессов достигается увеличением скорости движения жидкости [102].

При выщелачивании и производстве катализаторов капиллярная пропитка является важной стадией технологического процесса. Полнота пропитки зависит от вязкости жидкости и смачиваемости твердой фазы [110].

В работе [111] изложены основные способы интенсификации процессов экструзии расплавов полимеров методом наложения высокочастотных вибраций и ультразвуковых колебаний. Представлены исследования гидродинамики потоков расплавов в формующих каналах экструзионных головок с применением ультразвука. Предложена математическая зависимость для расчета гидродинамических характеристик потоков расплавов полимеров.

В работе [112] изучена двойная обработка горючих сланцев ультразвуком при 28 кГц и 68 кГц. Обнаружено синергитическое

влияние ультразвуковой кавитации в проведенной двойной обработке и значительное влияние на сепарацию: уменьшение времени сепарации, сокращение промывочного агента, снижение температуры процесса. Отмечено, что конечная экстракция нефти составила ~ 95,4 %.

Применение ферментов на различных стадиях текстильного производства становится все более популярным и некоторые ферменты уже внедрены в текстильную индустрию. Исследовали предварительную обработку тканей различными ферментами однованным способом. Исследовали применение ультразвука при финишной отделке хлопковых тканей с использованием ферментов. После оптимизации финишной отделки ферментами при ультразвуковой обработке ткани красили в той же ванне натуральными красителями: экстрактом кожуры граната, ореховой скорлупы, листьями апельсинового дерева и корнем пентаглотида вечнозеленого.

Установлено [113], что применение ультразвука при обработках хлопковых тканей существенно улучшает эффективность предварительной обработки, а крашение этих тканей натуральными красителями можно проводить в той же самой ванне, в которой осуществляли биообработку.

Изучено изменение температуры застывания нефти различного типа при комплексном воздействии ультразвукового излучения и депрессорной присадки ДМН-2005. Проведенные исследования показали, что для достижения существенного депрессорного эффекта целесообразно использовать комплексное воздействие на нефтяную систему. Выявлено, что предложенный способ уменьшения температуры застывания более эффективен для высокосмолистых нефтяных систем [114].

На основании проведенного анализа имеющихся литературных данных, можно сделать вывод, что ультразвук находит широкое применение в различных отраслях промышленности, однако при этом хочется отметить, что влияние ультразвуковых воздействий на технологический процесс производства синтетических каучуков рассмотрен не был, особенно это касается стадии выделения каучука из латекса, где в настоящее время находят широкое применение полимерные четвертичные соли аммония – дорогие и дефицитные продукты. Это в значительной степени сдерживает их применение в промышленных масштабах.

Поэтому снизить расход катионных электролитов является важной и актуальной задачей. Можно предположить, что применение ультразвука в технологии выделения каучуков из латекса с

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

применением четвертичных солей аммония должно позволить снизить расход коагулирующих агентов и стабилизировать технологические процессы, решить ряд экологических проблем и повысить показатели получаемых изделий.

## **ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ**

### **2.1 Методика проведения процесса выделения полимера из латекса в присутствии магнитного поля**

Анализируя приведенные выше данные можно сделать вывод о перспективности применения четвертичных солей аммония в технологии выделения каучуков из латексов. С целью снижения расхода дорогостоящих коагулирующих агентов целесообразно провести развернутое исследование по влиянию магнитной обработки латекса на расход катионного электролита.

Латекс СКС-30 АРК (характеристика представлена в табл. 2.1), находящийся в предварительно подготовленной стеклянной кювете подвергали магнитной обработке [115].

Таблица 2.1

Характеристики бутадиен-стирольного латекса СКС-30 АРК

Латекс	Сухой остаток, %	pH	$\sigma$ , дин/см	$r$ , нм
СКС-30 АРК	20,3	9,7	62,5	49

Схема установки для обработки латекса магнитным полем, в которой электромагнитный индуктор является основным элементом, представлена на рис.2.1. Магнитное ярмо изготовлено из двух подвижных башмаков, марка применяемой стали 10880 (ГОСТ 11036-75). Намагничивающие катушки изготовлены из медного провода с обмоткой из стекловолокна в два слоя. Электромагнит подключен к блоку питания, от которого подается ток на обмотку катушек силой до 12 А.

Напряженность магнитного поля можно регулировать с помощью изменения расстояния между полюсами электромагнита и величиной постоянного тока. Установка создает напряженность магнитного поля до  $30 \cdot 10^4$  А/м. Для создания нужного теплового режима в зоне рабочей ячейки применяется нагревательный элемент.

Для получения информации о тепловом режиме в рабочей ячейке применяют датчики температуры, которые представляют собой две хромель-копелевые термопары. Специальное устройство вместе с потенциометром осуществляет одновременную фиксацию и регулировку температурного режима в зоне расположения образца.

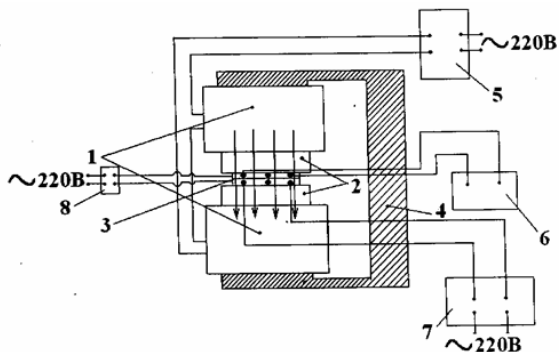


Рис. 2.1. Принципиальная схема установки для обработки материала магнитным полем: 1- обмотка электромагнита; 2 – башмаки электромагнита; 3 – нагревательное устройство с образцом; 4 – ярмо; 5 – блок питания; 6 – потенциометр; 7 – источник питания нагревательного устройства; 8– источник питания

Образец латекса, заливали в кювету, помещали в рабочее пространство электромагнита и обрабатывали магнитным полем различной интенсивности в течение заданного времени. Интервал значений интенсивности магнитного поля и времени обработки был определен в результате предварительных опытных исследований. Затем кювету с латексом извлекали из установки и осуществляли его коагуляцию путем введения заданных количеств катионных электролитов по методике [116].

В качестве коагулирующих агентов в процессе выделения каучука из латекса СКС-30 АРК использовали следующие четвертичные соли аммония:

- N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид (ДМДААХ);
- поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид (ВПК-402);
- сополимер N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида с SO<sub>2</sub> (ВПК-10).

В латекс, при постоянном перемешивании, вводили расчетные количества коагулянта и подкисляющего агента – водный раствор серной кислоты до pH среды 2,5-3,0. Образовавшуюся крошку каучука отделяли от водной фазы (серум), измельчали, промывали дистиллированной водой и сушили до постоянной массы.

Полноту коагуляции (выделения каучука) оценивали по прозрачности серума и по массе образующейся крошки каучука (гравиметрически) [116].

## **2.2 Влияние магнитного поля на процесс выделения каучука из латекса в присутствии низкомолекулярного катионного электролита**

Анализируя данные, приведенные в аналитическом обзоре, можно сделать вывод о перспективности применения четвертичных солей аммония в технологии выделения каучуков из латексов. С целью снижения расхода дорогостоящих коагулирующих агентов целесообразно провести развернутое исследование по влиянию магнитной обработки латекса на расход катионного электролита.

Для этого на первом этапе необходимо изучить поведение каучукового латекса СКС-30 АРК в магнитном поле без добавки коагулянта. Латекс, находящийся в кювете, помещали в установку, для обработки магнитным полем и выдерживали в течении 25 мин при напряженности магнитного поля  $22 \cdot 10^4$  А/м. После выдерживания латекса в магнитном поле кювету извлекали из установки и оценивали устойчивость латексной системы. Визуальный осмотр показал, что протекание активной коагуляции не отмечается (крошка каучука отсутствует). Однако при измерении радиуса латексных частиц было отмечено его возрастание с 37 до 45 нм. Это свидетельствует о том, что в процессе магнитной обработки происходит частичная десорбция стабилизатора с поверхности латексных частиц, что приводит к снижению их устойчивости и агломерации. Данное воздействие магнитного поля на латексную систему должно привести и к снижению расхода коагулирующего агента [117]. Это и было подтверждено проведенными ниже исследованиями.

Комбинированное воздействие двух параметров – магнитное поле в сочетании с катионным электролитом, в качестве которого был использован ДМДААХ, должно привести к снижению его расхода. Он не является дорогостоящим и дефицитным препаратом, доступен, т.к. используется в качестве исходного мономера при синтезе катионного полиэлектролита ВПК-402, получаемого в промышленных масштабах. Ранее в публикации [118] было показано, что ДМДААХ обладает значительно более высокой коагулирующей способностью, чем NaCl и CaCl<sub>2</sub> при воздействии на полистирольный и бутадиен-стирольный латексы. По правилу Дерягина-Ландау расчетным путем была оценена гипотетическая величина заряда коагулирующего иона ДМДААХ, предполагая, что это неорганический электролит. Эксперимент показал [118], что (при pH=6)  $\text{ПБК}_{\text{NaCl}} : \text{ПБК}_{\text{CaCl}_2} : \text{ПБК}_{\text{ДМДААХ}} = 600 : 32 : 0,544$ , следовательно, он ведет себя как неорганический электролит с зарядом порядка 3,25, что соответствует его достаточно большой

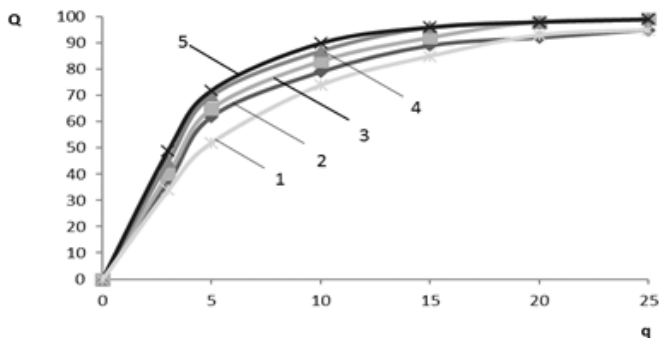


коагулирующей способности.

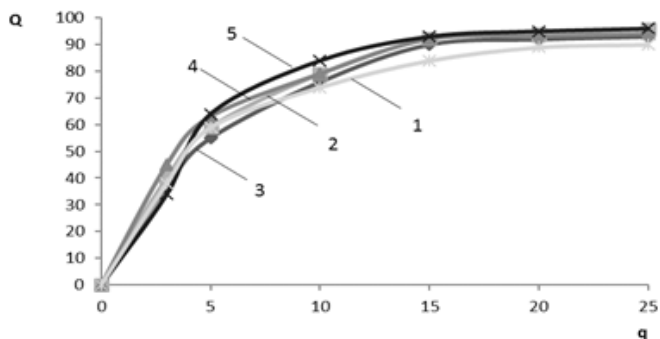
ДМДААХ хорошо растворим в воде и смешивается с ней во всех отношениях, поэтому не представляет трудности при его введении в латекс при коагуляции. рН исходного водного раствора ~ 6,0.

Прежде всего, при обсуждении полученных экспериментальных результатов, следует обратить внимание на описанный в литературе [118] механизм коагулирующего действия катионных электролитов. Он, в случае применения низкомолекулярного коагулянта является нейтрализационным, при котором отрицательный заряд латексных глобул по мере увеличения концентрации катионного коагулянта снижается, что в конечном итоге приводит к падению устойчивости системы вплоть до коагуляции латекса. Нейтрализация поверхностного заряда латексных глобул обусловлена химическим взаимодействием катиона коагулянта и аниона ПАВ-стабилизатора, входящего в состав адсорбционного слоя на поверхности латексных частиц, обозначаемого как RCOONa. В результате такой реакции образуется нерастворимый и недиссоциирующий комплекс. Образование комплексов такого рода снижает защитные свойства адсорбционного слоя, вследствие чего латекс коагулирует. К положительным особенностям применения данного коагулянта можно отнести кроме того и то, что получающийся в результате данной обменной реакции хлорид натрия также может принимать участие в процессе коагуляции в качестве дополнительного солевого коагулирующего агента.

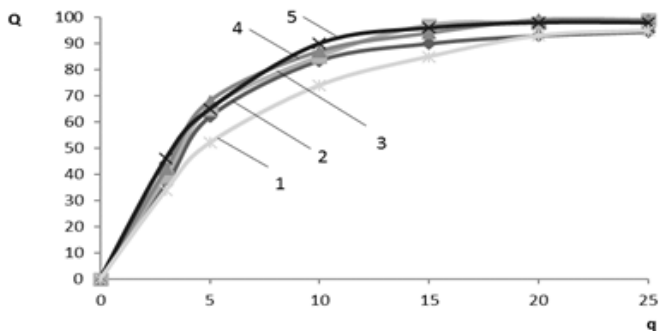
На рис. 2.2 приведены зависимости выхода каучука от расхода коагулянта и времени обработки латекса магнитным полем при разных его напряженностях  $8 \cdot 10^4$ ,  $11 \cdot 10^4$  и  $22 \cdot 10^4$  А/м.



А.



Б.



В.

Рис. 2.2. Зависимость выхода образующейся крошки каучука (Q, %) от расхода коагулянта (q, кг /т каучука) и времени обработки латекса магнитным полем.

Концентрация дисперсной фазы – 20,3 %. Расход серной кислоты 12,0 кг/т каучука. Температура коагуляции 20 °С. Продолжительность обработки латекса магнитным полем, мин: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 15; 5 – 25.

А – напряженность магнитного поля  $8 \cdot 10^4$  А/м; Б – напряженность магнитного поля  $11 \cdot 10^4$  А/м; В – напряженность магнитного поля  $22 \cdot 10^4$  А/м

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что обработка латекса магнитным полем перед введением коагулянтов - ДМДААХ и серной кислоты приводит к снижению расхода катионного электролита с 25-30 до 15-20 кг/т каучука. По-видимому, это связано с тем, что в процессе магнитной обработки происходит частичная десорбция стабилизатора с поверхности латексных частиц в водную фазу латексной системы [119]. Это явление,

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

сопровождающееся снижением заряда и толщины адсорбционного защитного слоя, неизбежно приводит к слипанию латексных глобул, по гидрофобизированным участкам на поверхности частиц, вследствие уменьшения количества ПАВ на части их поверхности. Вследствие этого происходит частичная агломерация латексных глобул, что облегчает коагулирующее воздействие электролита-коагулянта и выражается в уменьшении его расхода на выделение каучука.

Продолжительность обработки латекса магнитным полем в течение пяти минут и более приводит к полному выделению каучука из латекса в области добавок коагулянта 20,0 кг/т каучука при величине напряженности магнитного поля  $8 \cdot 10^4$  А/м и 15,0 кг/т каучука при ее величине  $22 \cdot 10^4$  А/м. Отсутствие магнитного поля и воздействие его менее 5-ти минут не обеспечивает существенного снижения расхода коагулирующего агента, необходимого для достижения полноты выделения каучука из латекса. Чем больше напряженность магнитного поля, тем при меньшем расходе коагулянта происходит полное выделение каучука из латекса, что подтверждает высказанные выше соображения о частичной агломерации латексных глобул за счет потери части ПАВ с их поверхности [120].

При этом необходимо также отметить, что температура коагулируемого латекса возростала на 15-20 °С с увеличением продолжительности обработки и напряженности магнитного поля.

Важным и актуальным с практической точки зрения является оценка влияния обработки латекса магнитным полем на молекулярную массу выделяемого каучука. Проведенные исследования показали, что действие магнитного поля на латекс не оказывает влияния на молекулярную массу выделяемого каучука (табл. 2.2). Это свидетельствует о том, что под действием магнитного поля не происходит каких-либо изменений молекулярной массы выделяемого каучука, т.е. не протекают процессы структурирования и деструкции макромолекул.

Таблица 2.2

Молекулярно-массовая характеристика бутадиен-стирольного каучука СКС-30 АРК

Показатель	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_v$	$\bar{M}_z$	Полидисперсность
Без обработки	110200	191400	175646	334700	1,7
После обработки	99200	255100	219296	259200	2,3

Примечание:  $\bar{M}_n$  – среднечисловая молекулярная масса;

$\bar{M}_w$  – среднемассовая молекулярная масса;

$\bar{M}_v$  – молекулярная масса, определенная вискозиметрическим способом;

$\bar{M}_z$  – z-средняя молекулярная масса.

Установленная закономерность позволяет сделать важный с практической точки зрения вывод – обработка латекса в магнитном поле не менее пяти минут при напряженности магнитного поля  $\sim 20 \cdot 10^4$  А/м перед подачей на коагуляцию может позволить снизить расход коагулянта ДМДААХ практически в 1,5 раза. Обработка магнитным полем не оказывает влияния на молекулярную массу выделяемого каучука.

Таким образом, на основе полученных данных, можно сделать следующие выводы:

1. Продолжительность обработки латекса магнитным полем в течение 5-25 минут приводит к полному выделению каучука из латекса в области меньших добавок коагулянта, чем без обработки латекса.

2. Величина напряженности магнитного поля влияет на полноту выделения каучука из латекса. Чем больше напряженность магнитного поля, тем при меньшем расходе коагулянта происходит полное выделение каучука из латекса.

3. Обработка латекса в магнитном поле не менее пяти минут при напряженности магнитного поля  $22 \cdot 10^4$  А/м позволяет при выделении каучука из латекса снизить расход коагулянта практически в 1,5 раза.

### **2.3 Исследование процесса коагуляции бутадиен-стирольного латекса в присутствии полимерного катионного электролита и магнитного поля**

Не меньший практический интерес представляет и изучение процесса выделения каучука из латекса в присутствии катионного полимерного электролита (торговая марка ВПК-402) под действием магнитного поля. Интерес в данном случае основан на том, что он выпускается в промышленных масштабах и используется в реальных технологических процессах выделения эмульсионных каучуков из латексов [121].

С научной и практической точки зрения представляет интерес изучение влияния напряженности магнитного поля и продолжительности обработки на эффективность процесса выделения бутадиен-стирольного

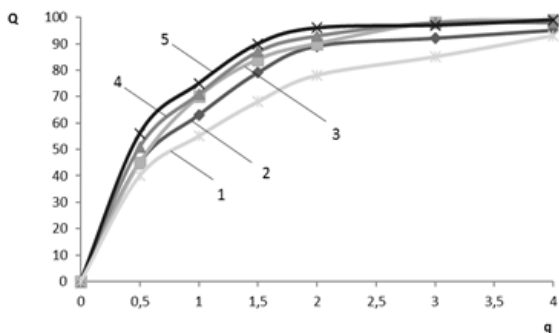
## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

каучука из латекса СКС-30 АРК в присутствии катионного полиэлектролита ВПК-402. Процесс коагуляции осуществляли по методике, представленной в разделе 2.1.

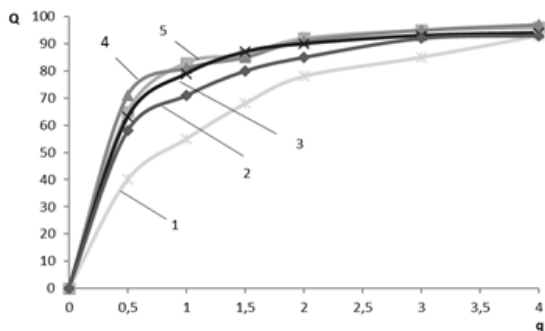
На рис. 2.3 приведены кривые зависимости выхода каучука от расхода коагулянта и времени обработки латекса магнитным полем при напряженности  $8 \cdot 10^4$  А/м,  $11 \cdot 10^4$  А/м,  $22 \cdot 10^4$  А/м.

При применении в качестве коагулирующего агента ВПК-402, на основе экспериментальных данных было установлено, что обработка латекса магнитным полем перед введением коагулянта – ВПК-402 и серной кислоты приводит к снижению его расхода с 3,5-4,0 до 2,0-2,5 кг/т каучука.

Снижение расхода полимерного катионного электролита может быть объяснено тем, что происходит частичная десорбция стабилизатора с поверхности латексных частиц в водную фазу эмульсионной системы.

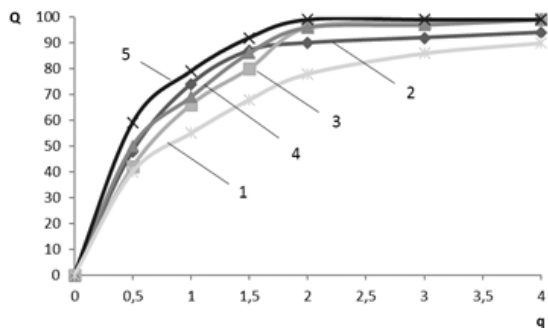


А.



Б.

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ



В.

Рис. 2.3. Влияние расхода коагулянта (q, кг/т каучука) и времени обработки латекса магнитным полем на выход образующейся крошки каучука (Q, %). Концентрация дисперсной фазы – 20,3 %. Расход серной кислоты 12,0 кг/т каучука Температура коагуляции 20 °С Продолжительность обработки латекса магнитным полем, мин: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 15; 5 – 25.  
А – Напряженность магнитного поля  $8 \cdot 10^4$  А/м; Б – Напряженность магнитного поля  $11 \cdot 10^4$  А/м; В – Напряженность магнитного поля  $22 \cdot 10^4$  А/м.

Снижение агрегативной устойчивости латексной системы под действием магнитного поля приводит к частичной агломерации латексных глобул, что облегчает коагулирующее воздействие полимерного электролита и серной кислоты, и способствует снижению его расхода на выделение каучука из латекса. В данном случае, в отличие от действия только нейтрализационного фактора коагуляции, при использовании низкомолекулярных коагулянтов [120], происходит усиление процесса коагуляции, за счет мостикообразования, свойственного полимерным флокулянтам.

Как было отмечено в ранее, напряженность магнитного поля оказывает существенное влияние на процесс выделения каучука из латекса при использовании в качестве коагулирующих агентов полимерных катионных электролитов: чем больше напряженность магнитного поля, тем при меньшем расходе коагулянта происходит полное выделение каучука из латекса. Это подтверждает высказанные выше соображения о частичной агломерации латексных глобул за счет снижения содержания ПАВ на их поверхности [121-126].

Важным с практической точки зрения является и то, что обработка латекса магнитным полем не оказывает существенного влияния на молекулярную массу выделяемого каучука, как и в случае применения в качестве коагулирующего агента низкомолекулярных

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

катионных электролитов (табл. 2.3). Это свидетельствует о том, что под действием магнитного поля не происходит структурирования и деструкции макромолекул каучука.

Таблица 2.3

Молекулярно-массовая характеристика бутадиен-стирольного каучука  
СКС-30 АРК

Показатель	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_v$	$\bar{M}_z$	Полидисперсность
Без обработки	89600	225000	190600	577200	2,5
После обработки	108000	189600	180500	564000	1,75

Примечание:  $\bar{M}_n$  – среднечисловая молекулярная масса;  
 $\bar{M}_w$  – среднемассовая молекулярная масса;  
 $\bar{M}_v$  – молекулярная масса, определенная вискозиметрическим способом;  
 $\bar{M}_z$  – z-средняя молекулярная масса.

На основании вышеизложенного, можно сделать следующие выводы: обработка бутадиен-стирольного латекса магнитным полем в течение пяти минут и более позволяет снизить расход катионного полиэлектролита; чем больше величина напряженности магнитного поля, тем меньше расход коагулянта; повышение напряженности магнитного поля с 8 до  $22 \cdot 10^4$  А/м приводит к снижению расхода ВПК-402 в 1,3-2 раза; обработка магнитным полем не оказывает влияния на молекулярную массу выделяемого каучука.

### **2.4 Изучение процесса коагуляции латекса бутадиен-стирольного каучука при комплексном воздействии катионного сополимера и магнитного поля**

Одним из интересных и перспективных коагулянтов является сополимер N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с оксидом серы (торговое название ВПК-10). Существенным недостатком ВПК-10 является выпуск его в ограниченных масштабах и высокая стоимость, что отрицательно сказывается на перспективах его использования в процессе выделения каучука из латекса. Поэтому снижение расхода дорогостоящего и дефицитного коагулирующего агента является важной и актуальной задачей, позволяющей решить, как экономические, так и экологические проблемы.

Интерес к использованию данного коагулянта базируется на том, что он может взаимодействовать с компонентами эмульсионной системы (мыла канифоли, таллового масла, сульфокислоты, лейканол) с образованием нерастворимых комплексов, которые захватываются образующейся крошкой каучука и не сбрасываются со сточными водами на очистные сооружения [131]. Необходимо также отметить и тот факт, что водные растворы ВПК-10 имеют значение pH меньше 7, то есть имеют кислую среду. Учитывая тот факт, что процесс выделения каучука и латекса протекает в кислой среде, то можно предположить, что применение ВПК-10 в технологии выделения каучука из латекса может позволить снизить и расход подкисляющего агента.

Проведенные экспериментальные исследования по влиянию расхода ВПК-10 на процесс выделения каучука показали, что количество образующейся крошки каучука имеет экстремальную зависимость, которая может быть связана с тем, что при повышенных расходах флокулянта происходит перезарядка системы и флокулянт начинает выполнять функцию стабилизатора. Это приводит к снижению эффективности выделения каучука, загрязнению сбрасываемых сточных вод компонентами эмульсионной системы и полимера [132]. На рис 2.4 приведены графические зависимости выхода крошки каучука от расхода ВПК-10 и напряженности магнитного поля.

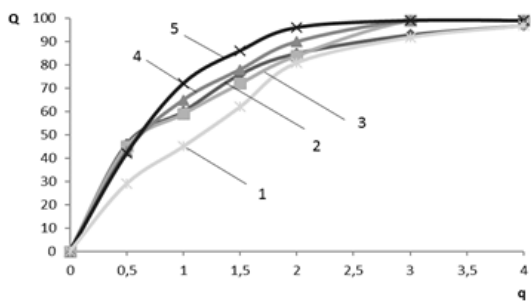
Анализ полученных экспериментальных данных показал, что обработка латекса магнитным полем перед введением ВПК-10 и серной кислоты приводит к снижению расхода коагулянта с 3,5-4,0 до 2,5-3,0 кг/т каучука.

Этот процесс связан с теми же факторами, что и в случае применения каучука из латекса полимерных катионных электролитов. Вследствие этого происходит снижение заряда и толщины адсорбционного защитного слоя, что приводит к слипанию латексных глобул по гидрофобизированным участкам на поверхности частиц, из-за уменьшения количества ПАВ на их поверхности.

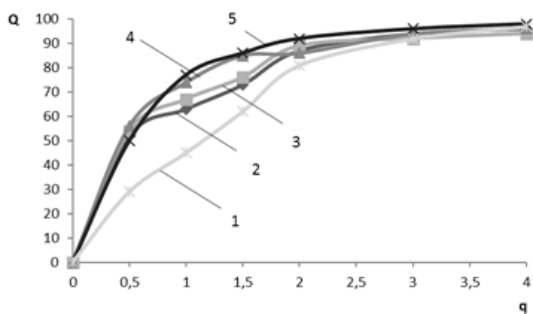
Частичная агломерация латексных глобул приводит к облегчению коагулирующего действия полимерного электролита и серной кислоты снижению его расхода на выделение каучука из латекса.



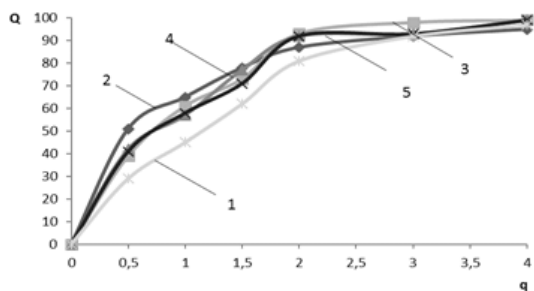
ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ



А.



Б.



В.

Рис. 2.4. Влияние расхода коагулянта (q, кг/т каучука) и времени обработки латекса магнитным полем на выход образующейся крошки каучука (Q, %). Температура 20 °С. Продолжительность обработки латекса магнитным полем, мин: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 15; 5 – 25. Напряженность магнитного поля: А –  $8 \cdot 10^4$  А/м; Б –  $11 \cdot 10^4$  А/м; В –  $22 \cdot 10^4$  А/м.

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В случае применения коагулянта ВПК-10, как и для ВПК-402, происходит усиление процесса коагуляции за счет мостикообразования, свойственного полимерным флокулянтам.

Продолжительность обработки латекса магнитным полем в течение пяти минут и более приводит к полному выделению каучука из латекса при расходе ВПК-10  $\sim 3,0$  кг/т каучука и величине напряженности магнитного поля  $8 \cdot 10^4$  А/м и  $\sim 2,5$  кг/т каучука при напряженности магнитного поля  $22 \cdot 10^4$  А/м.

При отсутствии воздействия магнитного поля на латекс коагуляцию достигали при расходе ВПК-10 3,5-4,0 кг/т каучука (расход серной кислоты  $\sim 12,0$  кг/т каучука).

Важным с практической точки зрения является и то, что обработка латекса магнитным полем не оказывает существенного влияния на молекулярную массу выделяемого каучука (табл. 2.4). Это свидетельствует о том, что не происходит изменения свойств каучука на молекулярном уровне.

Таблица 2.4

Молекулярно-массовая характеристика бутадиен-стирольного каучука  
СКС-30 АРК, определенная вискозиметрическим способом

Показатель	$\bar{M}_v$
Без обработки	163500
После обработки	159600

Примечание:  $\bar{M}_v$  – молекулярная масса,.

На основании полученных экспериментальных данных, можно сделать следующие выводы:

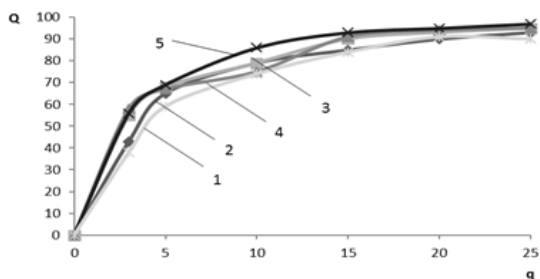
– применение в качестве коагулянта ВПК-10 позволяет исключить применение минеральных солей в технологии выделения каучука из латекса, снижает потребление воды и уменьшает сброс загрязненной водной фазы на очистные сооружения;

– применение в технологии выделения каучука из латекса катионного полиэлектролита в сочетании с магнитным полем позволяет снизить с 3,5-4,0 до 2,5-3,0 расход дорогого и дефицитного коагулирующего агента;

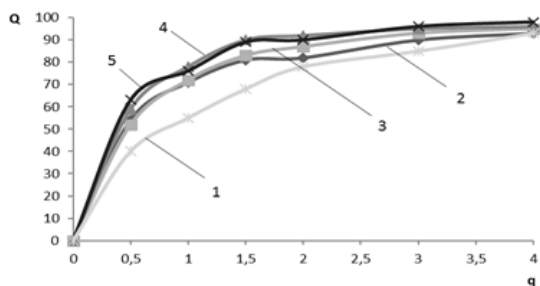
– обработка магнитным полем не оказывает существенного влияния на молекулярную массу выделяемого каучука.

## 2.5 Исследование влияния магнитной обработки системы латекс–коагулянт на процесс выделения каучука из латекса

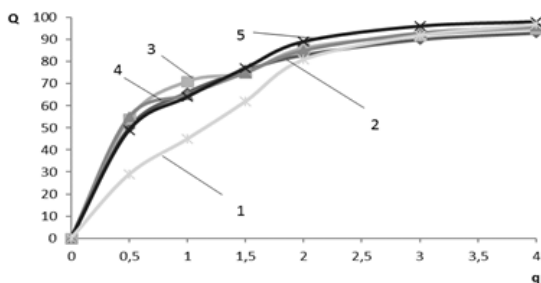
В вышеприведенных исследованиях проводилась обработка латекса магнитным полем. С научной и практической точки зрения интересно было оценить, влияет ли на процесс выделения каучука из латекса магнитная обработка системы, состоящей из смеси латекса с коагулирующим агентом. Для решения данной задачи проводилась магнитная обработка системы, состоящей из смеси латекса с четвертичной солью аммония. Коагуляцию проводили по методике [116]. Отличительная особенность данного процесса заключалась в том, что бутадиен-стирольный латекс смешивали с катионным электролитом и помещали в установку для магнитной обработки. В качестве коагулянтов применяли ДМДААХ, ВПК-402, ВПК-10. Эксперименты проводили при напряженности магнитного поля  $22 \cdot 10^4$  А/м. Графики результатов исследования представлены на рис.2.5.



А.



Б.



В.

Рис. 2.5. Влияние расхода коагулянта (q, кг/т каучука) и времени обработки латекса с коагулянтom магнитным полем на выход образующейся крошки каучука (Q, %). Напряженность магнитного поля  $22 \cdot 10^4$  А/м. Концентрация дисперсной фазы – 20,3 %. Расход серной кислоты 12,0 кг/т каучука. Температура коагуляции 20 °С. Продолжительность обработки латекса магнитным полем, мин: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 15; 5 – 25. А – коагулянт ДМДААХ; Б – коагулянт ВПК-402; В – ВПК-10

Проведенные исследования по магнитному воздействию на систему, состоящую из латекса с коагулирующим агентом, указывают на то, что обработка латекса или латекса, содержащего коагулянт, не оказывает существенного влияния на расход коагулирующих агентов, т.е. полнота коагуляции достигается при одних и тех же расходах катионных электролитов.

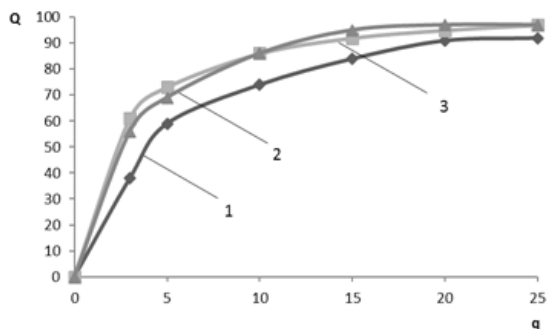
## 2.6 Влияние температуры и магнитного поля на процесс выделения каучука из латекса

В промышленных условиях выделение каучука из латекса проводят при температуре 50-60 °С [117-127]. Поэтому целесообразно исследовать процесс выделения каучука из латекса при данной температуре.

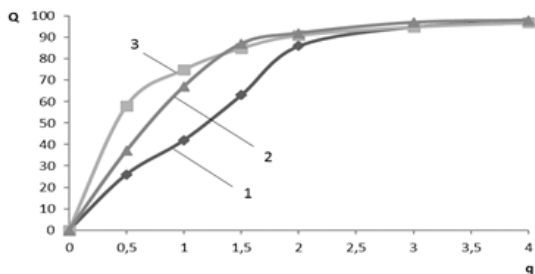
В качестве коагулянта применяли ДМДААХ, ВПК-402, ВПК-10. Напряженность магнитного поля составляла  $11 \cdot 10^4$  А/м. Продолжительность обработки 10 мин. Графики испытаний представлены на рисунке 2.6.

Влияние температуры на процесс выделения каучука из латекса под действием магнитного поля показало, что повышение температуры до 60 °С не оказывает существенного влияния на изменение расходных норм коагулирующих и подкисляющего агентов.

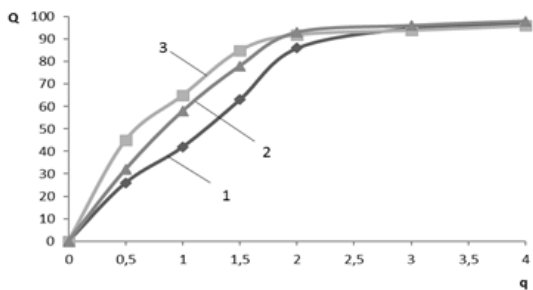
**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**



А.



Б.



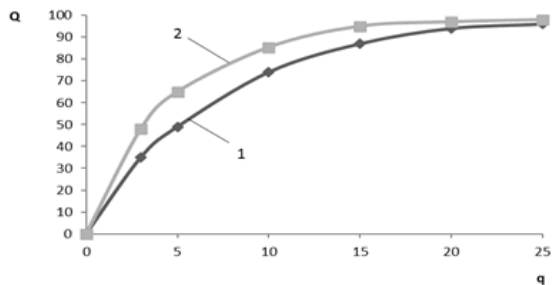
В.

Рис. 2.6. Влияние расхода коагулянта ( $q$ , кг/т каучука) и времени обработки латекса магнитным полем на выход образующейся крошки каучука ( $Q$ , %). Напряженность магнитного поля  $11 \cdot 10^4$  А/м. Концентрация дисперсной фазы – 20,3 %. Расход серной кислоты 12,0 кг/т каучука. Продолжительность обработки 10 мин. 1 – без магнитной обработки при 60 °С; 2 – обработка магнитным полем при 20 °С; 3 – обработка магнитным полем при 60 °С.

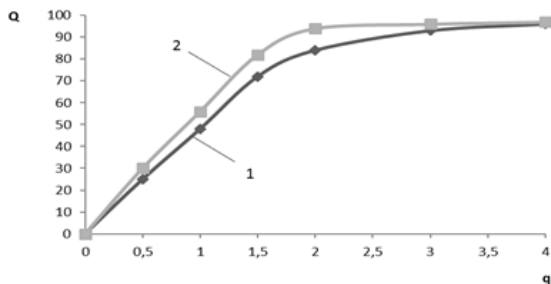
А – ДМДААХ; Б – ВПК-402; В – ВПК-10

## 2.7 Исследование влияния концентрации дисперсной фазы на полноту выделения каучука из латекса в присутствии магнитного поля

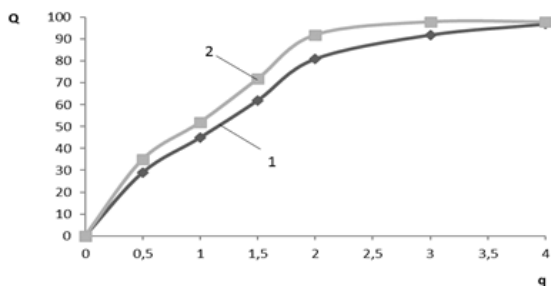
Концентрация дисперсной фазы играет значительную роль в процессе выделения полимеров из латексов. Известно, что изменение концентрации полимера в латексе существенно влияет на расход неорганической соли при выделении каучука методом коагуляции. При выделении бутадиен-стирольных каучуков снижение концентрации латекса на 1,0 % повышает удельный расход хлорида натрия примерно на 10,0-20,0 кг/т каучука [128]. Поэтому интерес представляет изучение влияния концентрации дисперсной фазы в процессе выделения каучука из латекса, в присутствии четвертичных солей аммония и магнитного поля. Концентрацию дисперсной фазы снижали с 22,0 до 15,0 %. В качестве коагулянта применяли ДМДААХ, ВПК-402, ВПК-10. Напряженность магнитного поля составляла  $11 \cdot 10^4$  А/м. Время обработки 10 мин. Результаты исследований представлены на рис. 2.7.



А.



Б.



В.

Рис. 2.7. Влияние расхода коагулянта (q, кг/т каучука) и времени обработки магнитным полем на выход образующейся крошки каучука (Q, %). Напряженность магнитного поля  $11 \cdot 10^4$  А/м. Концентрация дисперсной фазы - 15,0 %. Расход серной кислоты 12,0 кг/т каучука. Температура коагуляции 20 °С. Продолжительность обработки латекса магнитным полем, мин: 1 – 0; 2 – 10.

А – коагулянт ДМДААХ; Б – коагулянт ВПК-402; В – коагулянт ВПК-10

Анализ полученных данных показал, что независимо от применяемого коагулянта, изменение концентрации дисперсной системы не оказало существенного влияния на выход образующейся крошки каучука. Данный вывод является очень важным для практики, так как в реальных промышленных условиях концентрация дисперсной фазы может изменяться в широких пределах, особенно после его останова на профилактические и капитальные ремонты.

### **2.8 Изучение процесса выделения каучука из латекса в магнитном поле в присутствии волокнистой добавки и четвертичной соли аммония**

Наряду с использованием магнитных полей, для снижения расхода коагулянтов, возможно применение комбинированного коагулянта, на основе четвертичной соли аммония и волокнистой добавки. Волокнистыми наполнителями могут применяться отходы текстильной промышленности, отслужившие свой срок изделия легкой промышленности и др. В качестве волокнистой добавки использовали капроновые и хлопковые волокна. Использование волокнистых добавок в технологии выделения каучука из латекса, как показано в работе [129], позволяет снизить расход коагулирующего агента и придать получаемым композитам ряд новых свойств.

Резиновая промышленность постоянно совершенствуется,

создаются новые типы резиновых изделий, увеличивается выпуск уже существующих [130]. Для улучшения и расширения показателей резинотехнических продуктов требуется постоянное совершенствование сырьевой базы [131]. Проблема применения в резинах наполнителей различного происхождения, в последнее время вызывает большой интерес [132].

В настоящее время уделяется пристальное внимание вопросам использования и переработки волокнодержающих отходов швейных мастерских, текстильных предприятий. Огромные количества волокнистых материалов уничтожаются различными способами. Это приводит к потере ценного сырья.

Из литературных источников известно о возможности применения измельченных волокон в технологическом процессе выделения синтетических каучуков [133-135].

Отдельную группу представляют наполнители, являющиеся отходами горнодобывающей промышленности и химических производств (молотый сланец, отходы флотационного обогащения металлических руд, фосфогипс, электрофильтровая зола, каолиновая пыль и др.) [136-146].

Разволокнуемые подкладочные трудноутилизуемые материалы используют в виде ват, в качестве наполнителя в производстве строительных материалов, и как тепло- и звукоизолирующей основы под линолеум [147].

Высокая развитость поверхности шерсти, также, как и хлопка [148], создают высокую прочность связи с резиной за счет увеличения площади контакта.

При проведении процесса коагуляции в емкости смешивали рассчитанное количество волокнистой добавки (капроновое волокно добавляли 5 % от массы каучука), с латексом бутадиен-стирольного каучука СКС-30 АРК, затем проводили коагуляцию [116].

В качестве коагулянта применяли ДМДААХ, ВПК-10, ВПК-402. Напряженность магнитного поля применяли  $11 \cdot 10^4$  А/м. В качестве волокнистой добавки использовали капроновые волокна. Диаметр волокон составлял от 0,1 до 0,05 мм и длиной от 2 до 10 мм.

На рис. 2.8 представлены результаты исследования. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что применение в технологии выделения каучука из латекса ВПК-402, в сочетании с магнитным полем и волокнами позволяет обеспечить полноту выделения каучука из латекса при расходе коагулянта 2,0-2,3 кг/т каучука, при использовании ДМДААХ 15,0-20,0 кг/т каучука, а при ВПК-10 расход составил 2,0-2,5 кг/т каучука.



**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

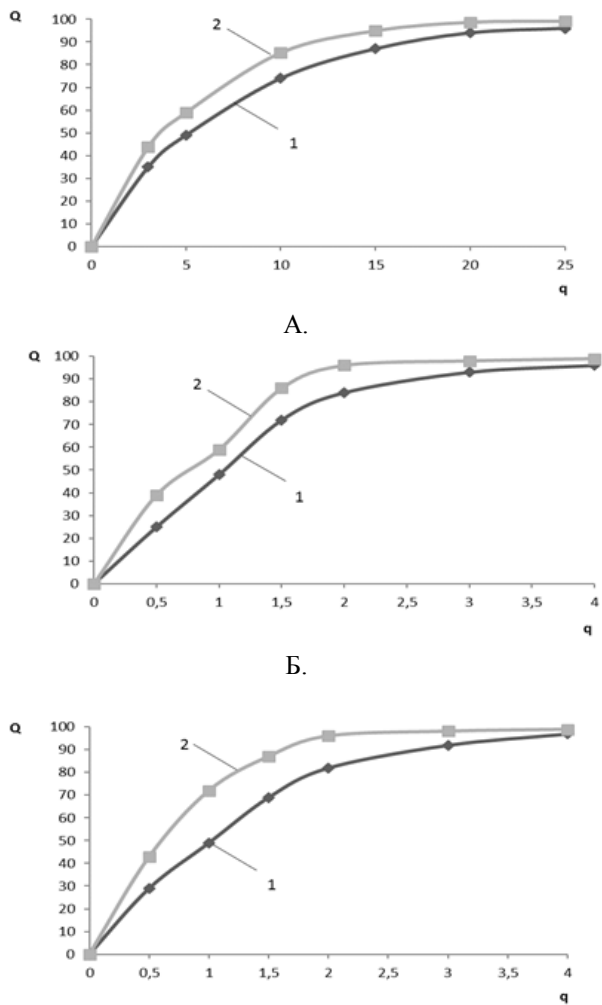


Рис. 2.8. Влияние расхода коагулянта (q, кг/т каучука) и времени обработки магнитным полем на выход образующейся крошки каучука (Q, %). Напряженность магнитного поля  $11 \cdot 10^4$  А/м. Концентрация дисперсной фазы – 20,3 %. Расход серной кислоты 12,0 кг/т каучука. Температура коагуляции 20 °С. Продолжительность обработки латекса магнитным полем, мин: 1 – без магнитной обработки, без волокна; 2 – с магнитной обработкой, 0,5 % волокна. А – ДМДААХ; Б – ВПК-402; В – ВПК-10

### ГЛАВА 3. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ

#### 3.1 Методика проведения процесса выделения каучука из латекса в электрическом поле

Для обработки латекса в электрическом поле применялась установка, схема которой представлена на рис 3.1.

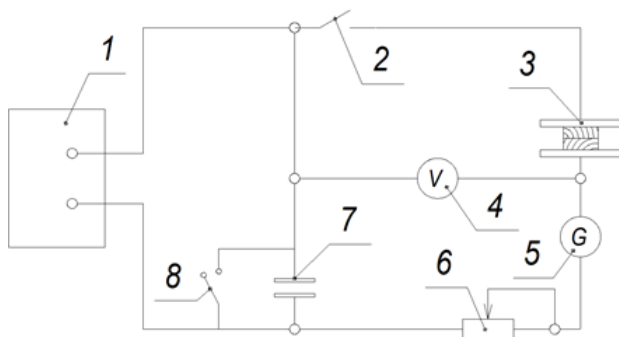


Рис. 3.1. Принципиальная схема установки для обработки материала в электрическом поле. 1 – высоковольтный выпрямитель; 2 – выключатель; 3 – рабочая ячейка с образцом; 4 – вольтметр; 5 – гальванометр; 6 – магазин сопротивлений; 7 – батарея конденсаторов; 8 – разрядник

Рабочая ячейка, представляющая собой обкладки плоского конденсатора, является основным элементом установки. Напряженность электрического поля варьировали изменением расстояния между обкладками конденсатора и напряжения подаваемого тока. Высоковольтный трансформатор, подающий ток напряжением 10 кВ использовался, в качестве источника тока. Батареи конденсаторов создавали постоянное электрическое поле. В цепь установки включили вольтметр для контроля напряжения и напряженности поля. Автотрансформатор, подающий ток на высоковольтный трансформатор, использовали для изменения напряжения. Установка позволяла создавать постоянное электрическое поле напряженностью в пределах от 0 до 2000 В/см. Если напряженность электрического поля превышала 1500 В/см, то резко повышалась вероятность возникновения такого явления как «электрический пробой».

Напряженность электрического поля считалась равной энергии полностью заряженного конденсатора:

$$E = \frac{C \cdot U^2}{2} \quad (3.1)$$

где  $C = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot S}{d}$  – емкость плоского конденсатора (3.2)

Подставив выражение 2.8 в формулу 2.7 получим:

$$E = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot S \cdot U^2}{2d} \quad (3.3)$$

$\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость (воздух  $\varepsilon=1,0006$ );

$\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\varepsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12}$ ;

$S$  – площадь конденсатора, м<sup>2</sup>;

$d$  – расстояние между обкладками, мм;

$U$  – напряжение заряженного конденсатора, В.

Обработку латекса в электрическом поле проводили следующим образом. Латекс в кювете помещали в рабочую ячейку и проводили электрическую обработку образца при заданном времени и напряженности.

По методике, описанной в работе [116] осуществляли коагуляцию путем введения заданных количеств водных растворов четвертичных солей аммония. При постоянном перемешивании в латекс вводили расчетные количества коагулирующих агентов и водный раствор серной кислоты до поддержания pH среды ~ 3,0. Образовавшуюся крошку каучука извлекали из водной фазы (серум), измельчали, промывали дистиллированной водой и обезвоживали в сушильном шкафу при температуре 80-85 °С до постоянной массы.

Полноту коагуляции (выделения каучука) оценивали визуально – по прозрачности серума и гравиметрически – по массе образующейся крошки каучука.

### **3.2 Влияние электрического поля на процесс выделения каучука из латекса в присутствии низко- и высокомолекулярных катионных электролитов**

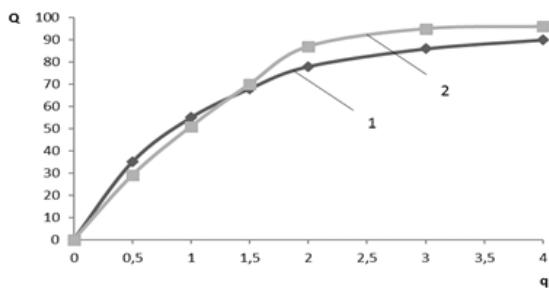
На основании полученных положительных результатов по применению магнитной обработки латекса в процессе выделения

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

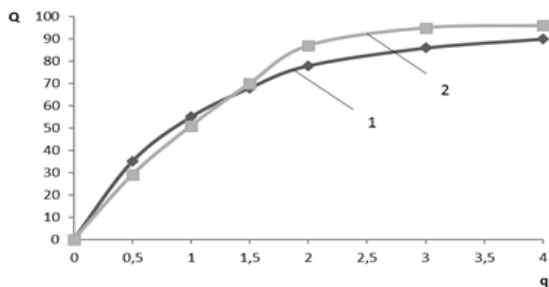
каучука СКС-30 АРК, с научной и практической точки зрения было интересно исследовать влияние электрического поля на данный процесс.

На рис. 3.2 представлены графические зависимости процесса выделения каучука из латекса, подвергнутого воздействию электрического поля с применением четвертичных солей аммония. Время обработки латекса 10 мин. Напряженность электрического поля 550 В/м.

Проведенными исследованиями установлено, что применение электрической обработки латекса повышает эффективность процесса выделения каучука в 1,4-1,7 раза.

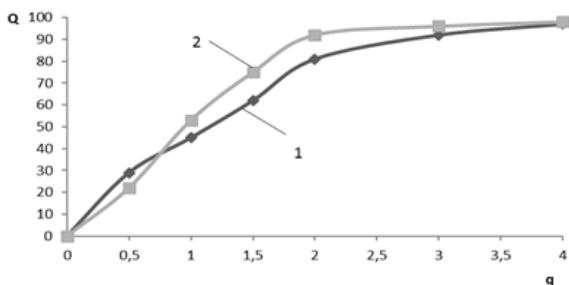


А.



Б.

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**



В.

Рис. 3.2. Влияние расхода коагулянта (q, кг/т каучука) и времени обработки электрическим полем на выход образующейся крошки каучука (Q, %). Напряженность электрического поля 550 В/м. Концентрация дисперсной фазы – 20,3 %. Расход серной кислоты 12,0 кг/т каучука. Температура коагуляции 20 °С. Продолжительность обработки латекса электрическим полем, мин: 1 – 0; 2 – 10.

А – Коагулянт ДМДААХ; Б – Коагулянт ВПК-402; В – Коагулянт ВПК-10

Изучение молекулярно-массовых характеристик получаемого бутадиен-стирольного каучука (табл. 3.1) показало, что обработка латекса в электрическом поле не приводит к структурированию или деструкции макромолекул каучука. В качестве коагулирующего агента применяли ВПК-402.

Таблица 3.1

Молекулярно-массовая характеристика бутадиен-стирольного каучука  
СКС-30 АРК

Показатель	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_v$	$\bar{M}_z$	Полидисперсность
Без обработки	89609	225000	190600	577200	2,5
После обработки	77180	220800	188700	521000	2,5

Примечание:  $\bar{M}_n$  – среднечисловая молекулярная масса;

$\bar{M}_w$  – среднемассовая молекулярная масса;

$\bar{M}_v$  – молекулярная масса, определенная вискозиметрическим способом;

$\bar{M}_z$  – z-средняя молекулярная масса.

## ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАЗВУКА НА ПРОЦЕСС ВЫДЕЛЕНИЯ КАУЧУКА ИЗ ЛАТЕКСА

### 4.1 Методика применения ультразвука в процессе выделения каучука из латекса

Использование ультразвуковой обработки латекса перед введением в него коагулирующих агентов – перспективное направление использования ультразвука. Как было показано выше ультразвук оказывает многоплановое действие на ряд технологических процессов. Интересно использование его и в технологии производства синтетических каучуков.

Латекс, перед введением коагулирующих агентов, обрабатывали ультразвуком двумя способами:

1. Использовали ультразвуковую ванну марки NETTYQ-9030. В ультразвуковую ванну помещали кювету с латексом, наполненную водой, и обрабатывали в течение 5,15 минут при мощности 30 Вт (Рис.4.1).

2. С помощью генератора марки УЗГ 13-0,1/22. Излучатель ультразвука погружали в кювету, наполненную латексом, и обрабатывали в течение 1, 5, 10 мин при мощности до 100 Вт (Рис.4.2).

После проведения ультразвуковой обработки отмечали повышение температуры дисперсной фазы. Температура латекса увеличивалась с возрастанием мощности и продолжительности ультразвуковой обработки. Для проведения процесса коагуляции, латекс термостатировали до температуры  $20 \pm 2$  °С. Затем вводили заданные количества водного раствора коагулянта. После введения в латекс расчетного количества катионного электролита его перемешивали и вводили раствор подкисляющего агента серной до pH среды  $\sim 3,0$ . Образовавшуюся крошку каучука извлекали из водной фазы, измельчали, промывали дистиллированной водой и сушили в термостате при температуре 80-85 °С до постоянной массы.



Рис.4.1. Ультразвуковая ванна марки NETTYQ-9030



Рис.4.2. Ультразвуковой генератор марки УЗГ 13-0,1/22

Полноту коагуляции (выделения каучука) оценивали по прозрачности серума и по массе образующейся крошки каучука (гравиметрически).

#### **4.2 Влияние ультразвуковой обработки на процесс выделения каучука из латекса при повышенной температуре**

Для более полной оценки проведения процесса коагуляции в присутствии комбинированного воздействия на латекс ультразвука и коагулянта, целесообразно было оценить влияние и температуры на процесс выделения каучука из латекса.

В промышленных условиях выделение каучука из латекса проводят при температуре 50-60 °С.

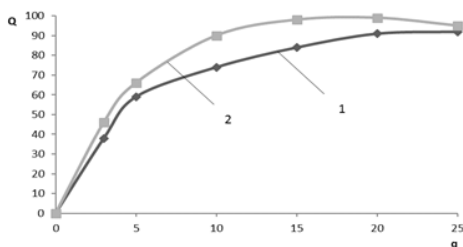
В качестве коагулирующих агентов применили ДМДААХ, ВПК-402 и ВПК-10. Для оценки влияния температуры латекс нагревали до температуры 60 °С и помещали в ультразвуковую установку.

На рис. 4.3 представлены результаты испытаний.

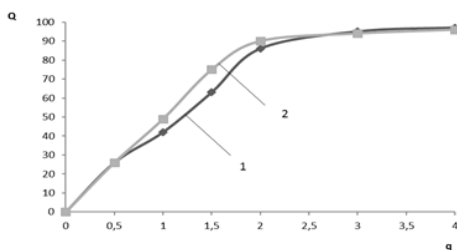
При определении влияния ультразвуковой обработки на

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

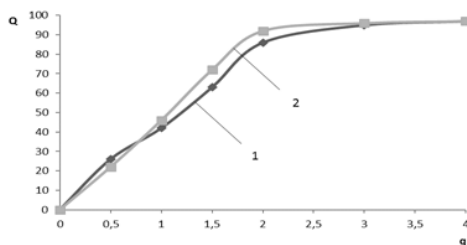
процесс выделения каучука из латекса при температуре 60 °С, отмечено, что повышение температуры оказывает незначительное влияние на процесс коагуляции при использовании четвертичных солей аммония в сочетании с ультразвуковой обработкой.



А.



Б.



В.

Рис. 4.3. Влияние расхода коагулянта (q, кг/т каучука) и времени обработки ультразвуком на выход образующейся крошки каучука (Q, %).

Концентрация дисперсной фазы – 20,3 %. Расход серной кислоты 12,0 кг/т каучука. Температура коагуляции 60 °С. Продолжительность обработки латекса ультразвуком, мин: 1 – 0; 2 – 10. А – ДМДААХ; Б – ВПК-402;

В – ВПК-10



### **4.3 Оценка влияния мощности и продолжительности ультразвуковой обработки латекса на радиус латексных частиц**

С целью определения влияния ультразвуковой обработки на латекс и последующее влияние на расход катионных электролитов необходимо было установить зависимость влияния ультразвука на изменение радиуса латексных частиц в процессе его обработки.

Латекс обрабатывали ультразвуком с помощью ультразвукового генератора марки УЗГ 13-0,1/22. Мощность изменяли в диапазоне от 20 до 90 Вт, время обработки латекса 10 мин (табл. 4.1).

Продолжительность обработки изменяли от 1 до 15 мин, мощность обработки 50 Вт (табл. 4.2).

Радиус латексных частиц определяли с помощью спектрофотометра динамического и статического рассеяния света. В таблицах 4.1 и 4.2 представлены средние значения радиуса латексных частиц.

Таблица 4.1

Зависимость радиуса латексных частиц от мощности ультразвуковой обработки

Мощность, Вт	Радиус латексных частиц, нм
0	37
20	39
30	43
50	48
70	51
90	54

Таблица 4.2

Зависимость радиуса латексных частиц от продолжительности ультразвуковой обработки

Продолжительность обработки, мин	Радиус латексных частиц, нм
0	37
1	38
3	42
5	46
10	48
15	55

Исследование мощности и продолжительности ультразвуковой обработки латекса показало, что с увеличением

мощности ультразвука и времени обработки радиус латексных частиц возрастает.

Было отмечено образование крупных агрегатов, с размером до 10000 нм. Так как содержание их было не велико (не более 0,02 %), то при определении среднего значения радиусных частиц их не учитывали. Аналогичные зависимости были получены и при обработке латекса в магнитном поле.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Средний радиус латексных частиц возрастает с увеличением мощности ультразвука, используемого для обработки латекса.
2. Повышение времени обработки коагулируемой системы приводит к увеличению размера латексных частиц.

#### **4.4 Исследование влияния ультразвуковой обработки латекса на процесс коагуляции в присутствии низкомолекулярного катионного электролита**

Ультразвук находит широкое применение в промышленности. Наиболее часто в современных технологиях применяются гетерогенные процессы, происходящих в нескольких неоднородных средах (жидкость – твердое тело и жидкость – жидкость). Это процессы диспергирования, массообмена, разделения жидкостей, кристаллизации, предупреждения накипеобразования на теплообменных поверхностях трубопроводов и аппаратов, деполимеризации и полимеризации и т.д.

Положительные результаты по применению ультразвука в промышленности, позволили предположить возможность его применения в процессе выделения каучуков из латекса [144].

Поэтому целесообразно было провести исследования по влиянию ультразвуковой обработки латекса на эффективность процесса коагуляции бутадиен-стирольного латекса СКС-30 АРК в присутствии четвертичных солей аммония.

Латекс подвергали ультразвуковой обработке с помощью ультразвуковой ванны марки NETTYQ-9030.

Методика проведения коагуляции описана в работе [116]. Результаты эксперимента представлены на рис. 4.4.

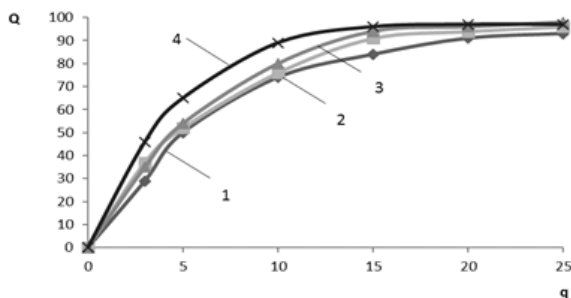


Рис. 4.4. Влияние расхода коагулянта (q, кг/т каучука) и времени обработки ультразвуком на выход образующейся крошки каучука (Q, %). Концентрация дисперсной фазы – 20,3 %. Расход серной кислоты 12,0 кг/т каучука. Температура коагуляции 20 °С. Продолжительность обработки латекса ультразвуком, мин: 1 – 0; 2 – 3; 3 – 9; 4 – 15

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что обработка латекса ультразвуком перед введением ДМДААХ и серной кислотой приводит к снижению расхода коагулянта с 25-30 до 15-20 кг/т каучука.

Продолжительность обработки латекса ультразвуком в течение пяти минут и более приводит к полному выделению каучука из латекса при меньшем расходе коагулянтов, чем при отсутствии ультразвуковой обработки.

Это может быть объяснено тем, что в процессе ультразвуковой обработки происходит частичная десорбция стабилизатора с поверхности бутадиен-стирольных латексных глобул.

Вследствие этого происходит снижение заряда и толщины адсорбционного защитного слоя, и уменьшение количества ПАВ на части их поверхности, происходит слипание латексных глобул по гидрофобизированным участкам, что отражается в уменьшении расхода коагулянта на выделение каучука.

При этом имеет место эффект, связанный с интенсивным движением латексных частиц, из-за процессов кавитации, под ультразвуковым воздействием.

#### **4.5 Изучение влияния ультразвуковой обработки на процесс выделения каучука из латекса в присутствии полимерного катионного электролита**

Интерес представляет и изучение процесса выделения каучука из латекса в присутствии катионного полиэлектролита ВПК-402 под действием ультразвука.

Данный катионный полиэлектролит выпускается в промышленных масштабах и используется в реальных технологических процессах, в том числе и в коагуляции латексов [145].

С научной и практической точки зрения представляет интерес изучение способа подвода ультразвука для обработки латекса, влияния мощности ультразвука и продолжительности обработки на эффективность процесса выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса СКС-30 АРК в присутствии катионного полиэлектролита ВПК-402.

Латекс подвергали ультразвуковой обработке двумя способами:

- С помощью ультразвуковой ванны марки NETTYQ-9030 (рис 4.5.);
- С помощью генератора марки УЗГ 13-0,1/22 (рис. 4.6).

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно прийти к выводу, что обработка латекса ультразвуком перед введением коагулянта и серной кислоты приводит к снижению расхода ВПК-402 с 3,5-4,0 до 1,7-2,5 кг/т каучука.

Продолжительность обработки латекса ультразвуком в течение пяти минут и более приводит к полному выделению каучука из латекса при меньшем расходе коагулянта, чем при отсутствии ультразвуковой обработки.

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

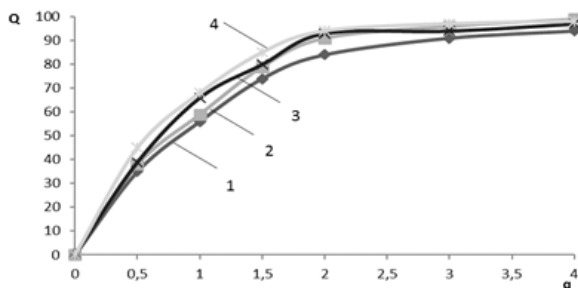


Рис. 4.5. Влияние расхода коагулянта ( $q$ , кг/т каучука) и времени обработки ультразвуком на выход образующейся крошки каучука ( $Q$ , %). Концентрация дисперсной фазы – 20,3 %. Расход серной кислоты 12,0 кг/т каучука. Температура коагуляции 20 °С. Продолжительность обработки латекса ультразвуком, мин: 1 – 0; 2 – 3; 3 – 10; 4 – 15

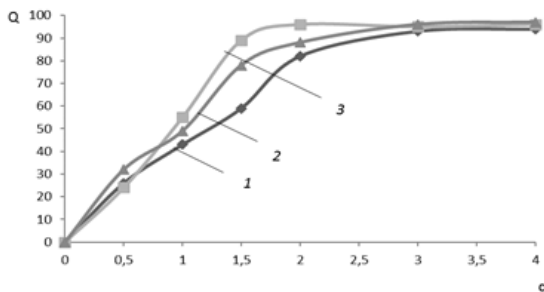


Рис. 4.6. Влияние расхода коагулянта ( $q$ , кг/т каучука) и времени обработки ультразвуком на выход образующейся крошки каучука ( $Q$ , %). Концентрация дисперсной фазы – 20,3 %. Расход серной кислоты 12,0 кг/т каучука. Температура коагуляции 20 °С. Продолжительность обработки латекса ультразвуком, мин: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 15

Снижение расхода коагулирующего агента, также, как и в случае применения ДМДААХ, связано с частичной десорбцией стабилизатора с поверхности латексных частиц в водную фазу. Происходит уменьшение заряда и толщины адсорбционного защитного слоя. Это приводит к снижению агрегативной устойчивости системы, укрупнению латексных глобул по гидрофобизированным участкам, и облегчает коагулирующее воздействие полимерного электролита. При этом имеет место эффект, связанный с интенсивным движением латексных частиц под ультразвуковым воздействием. Ультразвук повышает интенсивность движения латексных частиц, что

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

также увеличивает вероятность их столкновения гидрофобизированными участками, с образованием более крупных агломератов. Важным с практической точки зрения является и то, что обработка латекса ультразвуком в исследованных временных интервалах не оказывает существенного влияния на молекулярную массу выделяемого каучука (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Молекулярно-массовая характеристика бутадиен-стирольного каучука  
СКС-30 АРК

Показатель	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_v$	$\bar{M}_z$	Полидисперсность
Без обработки	89600	225000	190600	577200	2,5
После обработки	80500	219300	188100	512000	2,7

Примечание:  $\bar{M}_n$  – среднечисловая молекулярная масса;

$\bar{M}_w$  – среднемассовая молекулярная масса;

$\bar{M}_v$  – молекулярная масса, определенная вискозиметрическим способом;

$\bar{M}_z$  – z-средняя молекулярная масса.

Таким образом, можно сделать следующие выводы: обработка бутадиен-стирольного латекса ультразвуком в течение пяти минут и более позволяет снизить расход дорогих и дефицитных четвертичных солей аммония в 1,3 – 1,7 раза; обработка ультразвуком латекса не оказывает влияния на молекулярную массу выделяемого каучука.

### **4.6 Исследование влияния ультразвука на процесс коагуляции латекса в присутствии катионного сополимера и ультразвукового воздействия**

Научный и практический интерес представляют сополимеры на основе ДМДААХ. Перспективным в этом плане может быть сополимер ДМДААХ, в частности с оксидом серы (IV) – ВПК-10. Исходный водный раствор ВПК-10 – вязкотекучая жидкость желтого цвета, имеющая кислую реакцию среды.

С целью расширения области исследований представляет интерес изучение влияния ультразвуковой обработки латекса, а также продолжительности данной обработки на эффективность процесса выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса СКС-30 АРК в присутствии катионного полиэлектролита ВПК-10.

Экспериментальные исследования по влиянию расхода ВПК-10 на процесс выделения каучука СКС-30 АРК из латекса проводили с помощью ультразвуковой ванны. Полученные зависимости представлены на рис. 4.7.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что обработка латекса в ультразвуковой ванне в течение 10-15 минут приводит к повышению выхода крошки каучука с ~70 до ~95 % при расходе ВПК-10 2,0 кг/т каучука.

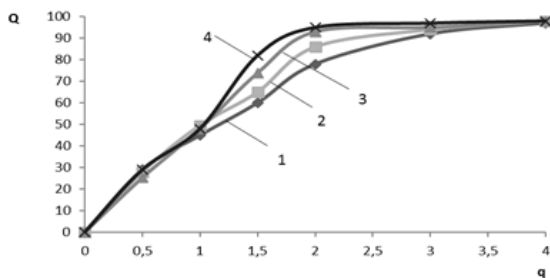


Рис. 4.7. Влияние расхода коагулянта ( $q$ , кг/т каучука) и времени обработки ультразвуком на выход образующейся крошки каучука ( $Q$ , %). Температура коагуляции  $20^{\circ}\text{C}$ . Продолжительность обработки латекса ультразвуком, мин: 1–0; 2–3; 3–10; 4–15

#### **4.7 Выделения каучука из латекса с использованием комбинированного коагулянта на основе четвертичной соли аммония и волокнистой добавки под действием ультразвука**

Положительные результаты, полученные по применению четвертичных солей аммония в сочетании с ультразвуковой обработкой латекса, позволили предположить, что применение в данном процессе волокон различной природы должно привести не только к получению наполненного каучукового композита, но и снизить расход дорогого и дефицитного коагулирующего агента (четвертичной соли аммония).

В данной главе рассмотрены процессы выделения бутадиен-стирольного каучука СКС-30 АРК с использованием сочетания четвертичных солей аммония совместно с капроновым и хлопковым волокном.

Методика коагуляции описана в работе [116], ультразвуковую обработку проводили с помощью ультразвуковой ванны.

В емкость с латексом, вводили заданное количество волокна

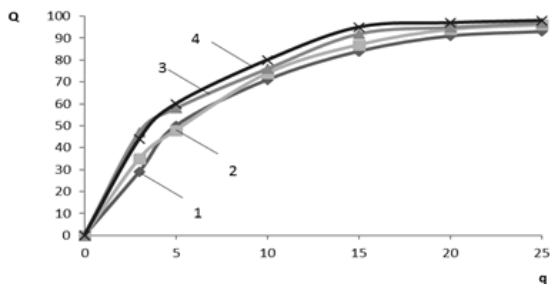
## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

(~ 5,0 % на каучук) и подвергали ультразвуковой обработке. На рис. 4.8 представлены данные по влиянию расхода коагулирующих агентов на массу образующегося каучукового композита.

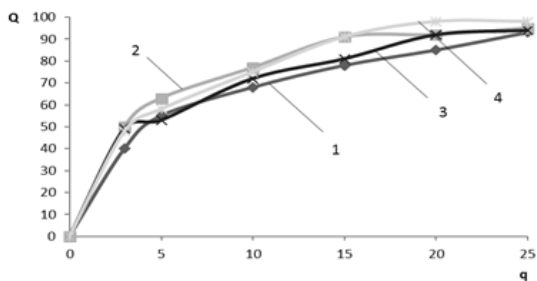
При оценке выделения каучука из латекса с использованием комбинированного коагулянта на основе четвертичной соли аммония и волокон (~5,0 % на каучук) под действием ультразвука, установлено, что применение такой коагулирующей системы позволяет вести процесс с меньшим расходом коагулирующих агентов.

Расход ДМДААХ снижается с 25-30 до 15-20 кг/т каучука, а полимерных четвертичных солей расход снижается с 3,0-4,0 до 1,5-2,3 кг/т каучука.

Кроме того, этот подход позволяет применять отходы, содержащие волокна, которые в настоящее время не в полной мере используются и вывозятся в отвал. Благодаря ультразвуку обеспечивалось равномерное распределение волокна в каучуковой матрице.



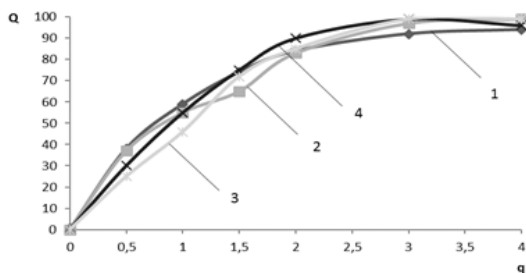
А.



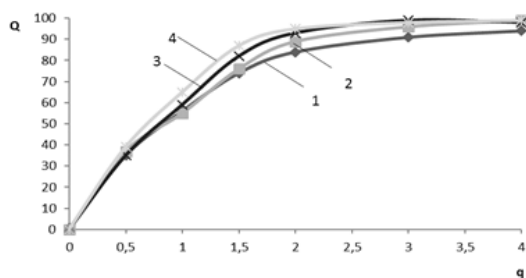
Б.



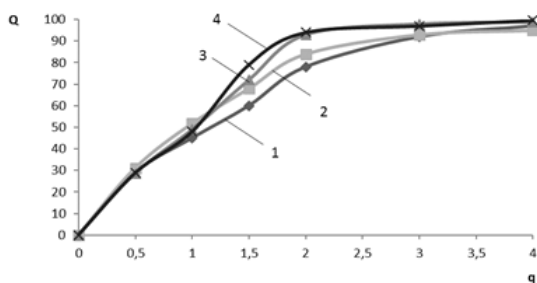
**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**



В.



Г.



Д.

Рис. 4.8. Влияние расхода коагулянта (q, кг/т каучука) и времени обработки ультразвуком на выход образующейся крошки каучука (Q, %). Концентрация дисперсной фазы – 20,3 %. Расход серной кислоты 12,0 кг/т каучука.

Температура коагуляции 20 °С. Продолжительность обработки латекса ультразвуком, мин: 1 – 0; 2 – 3; 3 – 10; 4 – 15. А – коагулянт ДМДААХ, применяемое волокно – капроновое; Б – коагулянт ДМДААХ, применяемое волокно – хлопковое; В – коагулянт ВПК-402, применяемое волокно – капроновое; Г – коагулянт ВПК-402, применяемое волокно – хлопковое; Д – коагулянт ВПК-10, применяемое волокно – капроновое

## **ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ КАУЧУКОВ, РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И ВУЛКАНИЗАТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

На основе имеющихся литературных данных каучуки, полученные эмульсионной полимеризацией, находят широкое применение в шинной, резинотехнической промышленности и композиционных составов различного назначения. Однако, в ряде случаев, по своим нормативными показателям, синтезированные каучуки не достигают требуемых значений. Это в первую очередь относится к композиционным составам специального назначения, приготовленным с использованием данных каучуков. Поэтому поиск путей, направленных на повышение показателей каучуков и изделий на их основе имеет важное и актуальное значение с научной и практической точки зрения. Отмеченные выше положительные эффекты в случае применения физических и акустических воздействий в технологии производства эмульсионных каучуков послужили основой для дальнейшей оценки по влиянию вышперечисленных воздействий на физико-механические показатели резиновых смесей и вулканизатов.

### **5.1 Оценка влияния магнитного поля на показатели получаемых композитов**

Магнитные поля являются наиболее доступным методом физического воздействия на показатели получаемых каучуков. Каучуки, выделенные из латекса с использованием магнитного поля, были в дальнейшем использованы для приготовления резиновых смесей и получения вулканизатов на их основе, которые были подвергнуты испытаниям по общепринятым методикам.

Проведенными исследованиями установлено, что вулканизаты, полученные на основе каучука, выделенного из латекса, обработанного магнитным полем, имели более высокие прочностные показатели, чем контрольный образец. По остальным показателям экспериментальные и контрольные образцы были идентичны (табл. 5.1-5.4).

Повышение физико-механических показателей, полученных вулканизатов может быть объяснено с использованием ряда опубликованных теорий.

Многие ученые работали над теорией упорядочения растворов и расплавов полимеров. Первая молекулярная теория нематического

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

упорядочения была предложена Онсагером в работе [146] для раствора цилиндрических длинных жестких стержней. Онсагер рассмотрел случай атермического раствора, когда между стержнями действуют лишь силы отталкивания за счет их взаимной непроницаемости и жидкокристаллическое упорядочение происходит по стерическим причинам.

Другой подход к решению задачи о жидкокристаллическом упорядочении в растворе жестких стержней был развит Флори [147]. Теория Флори основана на предположении, что размер полимера определяется уравниванием таких двух факторов, как энтропия упругости полимера и расталкивание мономеров, т.е. определяется минерализацией свободной энергии.

Таблица 5.1  
Физико-механические показатели каучуков, резиновых смесей и вулканизатов

Наименование показателей	Результаты испытаний			
	Контрольный образец		Опытный образец с магнитной обработкой	
	ДМДААХ		ДМДААХ	
<b>Каучук</b>				
Вязкость по Муни, усл. ед.	52		53	
<b>Резиновая смесь</b>				
Вязкость по Муни, усл. ед.	68,5		67,0	
Пластичность, усл. ед.	0,40		0,36	
<b>Вулканизат</b>				
Оптимум вулканизации, мин	25	35	25	35
Напряжение при 300 % удлинения, МПа	18,8	16,5	18,0	19,8
Условная прочность при разрыве, МПа	23,5	24,9	27,9	29,0
Относительное удлинение при разрыве, %	450	430	470	420
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	11	12	14	12
Эластичность по отскоку; при н.у./при 100 °С, %	46/54		40/50	
Твердость по Шору, усл. ед.	54		56	
Раздир, кН/м	52		53	

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Таблица 5.2

Физико-механические показатели резиновых смесей и вулканизатов на  
основе каучука СКС – 30 АРК

Наименование показателей	Результаты испытаний			
	Контрольный образец		Опытный образец с магнитной обработкой	
	ВПК-402		ВПК-402	
Каучук				
Вязкость по Муни, усл. ед.	54		55	
Резиновая смесь				
Вязкость по Муни, усл. ед.	68,0		66,5	
Пластичность, усл. ед.	0,39		0,37	
Вулканизат				
Оптимум вулканизации, мин	25	35	25	35
Напряжение при 300 % удлинения, МПа	18,1	18,5	17,0	20,8
Условная прочность при разрыве, МПа	25,5	24,9	26,9	27,7
Относительное удлинение при разрыве, %	460	440	470	420
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	12	10	14	10
Эластичность по отскоку; при н.у./при 100 °С, %	44/53		42/50	
Твердость по Шору, усл. ед.	55		56	
Раздир, кН/м	52		53	

Таблица 5.3

Физико-механические показатели резиновых смесей и вулканизатов на  
основе каучука СКС – 30 АРК

Наименование показателей	Результаты испытаний	
	Контрольный образец	Опытный образец с магнитной обработкой
	ВПК-10	ВПК-10
Каучук		
Вязкость по Муни, усл. ед.	54	53

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Резиновая смесь				
Вязкость по Муни, усл.ед.	68,0		67,0	
Пластичность, усл.ед.	0,39		0,36	
Вулканизат				
Оптimum вулканизации, мин	25	35	25	35
Напряжение при 300 % удлинения, МПа	17,8	18,5	18,0	20,8
Условная прочность при разрыве, МПа	22,0	24,5	26,9	28,7
Относительное удлинение при разрыве, %	460	440	470	420
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	12	12	11	10
Эластичность по отскоку; при н.у./при 100 °С, %	40/54		39/55	
Твердость по Шору, усл.ед.	52		57	
Раздир, кН/м	54		53	

Таблица 5.4  
Физико-механические показатели резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКС – 30 АРК

Наименование показателей	Результаты испытаний			
	Контрольный образец		Образец с магнитной обработкой и капроновым волокном	
	ДМДААХ		ДМДААХ	
<b>Каучук</b>				
Вязкость по Муни, усл. ед.	55		56	
<b>Резиновая смесь</b>				
Вязкость по Муни, усл.ед.	66,5		67,0	
Пластичность, усл.ед.	0,40		0,37	
<b>Вулканизат</b>				
Оптimum вулканизации, мин	25	35	25	35
Напряжение при 300 % удлинения, МПа	17,2	17,9	18,5	20,9
Условная прочность при разрыве, МПа	22,9	23,5	24,8	26,9
Относительное удлинение при разрыве, %	460	430	470	420

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Относительная остаточная деформация после разрыва, %	12	12	11	10
Эластичность по отскоку; при н.у./при 100 °С, %	40/54		39/56	
Твердость по Шору, усл.ед.	53		56	
Раздир, кН/м	54		53	

В литературных источниках рассмотрен и ряд других теорий упорядочения, из которых наиболее известными являются подходы ДиМарцио [148] и Цванцига [149]. Исследование поведения полимерных систем, способных к жидкокристаллическому упорядочению, во внешнем ориентирующем поле представляет, как фундаментальный, так и большой практический интерес, поскольку внешнее поле может служить для увеличения степени ориентационного порядка, что в ряде случаев ведет к существенному улучшению физико-механических свойств материалов, получаемых на основе данной полимерной системы. В работе [150] проведено рассмотрение (в рамках решеточной модели) проблемы упорядочения расплавов гибкоцепных полимеров при наложении на них внешнего поля. Основной вывод работы состоит в том, что достаточно сильное внешнее поле (растяжение) индуцирует в расплаве фазовый переход в сильно упорядоченное состояние с развернутыми цепями.

**5.2 Оценка влияния электрического поля на показатели каучуков, резиновых смесей и вулканизатов**

Действие электрического поля во много очень схоже с действием магнитного поля, что объясняется их близкой природой (табл. 5.5).

Таблица 5.5  
Физико-механические показатели резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК

Наименование показателей	Результаты испытаний	
	Контрольный образец	Опытный образец с электрической обработкой
	ВПК-402	ВПК-402
Каучук		
Взкость по Муни, усл. ед.	53	54
Резиновая смесь		

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Вязкость по Муни, усл.ед.	66,0	67,0		
Пластичность, усл.ед.	0,37	0,35		
<b>Вулканизат</b>				
Оптимум вулканизации, мин	25	35	25	35
Напряжение при 300 % удлинения, МПа	18,6	17,5	18,5	21,8
Условная прочность при разрыве, МПа	24,5	23,9	26,3	27,5
Относительное удлинение при разрыве, %	460	450	450	430
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	10	12	12	14
Эластичность по отскоку; при н.у./при 100 °С, %	44/53		42/50	
Твердость по Шору, усл.ед.	56		58	
Раздир, кН/м	52		54	

Проведенными исследованиями было установлено, что результаты испытаний вулканизатов, приготовленных на основе каучука, выделенного из латекса с применением электрического поля, во многом аналогичны экспериментальным данным, полученным для вулканизатов, изготовленных на основе каучука, выделенного с применением магнитного поля.

На основе проведенных исследований можно сделать вывод, что вулканизаты, полученные на основе экспериментальных образцов каучука СКС-30 АРК отличались от контрольного (без обработки) более высокими прочностными показателями.

По остальным показателям экспериментальные и контрольные образцы были идентичны.

### **5.3 Влияние ультразвукового воздействия на показатели каучуков, резиновых смесей и вулканизатов**

Как было отмечено в главе 1 ультразвук находит широкое применение в различных технологических процессах

Имеющиеся литературные данные показывают, что в процессе обработки латекса ультразвуком могут протекать две конкурирующие реакции – деструкция и структурирование, приводящие к изменению молекулярной массы, полидисперсности, разветвленности макромолекул получаемого каучука.

Это в свою очередь может отразиться на показателях каучуков, резиновых смесей и вулканизатов.

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Проведенные исследования показали, что ультразвуковая обработка латекса в процессе коагуляции не оказала доминирующего влияния на изменение показателей получаемого каучука, что могло бы привести к изменению его свойств (табл. 5.6).

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что:

1. Показатели резиновых смесей и вулканизатов, приготовленных на основе каучука СКС-30 АРК, выделенного из латекса с применением четвертичных солей аммония, физических и акустических воздействий соответствуют предъявляемым требованиям.

2. Вулканизаты, полученные на основе каучука, выделенного из латекса в присутствии магнитного и электрического поля, обладают более высокими прочностными показателями.

Таблица 5.6

Физико-механические показатели вулканизатов

Показатели	Требования на каучук СКС-30 АРК по ТУ 38.40355-99	Без УЗ	УЗ, коагулянт – ВПК-402			УЗ, коагулянт-ВПК-402 и капроновое волокно
Продолжительность обработки, мин.	–	–	5	10	15	15
Вязкость каучука по Муни	40 – 65	56,0	55,0	58,0	57,5	56,5
Условная прочность при растяжении,	не менее 21,5	24,5	26,9	27,5	27,3	23,2
Относительное удлинение при разрыве,%	не менее 380	560	520	530	530	520
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	–	14	10	11	12	11
Коэф. старения вулканизата (100 °С, 72ч)						
-по прочности,	–	0,53	0,59	0,63	0,62	0,55
-по относительному удлинению	–	0,35	0,40	0,45	0,42	0,46



## **ГЛАВА 6. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Продолжительное время в материаловедении бытовало мнение, что эффекты от воздействия физических полей на структуру полимерных композиционных материалов, к которым можно отнести и клеевые соединения, незначительны. Однако, в настоящее время экспериментально установлено, что магнитные (МП), электрические поля (ЭП) и ультразвук (УЗ) оказывают существенное влияние на распределение микрокомпонентов в полимерной матрице при обработке композитов в неотвержденном состоянии [151]. При этом при электромагнитном воздействии на полимерные материалы последние претерпевают существенные структурные изменения [152]. Так, ультразвуковое воздействие на формируемые полимерные покрытия приводит к значительному повышению их адгезионной прочности [153].

### **6.1 Физико-механические основы модифицирования полимеров в магнитном поле (МП)**

В настоящее время проведен большой объем исследований по вопросам влияния МП на механические [154, 155], электрические [156], теплофизические [157] и другие функциональные [158] свойства полимерных материалов на различных стадиях синтеза, переработки и использования их в производстве.

Воздействие постоянного МП на полимер в вязкотекучем состоянии или на полимер в процессе поликонденсации приводит к изменению физико-механических свойств материала. При этом под действием МП изменяется структура полимера, что вызвано наличием анизотропии диамагнитной восприимчивости макромолекул, их фрагментов и ассоциатов [159, 160]. Установлено также, что в процессе полимеризации полимера в жидкой фазе МП ориентирует диамагнитные образования в момент их роста [161]. Так, энергия активации роста в МП анизотропного образования, состоящего из макромолекул на основе групп  $-\text{CH}_2-$  свидетельствует о том, что при температуре  $T=400$  К и напряженности поля порядка  $H=8 \cdot 10^4$  А/м выращенные из расплава макромолекулы ориентируются вдоль внешнего МП.

Процесс ориентации макромолекул в однородном МП можно описать аналитически, если исходить из модели жестких, ассиметричных по форме и не вступающих во взаимодействие частиц [159]. Так, для

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

полиэтилена, у которого макромолекула представляет собой в постоянном МП гибкую цепь из жестких ассиметричных по форме сегментов, обладающих анизотропной диамагнитной восприимчивостью  $\Delta\chi$ , то отдельный сегмент приобретает механический момент.

$$k_1 = \frac{\Delta\chi}{2\mu_0} B^2 V \sin\varphi \quad (6.1)$$

где  $V$  – объем сегмента;  $B$  – индукция магнитного поля;  $\varphi$  – угол между вектором магнитной индукции и направлением с наибольшей магнитной восприимчивостью;  $\mu_0$  – магнитная проницаемость вакуума.

Здесь одновременно следует принимать во внимание и ориентацию более крупных структурных элементов в расплаве полиэтилена до температуры  $T=470\dots490$  К [162]. На такие элементы в МП действует механический момент, который зависит от геометрических параметров и аналитически выражается в виде:

$$k_2 = \frac{x^2(1-3Q)}{4\mu_0} B^2 V \sin\varphi \quad (6.2)$$

Здесь  $Q$  – размагничивающий фактор.

Анизотропия молярной восприимчивости сегмента макромолекулы полиэтилена может быть описана выражением:

$$\Delta\chi_{\text{см}} = \frac{b\chi_{\text{CH}_2}}{\mu_c} \quad (6.3)$$

где  $\mu_c$  – молярная масса сегмента макромолекулы;

$\chi_{\text{CH}_2} = 11,36 \cdot 10^{-6}$  [163];

$b$  – количество групп  $\text{CH}_2$ .

Тогда суммарная магнитная анизотропия сегментов при их полной ориентации равняется:

$$\Delta\chi = \frac{M}{\mu_c} \Delta\chi_{\text{см}} \quad (6.4)$$

Отсюда можно сделать вывод, что в МП будет осуществляться ориентация сегментов макромолекул полимера, который находится в вязкотекучем состоянии. Последняя обусловлена анизотропией магнитной восприимчивости и ориентацией структурных элементов (доменов), вызванной ассиметричностью их геометрических размеров. Эти два фактора дают возможность описать ориентацию макромолекул, в частности, полиэтилена в ПМ с помощью двух функций распределения их продольной оси по углам ориентации [161].

$$\rho_1 = \rho_0 \left[ 1 - \frac{\beta_1}{\sigma_1} (1 - e^{D_1 \sigma_1 t}) \cos \varphi \right]; \quad (6.5)$$

$$\rho_2 = \rho_0 \left[ 1 - \frac{\beta_2}{\sigma_2} (1 - e^{D_2 \sigma_2 t}) \cos \varphi \right] \quad (6.6)$$

Здесь  $D_1, D_2$  – соответственно коэффициенты вращательной диффузии сегмента и домена, связанные с коэффициентом вращательного трения  $f_0$  соотношением Эйнштейна-Дебая [163, 164] вида:

$$D_0 = \frac{kT}{f_0} \quad (6.7)$$

Если принять, что сегменты и домены представляют собой вытянутые эллипсоиды вращения, у которых соотношения полуосей  $\rho \gg 1$ , то по данным автора [165] выражение (6.7) принимает вид:

$$D_0 = \frac{3kT}{\pi \eta_0 L^3} (\ln 2\rho - 0,8), D_{1,2} = D_0 e^{\beta_{1,2}} \quad (6.8)$$

где  $L^3$  – объем структурного элемента;  $\eta_0$  – вязкость расплава полимера.

Входящие в формулы (6.5), (6.6) и (6.8) коэффициенты  $\beta_1, \beta_2$  характеризуют отношение интенсивностей магнитного и теплового воздействия и описываются выражениями:

$$\beta_1 = \frac{x^2(1-3Q)B^2V}{4\mu_0 kT} \quad (6.9)$$

$$\beta_2 = \frac{\Delta x^2 B^2 V}{2\mu_0 kT} \quad (6.10)$$

$$\sigma_{1,2} = 1 - \beta_{1,2} \frac{\cos^2 \varphi}{\cos \varphi} \quad (6.11)$$

В том случае, когда известна функция распределения  $\rho$  и с учетом, что для валентных колебаний групп  $\text{CH}_2$  угол между моментом перехода и осью сегмента  $\Theta=90^\circ$ , степень ориентации  $R$  находится согласно [165] по формуле:

$$R = \frac{1+S}{S} \quad (6.12)$$

Входящий в (6.12) параметр  $S$  описывается в виде:

$$S = \frac{F}{N - \frac{2}{3}F} \quad (6.13)$$

$$\text{где } N = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \rho d\varphi \text{ и} \quad (6.14)$$

$$F = \int_0^{\pi} \rho \sin^2 \varphi d\varphi \quad (6.15)$$

В случае малых времен воздействия  $t$  путем интегрирования получаем:

$$N = \rho_0 (\pi + at); \quad (6.16)$$

$$F = \rho_0 \left( 2 + \frac{1}{2} at \right); \quad (6.17)$$

$$a = D(\beta_1 + \beta_2). \quad (6.18)$$

В результате проведенных преобразований формула для степени ориентации принимает вид:

$$R = \frac{8.56 + 3at}{8 + 2at} \quad (6.19)$$

Подставляя (6.8) ... (6.10) в (6.18) и проведя преобразования, получим:

$$a = \frac{V^2}{2\mu_0} \left[ x(1 - 3Q)e^{\beta_1} + \frac{2N}{\mu_c} b x_{CH_2} e^{\beta_2} \right] \frac{\ln 2\rho - 0.8}{\eta_0} \quad (6.20)$$

Используя выражение (6.20), можно определить по формуле (6.19) зависимость степени ориентации  $R$  от напряженности поля  $N$  и времени его воздействия  $t$ . Особый интерес представляют данные физических экспериментов по магнитной обработке термореактопластов в процессе их отверждения [155], поскольку составляют полимерную матрицу большинства полимерных клеев. Использовались образцы из смолы ЭД-5 и полиэтиленполиамин (ПЭПА) в качестве отвердителя, которые помещались в МП напряженностью  $N=8000$  э при температуре  $80$  °С. Время воздействия МП составляло 20 мин. Обработанные образцы в отвержденном состоянии исследовались на микротвердость, которая имела значение порядка  $19,6$  кГс/мм<sup>2</sup> по сравнению с  $14$  кГс/мм<sup>2</sup> для необработанных образцов. Также возрастала разрывная прочность при обработке образцов в МП с  $2,3$  кГс/мм<sup>2</sup> до  $4,1$  кГс/мм<sup>2</sup>.

Специально проведенный рентгеноструктурный анализ магнитообработанных полимеров показал, что под воздействием МП происходит процесс ориентации макромолекул, при этом создается возбужденное состояние, интенсифицирующее процесс полимеризации. В процессе взаимной ориентации между макромолекулами наблюдается создание в предельном случае упорядоченных структур с дальним порядком. Повышение напряженности МП приводит к более высокой упорядоченности структуры полимера.

## **6.2 Влияние электрического поля на структуру и физико-механические свойства полимерных материалов**

Широкое применение полимерных материалов, в том числе и полимерных клеев, в различных областях техники требует расширения их номенклатуры [160]. Удовлетворить эти требования можно расширением способов модифицирования, в частности, обработкой полимерных материалов в электрическом поле (ЭП).

Работами японских ученых установлено, что на образцах из расплавленной пальмовой смолы с канифолью и пчелиным воском после отверждения в постоянном ЭП образуются разноименные электрические заряды, противоположные по знаку к заряду, прилегающего электрода. Со временем заряд на поверхности образца уменьшается, но знак его не изменяется. Было высказано предположение о механизме возникновения диэлектриков с постоянной поляризацией, которые в дальнейшем получили названием электретов. Была высказана гипотеза о том, что существенную роль в электретном эффекте играет «микросмещение» ионов в ЭП. Подобный эффект имеет место при смешениях в пределах аморфных участков в частично кристаллических полимерах. Следует особо отметить, что в процессе получения электретов при воздействии электрическим полем наблюдается изменение структуры полимерного компонента электретов, приводящее к изменению физико-механических свойств.

Есть основание считать, что модифицирование структуры и свойств полимеров в ЭП обусловлено в первую очередь электрической проводимостью и полимеризацией полимеров [161]. Известно, что электрическая проводимость диэлектриков, к которым относятся полимеры, вызвана движением электрических зарядов под действием поля. При этом прохождение тока через полимер характеризуется совокупностью взаимосвязанных уравнений, а именно уравнением полного тока.

$$\vec{J} = \vec{J}_{np} + \vec{J}_{см} = \gamma \vec{E} + \epsilon \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (6.21)$$

Уравнениям непрерывности заряда, определяющим изменение объемного заряда  $\sigma$  во времени за счет тока проводимости:

$$d_{iv} \vec{J}_{np} + \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0 \quad (6.22)$$

и уравнением связи:

$$\vec{J}_{np} = \gamma \vec{E}, \quad \vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E}, \quad \vec{B} = \mu \mu_0 \vec{H} \quad (6.23)$$

позволяющими при заданных граничных и начальных условиях распределения зарядов и токов определить в любой точке среды в момент времени  $t$  напряженность электрического  $\vec{E}$  и магнитного  $\vec{H}$  полей векторы плотности тока проводимости  $\vec{J}_{пр}$ , векторы электрической  $\vec{D}$  и магнитной  $\vec{B}$  индукции.

Для полимеров характерны в некоторой степени все виды электрической поляризации. Наибольший вклад в значения диэлектрической проницаемости полимеров вносит диэлектрическая и дипольная поляризация.

Поскольку на сегодняшний день не созданы достаточно строгие теории электрической поляризации полимеров, поэтому в определенном приближении применяются теории, полученные для полярных жидкостей и кристаллов [166].

Известно, что поляризация диэлектрика, содержащего диполи, ионы или электроны осуществляется по экспоненциальному закону вида:

$$P(t) = P_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (6.24)$$

Здесь  $P_0$  – стационарное значение поляризации;  $t$  – время протекания процесса;  $\tau$  – время релаксации.

В процесс снятия внешнего ЭП с диэлектрика поляризованность снижается согласно закону:

$$P(t) = P_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (6.25)$$

Время релаксации  $\tau$  равняется временному диапазону, в течении которого поляризованность уменьшается примерно в 3 раза, т.е.:

$$P(t) = \frac{P_0}{e} \approx P_0(t) \approx \frac{P_0}{3}$$

Установлено [167, 168], что полярные полимеры характеризуются по меньшей мере двумя областями максимумов диэлектрических потерь. Это связано с тем, что в полимерах необходимо учитывать две структурные единицы, участвующие в тепловом движении, а именно: цепную молекулу и звено [169]. Здесь возможны два варианта. Низкотемпературная электрическая релаксация связана с движением групп малого размера и характеризуется энергией активации порядка 42...84  $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ .

Высокотемпературная область релаксации отражает существование специфической формы подвижности структурных единиц, которая присуща высокомолекулярным веществам. Энергия

активации для этого процесса располагается в пределах 126...  
420  $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$  [170].

В процессе электрической поляризации полимеры переходят в электретное состояние. Основные положения электретного эффекта изложены в работах [171, 172]. Современное состояние феноменологической теории электретов приводится в работах [173-175]. Согласно установившимся представлениям эффективная поверхностная плотность заряда  $\sigma_{\text{эфф}}$  состоит из двух компонентов – свободного заряда  $\sigma_p$  и остаточной поляризации  $P$ , т.е.:

$$\sigma_{\text{эфф}}(t) = \sigma_p(t) - P(t) \quad (1.26)$$

Принято считать [172], что процессы разрушения остаточной поляризации и уменьшения свободного заряда протекают по экспоненциальному закону с временем релаксации  $\tau_n$  и  $\tau_m$  соответственно:

$$P(t) = P_0(t) \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right); \quad (1.27)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0(t) \exp\left(-\frac{t}{\tau_m}\right); \quad (1.28)$$

где  $\tau_m = \epsilon\epsilon_0\rho$  – максимальное время релаксации;  $P_0$  и  $\sigma_p(0)$  – начальное время релаксации;  $\rho$  – удельное объемное электрическое сопротивление.

Основное уравнение для скорости изменения заряда запишется:

$$\frac{d\sigma_{\text{эфф}}(t)}{dt} + \frac{\sigma_{\text{эфф}}(t)}{\epsilon\epsilon_0\rho} + \frac{dP(t)}{dt} = 0 \quad (1.29)$$

Решением данного уравнения является сумма экспонент:

$$\sigma_{\text{эфф}}(t) = \sum \sigma_i(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (1.30)$$

где принимается  $i=3$ , при этом каждое из слагаемых характеризует определенный вид заряда или поляризации [174]. Начальные исследования по получению электретов путем обработки полимеров ЭП показали их низкую стабильность. В последующем путем подвода напряжения электрического тока к двухслойному конденсатору, состоящему из полимерной пленки толщиной 2...25 мкм и диэлектрической прокладки, получены электреты со стабильными свойствами [176]. Отмечается, что с увеличением времени  $\sigma_{\text{эфф}}$  растет также, как и с увеличением  $E_n$ . Вместе с тем этот рост имеет тенденцию к насыщению и при  $t_n=16$  или 32 мин. результаты получаются практически одинаковыми.

Подводя итоги проведенных исследований по воздействию ЭП на полимеры, можно констатировать, что в этом случае протекает процесс ориентации сегментов и полярных групп макромолекул, сопровождаемый упорядочением структуры и плотности системы [177, 178], повышением прочности сцепления полимера с подложкой [175, 179, 180], ростом ударной вязкости, твердости поверхностного слоя электрообработанного полимера [181, 182], улучшением деформационных характеристик полимера [183-185].

### **6.3 Модификация полимерных материалов воздействием ультразвука (УЗ)**

За последние несколько десятилетий сложилось отдельное научное направление с выходом на практическое применение, в основу которого положен эффект упрочнения материалов и особенно полимеров при воздействии на них ультразвуковыми колебаниями. Особенно заметный эффект по повышению физико-механических свойств получен для полимерных покрытий [185]. Заготовки изделий из полимерных материалов в виде блочных полимеров, полимерных покрытий в целях изменения их структуры, прочности, микротвердости и других свойств подвергаются воздействию УЗ. При ультразвуковой обработке полимеров происходит значительная перестройка дислокационной структуры, которая сопровождается уменьшением свободной энергии системы, при этом ускоряется процесс самодиффузии, приводящий к упорядочению полимера. Ультразвуковая обработка помимо отмеченного выше при определенной частоте, амплитуде и времени воздействия приводит к частичной деструкции макромолекул и дроблению кристаллов. Все это сопровождается перестройкой надмолекулярных структур полимера в направлении их ориентации по направлению распространения УЗ, что ведет к вырождению остаточных внутренних напряжений. Можно полагать, что повышение адгезионной прочности полимерного покрытия и его микротвердости после ультразвуковой обработки достигается за счет увеличения подвижности сегментов макромолекул, интенсивности электростатических сил в межфазной границе и ускорения процессов диффузии. Определенный вклад вносит также уплотнение молекул полимера, вызываемого значительными локальными давлениями и разряжениями от ультразвуковых колебаний. Специальными исследованиями также установлено позитивное влияние ультразвуковой обработки на долговечность



деталей из полимеров, работающих как при статической, так и при динамической нагрузке.

Исследования по влиянию ультразвуковых колебаний на свойства холоднотвердеющих пластмасс показало, что воздействие УЗ значительно изменяет эксплуатационные характеристики полимеров. Установлена эффективность применения УЗ при изготовлении металлопластмассовых конструкций подшипниковых узлов и технологической оснастки. Ультразвуковая обработка дает положительные результаты в структурных изменениях волокон из полиэтилентерефалата [186]. При этом установлено, что на физико-механические свойства волокон оказывает существенное влияние длительность и интенсивность воздействия УЗ. Как отмечалось ранее, ультразвуковая обработка полимерных покрытий существенно повышает их адгезионную прочность. При этом положительный результат достигается воздействием УЗ как на стадии нанесения полимера, так и на готовые покрытия. Особенно заметно при этом снижаются внутренние напряжения в полимерных покрытиях [187]. Из анализа исследований по вопросам воздействия УЗ на полимерные материалы видно, что до настоящего времени отсутствуют данные по исследованиям влияния УЗ на полимерные клеи и соединения на их основе. В тоже время явная аналогия в технологиях склеивания и получения полимерных покрытий дает основание полагать о возможности модифицирования клеев УЗ в направлении улучшения эксплуатационных характеристик клеевых соединений.

## ГЛАВА 7. КЛЕЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КЛЕЕВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЕМ МП

### 7.1 Экспериментальная установка для обработки клеев в постоянном и импульсном магнитном поле. Методика эксперимента

Для изучения влияния постоянного МП на клеящие способности полимерных клеев создана установка для намагничивания [188], позволяющая производить обработку непосредственно клея или образцов с неотвержденной клеевой прослойкой, применяемых в дальнейшем для испытаний клеевых соединений на прочность. На рис. 7.1. представлен общий вид установки.



Рис. 7.1. Общий вид экспериментальной установки для обработки образцов в постоянном магнитном поле

Принципиальная схема установки для воздействия на образец постоянным магнитным полем представлена в главе 2.

Для получения информации о напряженности МП в области рабочей ячейки проведена операция по тарировке установки, реализуется путем использования графика зависимости напряженности МП  $H$  от силы тока  $I$  при различном расстоянии между полюсами электромагнита  $l$ , приведенного на рис. 7.2.

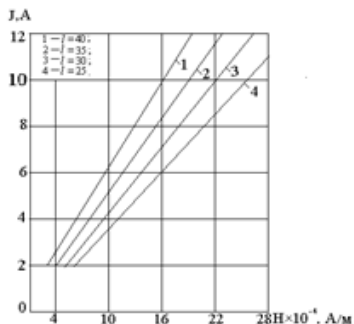


Рис. 7.2. Зависимость напряженности МП от силы тока при различном расстоянии между полюсами электромагнита  $l$  (мм)

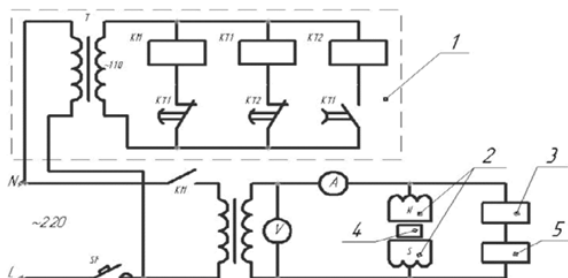


Рис. 7.3. Устройство для намагничивания в режиме импульсного магнитного поля

Электромагнит исследовали также на однородность МП в межполюсном пространстве в горизонтальной и вертикальной плоскостях. Имеющие место отклонения лежат в пределах допустимого, не превышая 0,01 ... 0,02 %.

Для создания импульсного магнитного поля в монтажную схему установки задействован блок управления длительностью и скважностью импульсов (рис. 7.3.). Устройство для намагничивания в режиме импульсного магнитного поля служит блок управления длительностью и скважностью импульсов магнитного поля 1, состоящего из параллельно соединенных реле времени КТ 1, КТ 2 и пускателя КМ. К блоку управления длительностью и скважностью подключена электрическая цепь электромагнита 2, амперметра, нагревательного элемента 3 с рабочей ячейкой 4, мультиметра 5 и параллельно подключенного вольтметра.

Операция по подготовке образцов к испытаниям проводилась в следующей последовательности. Обработанный в МП клей соединялся с отвердителем и наносился на склеиваемые поверхности образцов для испытаний клеевых соединений на прочность. После этого образцы при заданном давлении и температуре выдерживались заданное время в термошкафу. Аналогичным образом осуществлялась подготовка образцов с магнитообработанной клеевой прослойкой.

Приготовленные таким образом образцы испытывались на предел прочности при скалывании вдоль волокон для пар из древесины. Испытаниям подвергались партии из 10 образцов, которые отбирались случайным образом из партии 20 образцов. Испытания проводились на испытательной разрывной машине ИР-50-3 ивановского завода «Точприбор» со скоростью нагружения 10 мм/мин с погрешностью измерения нагрузки до 1 %.

## **7.2 Влияние МП на прочность клеевых соединений**

Для нахождения условий, правил проведения и техники эксперимента, при которых можно получить максимальную по объему и достоверную информацию осуществлялось планирование экспериментов. При этом исследовалась возможность получения результатов при одновременном учете влияния таких переменных факторов, напряженность МП, время обработки, давление, температура на выходной параметр в виде прочности клеевого соединения.

Для реализации экспериментов применялись планы второго порядка [189, 190], которые позволяют аппроксимировать зависимости компонентами второй степени.

$$H = B_0 + \sum_{i=1}^m B_i x_i + \sum_{j=1}^m B_j x_j^2 + \sum_{i=1}^m B_{ij} x_i + x_j, \quad (7.1)$$

Где  $Y$  – выходной параметр (предел прочности);

$B_0, B_i, B_{ij}$  – коэффициенты регрессии;

$x_i, x_j$  – независимые переменные.

Поскольку в отличие от линейных параметров планы второго порядка не удовлетворяют одновременно нескольким критериям оптимальности, то для каждого из приведенных выше случаев исследований выбран определенный план, а именно:

- 1) План Коно для связи  $Y$  с двумя переменными;
- 2) План Бокса для связи  $Y$  с тремя переменными;
- 3) План Бокса для связи  $Y$  с четырьмя переменными

Эти планы близки к D-оптимальным, у которых оказывается минимальная обобщенная дисперсия оценок коэффициентов уравнения регрессии. Количество опытов определяется из выражения: для планов Коно

$$N = 1 + \sum_{n=0} C_m^n 2^{m-h};$$

планов Бокса  $N = 2 + 2m$ ,

где  $m$  – число переменных.

Уровни варьирования нижний  $x_i^{(-)}$  и верхний  $x_i^{(+)}$

устанавливались по максимальным и минимальным значениям наблюдаемых переменных факторов.

Основной уровень  $x_i^{(0)}$ , шаг варьирования  $\lambda_i^{(+)}$  и кодирование переменных величин осуществлялись соответственно из системы выражений:

$$\begin{cases} x_i^{(0)} = x_i^{(+)} + x_i^{(-)}; \\ \lambda_i^{(0)} = \frac{x_i^{(+)} + x_i^{(-)}}{2}; \\ x_{in} = \frac{x_i + x_i^{(0)}}{\lambda_i}. \end{cases} \quad (7.2)$$

Такое преобразование соответствует переносу координат факторного пространства в центр эксперимента  $x_i^{(0)}$  и введению новых единиц измерения  $\lambda_i$ .

$$\begin{cases} x_i^{(+)} = 1; \\ x_i^{(-)} = -1; \\ x_i^{(0)} = 0, \end{cases} \quad (7.3)$$

Тогда уравнение (2.1.) принимает вид

$$\hat{Y} = B_0 + \sum_{i=1}^m B_i x_i + \sum_{ij=1}^m B_{ij} x_i^2 + \sum_{i=1; j=1}^m B_{ij} x_i x_j \quad (7.4)$$

где  $x_i, x_j$  – переменные в натуральных единицах.

В дальнейшем использовались результаты экспериментов, спланированных по основам приведенной методики.

Между полюсами электромагнита в рабочую ячейку помещали емкость с полимерным компонентом клея или образец с неотвержденной клеевой прослойкой и подвергали воздействию МП

продолжительностью до 30 минут, изменяя при этом величину напряженности МП в пределах  $(3 \dots 24) \cdot 10^4$  А/м.

Исследуемый процесс склеивания в МП является сложным и многофакторным. В процессе эксперимента есть возможность изменять шесть основных факторов процесса [191], а именно: напряженность МП  $H$ ; время обработки МП  $T$ ; давление на образцы при склеивании  $Z$ ; температура склеиваемой пары в течение времени склеивания  $T$ ; марка клея  $K$  для склеивания металлов К-153 (эпоксидный, ТУ 6-05-1584-86); ВК-9 (эпоксиполиамидный, ТУ 1-595-14-842-2004); Эпоксидная смола ЭД 6 + отвердитель ПЭПА; для склеивания древесины – ПВАД (поливинилацетатный, ГОСТ 18992-80); КФЖ (карбамидоформальдегидный повышенной жизнеспособности, ГОСТ 14231-88); КФ-МТ-15 (карбамидоформальдегидный малотоксичный); Supraterm 436 (полиуретановый клей). Тип субстрата  $D$ : для металлов – сплав Д16Т, Сталь 45, 2Х13, 1Х18Н9Т; для древесины – дуб, береза.

Каждый из факторов оказывает определенное влияние на протекание процесса склеивания, поэтому не могут быть выделены какие-либо два-три главных фактора и необходимо исследовать зависимость от всех шести факторов. Предлагаемая методика эксперимента обеспечивает простоту и точность каждого из факторов на необходимом значении.

В ходе экспериментальных исследований следует определить оптимальные области в факторном пространстве, в которых пределы прочности клеевого соединения  $\tau$  будут минимальными. Таким образом, необходимо решить следующую задачу оптимизации:

$$\tau(H, t, P, T, K, D) \rightarrow \max.$$

Планирование эксперимента должно облегчить задачу поиска оптимальных параметров процесса. К настоящему времени разработан ряд методик планирования эксперимента для исследований простейших двух- и трехфакторных зависимостей с построением линейного или квадратичного уравнения регрессии. В качестве примера можно привести часто используемые рототабельные планы первого и второго порядка. Однако в данном случае из невозможно применить непосредственно из-за большого числа факторов, из-за того, что часть факторов непрерывно изменяется ( $H, t, P, T$ ), а часть дискретно изменяется ( $K, D$ ).

Зависимость  $\tau(H, t, P, T, K, D)$  не может быть описана аналитически полиномом первого или второго порядка, так как в основе процесса лежат протекающие во времени физико-химические процессы. Характер последних процессов таков, что для их аналитического описания могут

быть использованы, как принято в физической химии, экспоненциальные, сигмоидальные или гауссовы функции.

Общепринятой стратегией планирования эксперимента в подобных сложных случаях является последовательное изучение влияния отдельных факторов, или пар важных факторов с формулировкой рекомендаций к выбору значений для каждого из факторов. При этом необходимо выбрать одну (или несколько) базовых точек факторного пространства и затем изменять по очереди каждый фактор при фиксированных (базовых) значениях остальных факторов.

Априори можно предполагать, что зависимость  $\tau(t)$  в первом приближении подчиняется либо экспоненциалу, либо мультиэкспоненциалу, либо сигмоидальному закону, которые обычно используют при описании химических реакций. Для установления типа такой зависимости и определения параметров аппроксимирующего выражения необходимо пять экспериментальных точек с различными значениями времени  $t$ . Во всех экспериментах данной серии варьировали время обработки на равноотстоящих уровнях 0, 4, 8, 12, 16, 20 минут. Эксперименты при каждом значении  $t$  проводились с трехкратной повторяемостью для устранения случайной ошибки.

Параметры  $H$  и  $t$  вместе характеризуют так называемое «действие» МП на обрабатываемую систему (в понятие «действие» включается интенсивность действия  $H$  и продолжительность действия  $t$ ). Поэтому большую практическую ценность представляют зависимости  $\tau$  одновременно от двух данных параметров. Имеются основания найти аналитическое выражение для зависимости  $\tau(H, t)$  в виде полинома второго порядка. Для экспериментального отыскания зависимости можно воспользоваться рототабельным планом центрального композиционного планирования второго порядка. При этом кодирование и пересчет факторов  $H, t$ , в  $x_1, x_2$  производится в соответствии с (7.2.). С учетом того, что диапазон изменения  $H$  составляет от 0 до  $24 \cdot 10^4$  А/м, а диапазон  $t$  – от 0 до 20 мин., получаем центральную точку (12, 10), уровни варьирования, представленные в таблице 7.1., и матрицу планирования эксперимента, представленную таблицей 7.2. Данный план экспериментов позволяет провести минимальное количество экспериментов для построения регрессионной функции второго порядка.

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Таблица 7.1

Уровни варьирования и кодирование для клея ПВАД

Фактор	Обозначение		Уровни варьирования				
	Исходн.	Кодир.	-1,682	-1	0	1	1,682
Напряженность, А/м	Н	$x_1$	0	5	12	17	24
Время обработки, мин	t	$x_2$	0	4	10	16	20

Таблица 7.2

Матрица планирования эксперимента для клея ПВАД

Номер опыта	$x_1$	$x_2$	$T(x_1, x_2)$
1	0	0	9,8
2	-1	-1	8,7
3	-1	+1	9,3
4	+1	-1	9,2
5	+1	+1	10,7
6	-1,682	0	8,7
7	+1,682	0	9,9
8	0	-1,682	8,4
9	0	+1,682	10,2

Учитывая тот факт, что для большинства твердых материалов их микротвердость напрямую связана с прочностью вначале рассматривалось влияние МП на микротвердость отвержденного клея. Замеры микротвердости осуществлялись на приборе ПМТ-3. В качестве вдавливаемого индентора применялась алмазная пирамида с квадратным основанием и углом при вершине между противоположащими гранями в  $136^\circ$ .

При испытании замерялась длина диагонали отпечатка и подсчитывалось число микротвердости как частное от деления приложенной нагрузки на поверхность полученного отпечатка.

Исследованиям подвергались клеи марок К-153, ВК-9 и КФЖ. Измерение микротвердости производилось на образцах в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 3 мм, подвергнутых в неотвержденном состоянии в специальных емкостях воздействию МП при различных значениях напряженности поля. полученные в процессе испытаний данные приведены на рис. 7.5-7,6.



**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

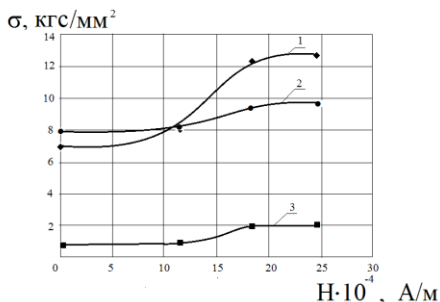


Рис. 7.4. Зависимость микротвердости образцов на основе магнитообработанных клеев от напряженности МП:  
1 – клей К-153; 2 – ВК-9; 3 – КФЖ

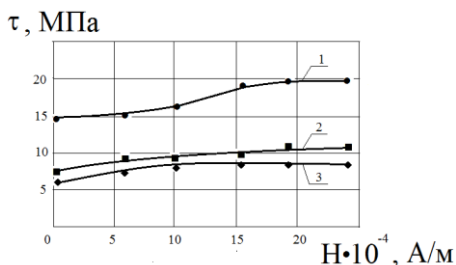


Рис. 7.5. Зависимость предела прочности клеевого соединения при сдвиге на основе клеев: 1 – ВК-9; 2 – К-153; 3 – ЭДП+ПЭПА от напряженности МП

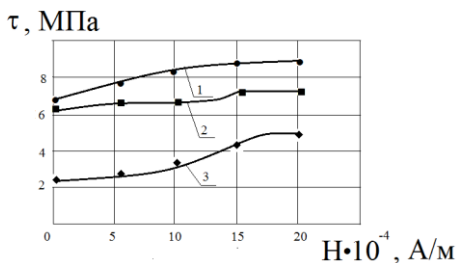


Рис. 7.6. Зависимость предела прочности при скалывании вдоль волокон клеевого соединения образцов из дуба на основе магнитообработанных клеев: 1 – КФЖ; 2 – ПВА; 3 – Supraterm 436 от напряженности МП

Для каждого опыта использовались по пять образцов. При измерениях прочности для образцов на клеях КФЖ, ПВА, и Supraterm 436 доверительные интервалы составляли 0,113 и для клеев К-153, ВК-9 и ЭДб+ПЭПА – 0,121 [192, 193]. Из анализа приведенных на рис. 7.5.

и 7.6. данных можно сделать однозначный вывод, что для всех испытуемых клеев и субстратов воздействие МП сопровождается повышением прочности клеевых соединений. При этом прочность повышается с ростом напряженности МП, причем зависимость  $\tau=f(H)$  вырождается при напряженности поля выше  $20 \cdot 10^4$  А/м.

Анализ исследований, посвященных процессам воздействия физических полей на полимеры, свидетельствует о позитивном влиянии на механические свойства полимеров перехода от постоянного МП к импульсному. Так, в работе [185], посвященной вопросам создания полимерных покрытий повышенной прочности, установлен заметный рост адгезионной прочности полимерных покрытий при воздействии импульсным магнитным полем на расплав полимера. Отмеченный эффект объясняется еще более высокой упорядоченностью структурных элементов полимера при импульсном воздействии магнитным полем по сравнению с воздействием постоянным МП. Есть основание предполагать, что отмеченный эффект справедлив для клеевых соединений.

Для апробации выдвинутого предположения проводились экспериментальные исследования на описанной выше установке, позволяющей создавать МП напряженностью до  $24 \cdot 10^4$  А/м с периодом импульсов  $T=1-10$  сек. В процессе проведения экспериментов поддерживалась температура  $60$  °С в течении 20-30 мин. Обработке подвергался карбомидоформальдегидный клей повышенной жизнеспособности КФЖ. Обработанный клей наносился на склеиваемые поверхности образцов из древесины дуба с расходом  $180-250$  г/м<sup>2</sup>. Подготовленные образцы выдерживались при комнатной температуре в течении суток. Испытания на предел прочности клеевого соединения при скалывании вдоль волокон осуществлялись на той же испытательной машине марки ИР-50-3. Одновременно испытывались также контрольные образцы на основе исходного клея. Полученные в процессе испытаний результаты представлены в таблице 7.3.

Как видно из таблицы, обработка клея в импульсном МП дает более высокие показатели по прочности клеевых соединений по сравнению с клеем, подвергнутым обработке в постоянном МП.

Рассмотренный выше способ повышения прочности клеевых соединений путем воздействия МП непосредственно на клей имеет в основе своей развитие когезионной составляющей прочности. Есть основания полагать, что если помимо когезионной прочности задействовать и адгезионную составляющую, то, как об этом свидетельствуют данные по исследованию влияния МП на адгезию

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

полимерных покрытий, суммарная прочность должна быть выше когезионной прочности.

Таблица 7.3

Результаты испытаний на прочность образцов на основе клеев,  
обработанных в постоянном магнитном и импульсном  
магнитном поле.

Напряженность магнитного поля $H \cdot 10^4$ , А/М	Число колебаний в сек.	Предел прочности $\tau$ для импульсного магнитного поля, МПа	Предел прочности $\tau$ для постоянного магнитного поля, МПа
0	0	6,5	6,5
2,5	1	8,1	7,9
2,5	3	8,3	7,9
2,5	6	8,4	7,9
2,5	10	8,5	7,9
12	1	10,3	10,2
12	3	10,8	10,2
12	6	10,9	10,2
12	10	11,0	10,2
17	1	11,1	10,7
17	3	11,3	10,9
17	6	11,4	10,9
17	10	11,4	11,0
24	1	11,6	11,0
24	3	11,7	11,2
24	6	11,9	11,2
24	10	11,9	11,3

Для подтверждения выдвинутого положения на установке по намагничиванию проводились эксперименты по обработке образцов с неотвержденными клеевыми прослойками между поверхностями субстратов из дуба. Из сравнения данных рис. 7.7 и 7.8 можно видеть, что во втором случае прочность клеевого соединения выше. Это можно объяснить тем, что в процессе обработки в МП непосредственно клеевых прослоек растут молекулярные, электрические, диффузионные и другие связи адгезии. МП ограничивает свободное движение макромолекул полимера и ориентирует их вдоль магнитных силовых линий, оно также повышает ионизацию и придает ориентацию макромолекул, имеющих дипольные моменты и реакционно способные функциональные

группы, необходимое положение для достижения максимального взаимодействия на границе адгезива и субстрата. И наконец, что также важно магнитная обработка клеевой прослойки улучшает смачивание поверхности подложки [191].

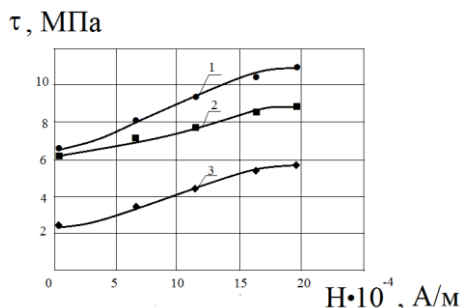


Рис. 7.7. Зависимость предела прочности при скалывании вдоль волокон клеевого соединения образцов из древесины дуба для различных клеев при обработке клеевой прослойки: 1 – клей КФЖ; 2 – ПВА; 3 – Supraterm 436

Из предлагаемых двух способов повышения прочности клеевых соединений более перспективным представляется способ, в основу которого заложена обработка МП непосредственно клея или его полимерного компонента. Этот способ может найти применение как на предприятиях-изготовителях клеев, так и на производствах. Где осуществляются операции по склеиванию деталей, узлов и цельных конструкций.

Второй способ может найти применение при склеивании ответственных штучных изделий небольших размеров. При применении первого способа встает вопрос о жизнеспособности магнитообработанного клея. Жизнеспособность клея апробировалась путем проведения специальных испытаний на клею марки КФЖ, который подвергался магнитному воздействию полем напряженностью  $H=24 \cdot 10^4$  А/м. Как видно на рис. 7.8, прочность клеевых соединений на этом клею по истечении длительного времени с момента обработки в МП (20 суток) практически почти не изменялась.

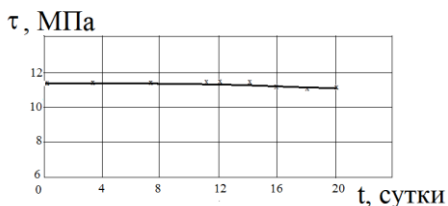


Рис. 7.8. Зависимость предела прочности клевого соединения на скалывание образцов из дуба на основе магнитообработанного клея КФЖ от времени выдержки

### 7.3 Влияние времени обработки клеев в МП и температуры на прочность клеевых соединений

Для выявления влияния на процесс получения клеевых соединений повышенной прочности побочных факторов проводились специальные исследования. Для установления влияния времени воздействия на клей МП испытывались клеи ЭДП+ПЭПА, К-153 и ВК-9, которыми склеивались металлические пластины и клеи КФЖ, ПВА и Supraterm 436, используемые для склеивания образцов из дуба. Обработку клеев проводили при напряженности МП порядка  $24 \cdot 10^4$  А/м, времени воздействия МП 4; 8; 12; 16 и 20 минут. Температура клея в процессе обработки составляла 30 °С. Обработанный клей наносился на поверхности образцов, применяемых для испытаний прочности клевого соединения. Отверждение прослойки осуществляли в термощкафу при температуре 60 °С в течение двух часов. После выдержки образцов при температуре 20 °С в течение суток они испытывались на машине ИР-50-3. Результаты испытаний представлены на графиках рис. 7.9 и 7.10 [194-198].

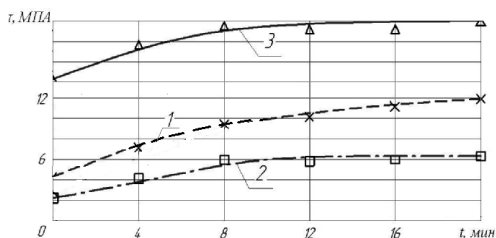


Рис. 7.9. Зависимость предела прочности клевого соединения на сдвиг от времени обработки в МП напряженностью  $H=24 \cdot 10^4$  А/м клеев марок: 1 – ЭДП+ПЭПА; 2 – К-153; 3 – ВК-9

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

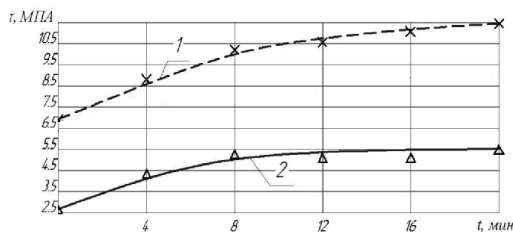


Рис. 7.10. Зависимость предела прочности клевого соединения на сдвиг от времени воздействия постоянным МП напряженностью  $H=24 \cdot 10^4$  А/м для клеев: 1 – КФЖ; 2 – Supraterm 436

Как видно из рис. 7.10, для МП достаточно высокой напряженности ( $24 \cdot 10^4$  А/м) прочность клевого соединения для всех разновидностей клеев начинает стабилизироваться с 16 минут после начала обработки клея в МП. Снижение напряженности поля увеличивает время наступления стабилизации прочности, как это видно из рис. 7.11.

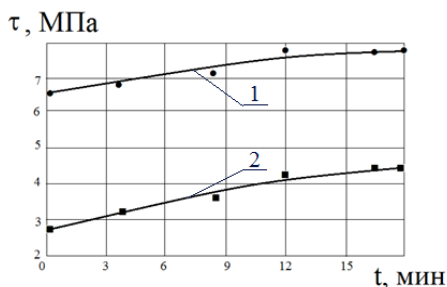


Рис. 7.11. Зависимость предела прочности при скалывании клевого соединения для клеев ПВА (1) и Supraterm 436 (2) от времени выдержки в магнитном поле напряженностью  $H=24 \cdot 10^4$  А/м

Как видно из рис. 7.10 и 7.11 для магнитного поля достаточно высоко напряженности  $H=24 \cdot 10^4$  А/м прочность клевого соединения для всех трех разновидностей клеев начинает стабилизироваться с 16 минут после начала обработки клея в МП. Снижение напряженности поля увеличивает время наступления стабилизации прочности (рис. 7.11). Объяснить отмеченный эффект ускорения процесса формирования прочных структур клеевой прослойки для МП более высокой напряженности можно ростом энергии активации процесса отверждения.

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В ходе выполнения экспериментальной программы отмечен эффект ускорения процесса полимеризации клеевой прослойки для магнитообработанных клеев по сравнению с обычными клеями. Отдельными учеными, занимающимися изучением процесса воздействия постоянного магнитного поля на полимеры [208, 209], также отмечалось ускорение процесса полимеризации. В работах [210, 211] считается, что при росте напряженности поля энергия активизации процесса отверждения увеличивается.

В данной работе проведены исследования зависимости времени полимеризации смолы КФЖ от напряженности постоянного магнитного поля. В качестве отвердителя применялся 10 % раствор хлорида аммония в соотношении 10 % от массовой доли. Приготовленный клей помещался в кипящую воду и подвергался интенсивному перемешиванию. С помощью секундомера устанавливалось время полимеризации (табл. 7.3).

Таблица 7.3

Время полимеризации клея КФЖ	
Напряженность магнитного поля $H \cdot 10^4, \text{ А/м}$	Время полимеризации $t, \text{ с}$
0	70,3
4	69,8
8	67,5
12	65,3
16	63,3
20	60,4
24	60,5

Из табл. 7.3 видно, что повышение напряженности магнитного поля ускоряет процесс полимеризации. Максимальная скорость полимеризации клея имеет место при напряженности поля  $H=20 \cdot 10^4 \text{ А/м}$ . При такой напряженности поля процесс полимеризации ускоряется почти на 10 сек по сравнению с временем полимеризации необработанного клея.

Отмеченный эффект ускорения процесса желатинизации магнитообработанного клея открывает перспективы в технологии склеивания, в частности, древесины, повышая производительность труда на стадии изготовления изделий из клееной древесины.

Аппроксимируя экспериментальные зависимости прочности клеевого соединения от времени выдержки в магнитном поле  $\tau(t)$ , приведенные на рис. 7.10 и 7.11, получаем следующие уравнения:

Для клея ПВА при напряженности поля  $H=12 \cdot 10^4$  А/м

$$\tau(t) = 7,96 + \frac{6,40-7,96}{1+e^{\frac{t-7,07}{3,00}}} \quad (7.5)$$

При напряженности поля  $H=24 \cdot 10^4$  А/м

$$\tau(t) = 8,84 + \frac{6,40-8,84}{1+e^{\frac{t-6,76}{2,25}}} \quad (7.6)$$

Для клея Supraterm 436 при напряженности поля  $H=12 \cdot 10^4$  А/м

$$\tau(t) = 4,57 + \frac{2,62-4,57}{1+e^{\frac{t-7,20}{2,77}}} \quad (7.7)$$

При напряженности поля  $H=24 \cdot 10^4$  А/м

$$\tau(t) = 5,03 + \frac{-7,49-5,03}{1+e^{\frac{t+5,91}{3,98}}} \quad (7.8)$$

Анализируя значения констант в аппроксимирующих выражения, можно прийти к выводу, что с увеличением напряженности поля увеличивается амплитуда сигмоидальной функции, т.е. повышается прочность клеевого соединения. С увеличением времени выдержки прочность соединения выходит на постоянное значение, поэтому для достижения большей производительности без ущерба качеству изделий из клееной древесины достаточно выдерживать клей в магнитном поле в пределах 16 минут.

Температура, при которой производится операция по склеиванию, с одной стороны, определяет скорость протекания химических процессов при склеивании и с другой процесс изменения свойств клея при обработке его в магнитном поле. Поэтому повышение температуры может благоприятно влиять на прочность клеевого соединения. Следует, однако иметь в виду, что при горячем склеивании и последующем охлаждении прослойки клеевого соединения изменение температуры вызывает появление внутренних напряжений, которые существенно снижают прочность соединения [152, 153]. Для того, чтобы выяснить, будет ли преобладать положительный или отрицательный температурный эффект, проведена серия экспериментов по изменению температуры. Температуру варьировали на уровнях  $T=15; 20; 25; 30$  °С, соответствующих холодному склеиванию и на уровнях  $T=50; 60; 80$  °С, соответствующих горячему склеиванию. На графиках рис. 7.13 представлены температурные зависимости  $\tau(t)$  для случаев обработки в сильном магнитном поле при  $H=20 \cdot 10^4$  А/м и без обработки в магнитном поле.



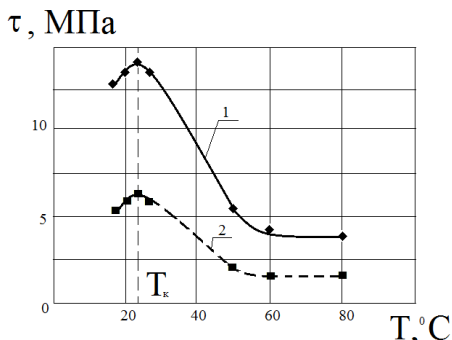


Рис. 7.13. Зависимость предела прочности на скалывание  $\tau$  соединения на клею КФЖ от температуры  $T$ : сплошная кривая – при  $H=24 \cdot 10^4$  А/м,  $t=20$  мин,  $P=0,5$  МПа; штриховая линия –  $H=0$  А/м,  $P=0,5$  МПа

На графиках рис. 7.13 максимум зависимости  $\tau(t)$  наблюдается при комнатной температуре  $T_k \approx 23$  °C. Увеличение или уменьшение температуры обрабатываемого и необрабатываемого клея ведет к снижению прочности. Этот эффект можно предположительно объяснить формированием внутренних напряжений, снижающих прочность. И чем больше отличается температура от комнатной, тем сильнее выражен отрицательный эффект. Однако, при температурах выше 50 ... 60 °C предел прочности при скалывании почти перестает снижаться и выходит на некоторое постоянное значение, что может быть связано с тем, что внутренние напряжения могут возрастать лишь до некоторого определенного уровня.

Положение точек на графике и физико-химическая причина такой зависимости позволяют для аналитического описания зависимости использовать гауссовскую функцию вида:

$$\tau(T) = \tau_0 + \frac{A}{W \sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-2 \frac{(T-T_k)^2}{W^2}} \quad (7.9)$$

где  $\tau_0$  – минимальное значение предела прочности клеевого соединения на скалывание;

$A$  – «площадь» гауссовского пика на графике;

$W$  – полуширина на полувывоте (характеризует быстроту спада зависимости);

$T_k$  – комнатная температура (центр пика).

Аппроксимация экспериментальных данных гауссовскими зависимостями приводит к следующим результатам. При выдержке клея в магнитном поле напряженностью  $H=10 \cdot 10^4$  А/м имеем:

$$\tau(T) = 3,284 + \frac{259,7}{28,54 \sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-2 \frac{(T-24,42)^2}{28,54^2}} \quad (7.10)$$

При склеивании на необработанном клее зависимость  $\tau(T)$  подчиняется закону:

$$\tau(T) = 1,930 + \frac{120,0}{18,79 \sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-2 \frac{(T-23,34)^2}{18,79^2}} \quad (7.11)$$

Сравнивая параметры гауссовской зависимости, можно заметить существенную разницу в полуширинах пика  $W$  (28,54 и 18,79). Это свидетельствует о том, что обработка клея магнитным полем делает технологический процесс значительно менее зависимым от температуры, чем в случае отсутствия магнитного поля.

Полученные аналитические зависимости позволят технологическим службам предприятий прогнозировать и направленно регулировать процессами склеивания для создания клеевых соединений повышенной прочности.

## ГЛАВА 8. КЛЕЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КЛЕЕВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

### 8.1 Экспериментальная установка для обработки клеев в постоянном электрическом поле

Для изучения влияния ЭП на полимерные клеи использовалась высоковольтная установка [199] общий вид представлен на рис. 8.1.



Рис. 8.1. Общий вид высоковольтной установки для обработки образцов в постоянном электрическом поле

Принципиальная схема высоковольтной установки для обработки в постоянном электрическом поле образцов описана в главе 3.

Обработка клея или клеевой прослойки в ЭП осуществляется в следующей последовательности. Полимерный компонент клея или однокомпонентный клей во фторопластовой кювете помещался в рабочую ячейку между ранее установленными обкладками конденсатора, после чего подается ток заданного напряжения. Время обработки не превышает 20 мин.

В случае, когда обрабатывались образцы с неотвержденной клеевой прослойкой, последние устанавливались чтобы силовые линии были направлены по нормали к поверхности клеевой прослойки. При этом образцы, которые в дальнейшем используются для испытаний на прочность, находятся под постоянным давлением в 0,5 МПа.

Последующие операции по подготовке образцов к испытаниям на прочность проводились по методике, аналогичной для образцов, подвергнутых магнитной обработке.

## 8.2 Исследование влияния ЭП на микротвердость отвержденных клеев и прочность клеевых соединений.

Испытания микротвердости образцов на основе электрообработанных клеев К-153, ВК-9 и КФЖ осуществлялись по описанной выше методике на приборе ПМТ-3 аналогично магнитообработанных образцов.

Результаты испытаний, приведенные на рис. 8.2, свидетельствуют о существенном повышении микротвердости образцов из отвержденных клеев, подвергнутых обработке в ЭП. Повышение напряженности ЭП приводит к увеличению микротвердости клеев.

Принимая во внимание полученные результаты по микротвердости, можно ожидать также повышения прочности клеевых соединений, сформированных на основе электрообработанных клеев.

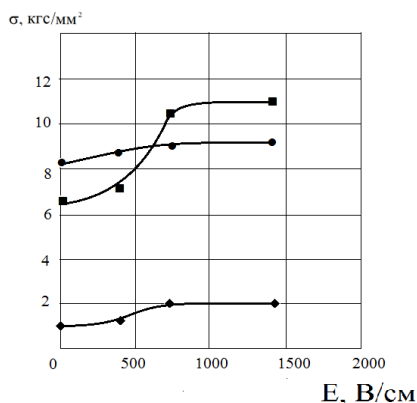


Рис. 8.2. График зависимости микротвердости образцов на основе клеев от напряженности ЭП: 1 – К-153; 2 – ВК-9; 3 – КФЖ

Для исследования влияния ЭП на прочность клеевых соединений применялась методика, использованная для магнитообработанных клеев. Испытаниям подвергались клеи КФЖ и Supraterm 436 при склеивании образцов из древесины дуба и клеи К-153, ВК-9 при склеивании образцов из стали марки 20. Полученные в процессе испытаний данные приведены в табл. 8.1.

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

---

Таблица 8.1.  
Зависимость прочности клеевых соединений от напряженности ЭП для  
различных клеев

Напряженность ЭП $E$ , В/см	Предел прочности при сдвиге $\tau$ , МПа		Предел прочности при скалывании $\sigma$ , МПа	
	ВК-9	К-153	КФЖ	Supraterm 436
0	13,5	6,5	3,6	6,4
290	14,0	7,5	3,8	6,8
650	14,3	8,5	4,1	7,2
980	17,4	9,0	4,9	8,3
1120	22,5	9,5	5,6	10,1
1350	24,0	10,1	6,1	10,5
1480	24,2	10,3	6,1	10,8

Из приведенных в табл. 8.1 данных [200, 201] видно, что для всех исследованных клеев обработка клеев в постоянном ЭП сопровождается повышением прочности клеевого соединения. Увеличение напряженности ЭП приводит к росту прочности соединений.

## ГЛАВА 9. ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### 9.1 Методика и установка для определения внутренних напряжений клеевых соединений

Известно [151], что одним из существенных факторов, оказывающий негативное влияние на прочность клеевых соединений, являются внутренние напряжения, формируемые в клеевом шве.

Под термином внутренние напряжения понимаются усадочные, температурные, влагоустойчивые и другие напряжения. Напряжения возникают за счет различий в коэффициентах линейного расширения клея и субстрата для древесины деформации при ее увлажнении и сушке. Возникающие напряжения действуют против адгезионных сил и в зависимости от скорости их реакции вызывают усталость и существенно влияют на прочность и долговечность клеевых соединений конструкций.

Подобный характер действия внутренних напряжений объясняется тем, что они направлены против сил молекулярного сцепления в клеевых швах и их действия по существу аналогично действию длительной нагрузки. Отсюда очевидно, что, если обработка клея физическим полем приведет к снижению внутренних напряжений в клеевом соединении, то есть технологический прием следует считать эффективным в плане повышения прочности соединений на клеях. На сегодняшний день разработано несколько способов определения внутренних напряжений в клеевых соединениях [204-208].

Этим способам присущ один недостаток – возможно определить только конечные значения напряжений, которые не позволяют судить о кинетике формирования внутренних напряжений в процессе отверждения клеевых прослоек соединений.

Предлагаемый метод [209, 210] лишен отмеченного недостатка. В основу метода положен, так называемый консольный способ [208]. Анализ сил, действующих в области клеевой прослойки между двумя пластинами субстратов различной толщины приведен на рис. 9.1.

Очевидно, что при отверждении клеевой прослойки ее объем уменьшается и она сужается. Этому процессу препятствуют пластины, т.е. на клеевую прослойку действуют силы растяжения.

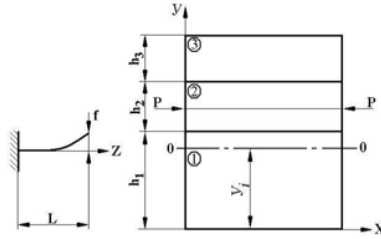


Рис. 9.1. Схема действия напряжений в клеевой прослойке соединения на клею. 1, 3 – склеиваемые пластины; 2 – клеевая прослойка

В свою очередь клеевая прослойка сжимает пластины силой

$$P = \varepsilon S_2 E_2 \quad (9.1)$$

где  $\varepsilon$  - относительное удлинение прослойки;

$S_2$  – площадь поперечного сечения прослойки;

$E_2$  – модуль нормальной упругости прослойки.

Равнодействующая  $P$  сил, действующих на пластины, находится на расстоянии  $l$  от нейтральной оси  $00$  сечения склеенной пары. Эту силу можно заменить действием центрально приложенной силы и изгибающего момента:

$$M(x) = P \cdot l \quad (9.2)$$

За счет изгиба клеевая прослойка уменьшится в размере. Напряжение, которое снизится в процессе прогиба, будет распределено по толщине прослойки неравномерно и равнодействующая сместится в сторону оси  $00$ . Тогда величина  $l$  запишется:

$$l = h_1 - y_i + 0,5h_2 \quad (9.3)$$

где  $h_1$  – толщина пластины большего размера;

$h_2$  – толщина клеевой прослойки;

$y_i$  – расстояние от центра тяжести склеенной пары.

Напряжение для клеевой прослойки с учетом разгрузки прослойки при прогибе имеет вид

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (9.4)$$

Снятое в процессе прогиба напряжение изобразится

$$\sigma_2 = \varepsilon_2 E_2 \quad (9.5)$$

Здесь

$$E_2 = \frac{d^2 y}{dx^2} l$$

Принимая во внимание незначительную толщину пластин и малые прогибы по сравнению с их длиной, можно записать:

$$E_1 J \frac{d^2 y}{dx^2} = M(x) \quad (9.6)$$

где  $E_1$  – модуль упругости материала пластин;

$J$  – момент инерции по сечению пластин.

Здесь принимается, что  $M(x)$  по длине постоянно

~~$$M(x) = Q S_2 l$$~~

и тогда

$$\sigma_1 = \frac{d^2 y}{dx^2} \cdot \frac{E_1 J}{S_2 I} \quad (9.7)$$

С учетом (9.4...9.7) получим

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{\sigma}{\frac{EJ}{S_2 I} + E_2 I}$$

Дважды интегрируя это уравнение и решая его относительно  $\sigma$ , получаем

$$\sigma_e = \frac{2f_{\max} E_1 J}{S_2 (h_1 - y_i + 0,5h_2) L^2} + \frac{2f_{\max} (h_1 - y_i + 0,5h_2) E_2}{L^2} \quad (9.8)$$

где  $f_{\max}$  – максимальное отклонение конца склеенной пары (рис. 9.1);

$L$  – длина склеенной пары.

Полученное выражение (9.8) является исходным для определения внутренних напряжений по результатам экспериментов. Для реализации задачи непрерывного определения внутренних напряжений, возникающих в процессе отверждения клеевой прослойки, разработан метод, в котором величина изгиба клеевой пары  $f_{\max}$  постоянно фиксируется через измерение емкости плоского конденсатора, образованного клеевой парой с измерительной ячейкой. На рис. 9.2 представлена схема узла установки для определения внутренних напряжений до начала отверждения и на рис. 9.3 для положения после отверждения клеевой прослойки.



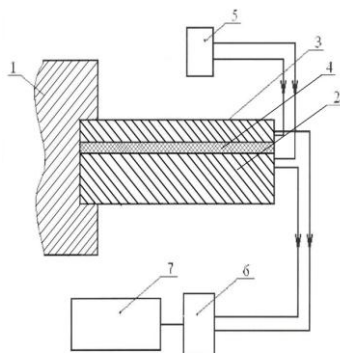


Рис. 9.2. Схема узла установки с рабочей ячейкой для определения внутренних напряжений клеевой прослойки для положения до начала ее отверждения:  
1 – рабочая ячейка; 2, 3 – пластины; 4 – клеевая прослойка; 5 – источник постоянного тока; 6 – цифровой прибор; 7 – измерительный комплекс

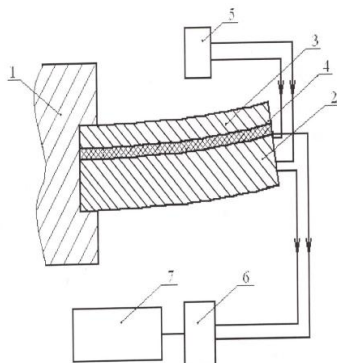


Рис. 9.3. Схема узла установки с рабочей ячейкой для определения внутренних напряжений клеевой прослойки для положения после ее отверждения:  
1 – рабочая ячейка; 2, 3 – пластины; 4 – клеевая прослойка; 5 – источник постоянного тока; 6 – цифровой прибор; 7 – измерительный комплекс

Установка, общий вид которой представлен на рис. 9.4, состоит из рабочей ячейки, в которой консольно закрепляется склеенная пара, состоящая из пластин длиной 10 см и шириной 1 см, с соотношением толщин 1:3 и клеевой прослойкой нормированной толщины между ними. Основной узел установки соединен с источником постоянного тока и цифровым измерителем RLC E7 – 22

для преобразования аналоговых сигналов в цифровые. Цифровой прибор подключен к измерительному прибору.



Рис. 9.4. Общий вид установки для определения внутренних напряжений в клеевых прослойках

Технология измерения внутренних напряжений клеевой прослойки в процессе ее отверждения заключается в следующем. На предварительно подготовленную поверхность пластины наносился клеевой слой нормированной толщины (расход клея по ГОСТу), на которую, после открытой выдержки согласно технологии склеивания, устанавливалась вторая пластина.

Полученная сборка пластин с клеевой прослойкой консольно закреплялась в рабочей ячейке, подключенной к источнику постоянного тока, и затем помещается между полюсами электромагнита (при обработке в магнитном поле,) расположенного в термощкафу.

В процессе отверждения клеевой прослойки происходит деформация (изгиб) свободного конца склеенной пары, что вызывает изменение емкости плоского конденсатора. Непрерывное изменение емкости фиксируется цифровым прибором в течение всего времени отверждения прослойки и передается на ПК. С помощью специальной программы по формуле (9.8) ведется расчет внутренних напряжений в зависимости от времени.

После ввода тарифовочных данных ПК обрабатывает данные опытов и выводит результаты обработки на печать. Индуцируемое значение в виде уровней напряжений в двоично-десятичном коде 8-4-2-1 и сигналы, описывающие выбранный предел измерений, транспортируются через два устройства параллельного обмена 15 КС-180-032 в ЭВМ.

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Периодичность измерений задается программно. Считывание сигналов и их преобразование из двоично-десятичного в двоичный код производится программами «EMOPR» и «EMPER». Преобразованное значение емкости применяется для вычисления внутренних напряжений в клеевой прослойке программой «EMOSN».

По истечении времени опыта полученные данные аппроксимируются методом наименьших квадратов подпрограммой «Arpus», после чего программа «NGRAF» строит график, на котором наносятся опытные точки и аппроксимируется кривая.

Перед запуском установки в рабочий режим требуется провести операцию по тарировке рабочей ячейки. Для этого из медного листа вырезалась пластина толщиной 0,30 мм, на которую наносился слой клея, и она консольно закреплялась. С помощью щупов измерялась величина изгиба свободного конца упругой пластины с шагом 0,1 мм до величины, превышающей упругий изгиб. При этом значение получаемого изгиба вводилось в память ЭВМ, а значение емкости параллельно фиксировалось цифровым прибором и передавалось в ЭВМ. Результаты тарировки представлены в таблице 9.1.

Таблица 9.1

Тарировка измерительной ячейки

Номер измерения	Емкость, пФ	Величина изгиба пластины, мм
1	16	0
2	15,8	0,05
3	15,6	0,1
4	15,4	0,15
5	15,2	0,2
6	15,0	0,25
7	14,7	0,3
8	14,4	0,35
9	13,0	0,4
10	12,6	0,45
11	12,2	0,5
12	11,6	0,55

После ввода тарировочных данных ЭВМ обрабатывала данные опытов и выводила результаты обработки на печать.

## 9.2 Исследование процесса формирования внутренних напряжений клеевых соединений на основе клеев, модифицированных воздействием МП и ЭП

Для изучения процесса формирования внутренних напряжений в клеевых швах соединений на основе клеев, модифицированных воздействием МП и ЭП, использовалась описанная выше установка. Проводились исследования на необработанном и обработанном в постоянном МП клее марки КФЖ. Напряженность МП, при которой осуществлялась обработка клея поддерживалась в пределах  $18 \cdot 10^4$  А/м, температура отверждения клеевой прослойки образцов составляла  $25^\circ\text{C}$ . В процессе исследований получены данные, которые представлены на рис. 9.5 в виде кривых зависимости внутренних напряжений  $\sigma_v$  от времени отверждения прослойки.

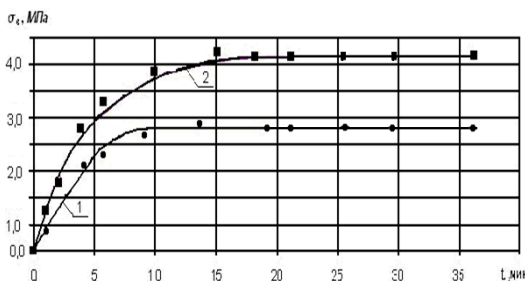


Рис. 9.5. Кинетика формирования внутренних напряжений клеевых соединений древесины на основе клея КФЖ: 1 – клей, подвергнутый воздействию магнитного поля, 2 – необработанный клей

Из графиков рис. 9.5 следует, что для магнитообработанного клея внутренние напряжения в клеевом шве значительно меньше, чем для необработанного. При этом вырождение зависимости  $\sigma_v = f(t)$  идет более интенсивно, т.е. стабилизация процесса формирования внутренних напряжений наступает быстрее.

Из приведенных данных рис. 9.5 можно сделать также вывод, объясняющий механизм повышения когезионной прочности соединений на основе, в частности, магнитообработанных клеев.

### **9.3 Моделирование процесса формирования внутренних напряжений в клеевых прослойках соединений при воздействии на клей постоянным магнитным полем**

Поскольку внутренние напряжения в клеевых соединениях напрямую взаимосвязаны с их прочностью, то прогнозирование протекания процесса формирования внутренних напряжений представляет особый практический интерес. По сути дела, появляется возможность диагностирования без разрушения клеевого соединения прочности последнего.

Процесс формирования внутренних напряжений можно отнести к классу физических процессов, носящих переходный характер. К такому классу относятся процессы охлаждения или нагревания тел, включения или выключения электрических приборов, распада радиоактивных элементов. В переходных процессах зависимость некоторого физического параметра  $X$  от времени, является обычно экспоненциальной [190]. Экспоненциальная зависимость следует из решения дифференциального уравнения, в котором скорость изменения величины  $X$  пропорциональна ее абсолютному значению, т. е. уравнения вида

$$\frac{dX(t)}{dt} = -k \cdot X(t) \quad (9.9)$$

где  $t$  – время;  $k$  – коэффициент пропорциональности.

Решением данного уравнения является экспоненциальная функция

$$X(t) = e^{-kt} + C \quad (9.10)$$

где  $C$  – некоторая константа, определяемая с использованием начальных условий.

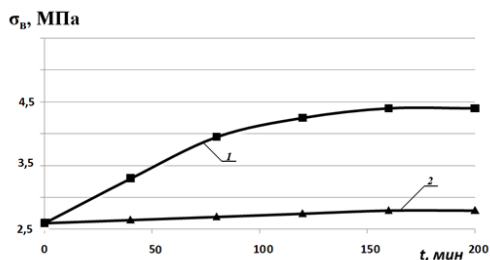


Рис. 9.6. Формирование внутренних напряжений клеевых прослоек из клея ПВА без обработки (1) и с обработкой (2) в магнитном поле,  $H=16 \cdot 10^4$  А/м

Из специально проведенных опытов получены данные по кинетике формирования внутренних напряжений клеевых соединений древесины для необработанного и обработанного в магнитном поле клея (рис. 9.6). Исходя из сути проведенного эксперимента, можно использовать следующую аппроксимирующую зависимость  $\sigma_b(t)$  для случая отсутствия магнитного поля:

$$\sigma_b(t) = \sigma_b(\infty) - (\sigma_b(\infty) - \sigma_b(0)) \cdot e^{-\frac{(t-t_0)}{h}} \quad (9.11)$$

где  $\tau(\infty)$  – сформировавшиеся внутренние напряжения по окончании склеивания;

$\tau(0)$  – внутренние напряжения в момент начала склеивания;

$h$  – коэффициент быстроты возникновения внутренних напряжений;

$t_0$  – время начала измерений.

Входящий в (9.11) коэффициент  $h$  имеет важный смысл: находясь в знаменателе экспоненты он показывает, за какой промежуток времени разность напряжений  $\tau(\infty) - \tau(t)$  уменьшится в некоторое число раз (в частности в  $e \approx 2,72$  раза). То есть характеризует быстроту появления внутренних напряжений. Необходимо отметить, что для всех экспериментов ниже принимается  $t_0 = 0$ , так как отсчет времени начинается в момент времени, соответствующий моменту склеивания.

Аппроксимация методом наименьших квадратов позволяет получить следующую зависимость:

$$\sigma_b(t) = 38,61 - 38,06 \cdot \frac{t}{e^{4,30t}} \quad (9.12)$$

Как видно из рис. 4.6, имеет место хорошее совпадение графика зависимости (9.12) с экспериментальными данными. Из графика данного рисунка также видно, что МП снижает темп роста внутренних напряжений. При этом зависимость напряжений от времени  $\sigma_b(t)$  является более сложной, чем используемая выше экспоненциальная зависимость. По S-образному виду графика и, исходя из смысла протекающих физико-химических процессов можно считать, что целесообразно использовать в качестве аппроксимирующего выражения функцию Больцмана.

$$\sigma_e(t) = \sigma_e(0) + \frac{\sigma_e(\infty) - \sigma_e(0)}{1 + e^{-\frac{t-t_0}{d}}}, \quad (9.13)$$

Здесь  $\sigma_b(0)$  – внутренние напряжения в момент начала склеивания;

$\sigma_b(\infty)$  – сформировавшиеся внутренние напряжения по окончании склеивания;

$d$  – коэффициент быстроты возникновения внутренних напряжений;

$t_c$  – момент смены характера изменения функции (точка перегиба сигмоидальной функции Больцмана).

Поиск коэффициентов, входящих в (9.13), для аппроксимации экспериментальных данных произведен на основе метода наименьших квадратов с использованием итерационного алгоритма. Получена зависимость  $\sigma_v(t)$  в виде

$$\sigma_v(t) = -1,20 + \frac{15,42 + 1,20}{1 + e^{-\frac{t-97,33}{45,03}}}. \quad (9.14)$$

Из анализа выражения (9.14) можно видеть, что магнитное поле эффективно подавляет процесс формирования внутренних напряжений на начальном этапе склеивания. Воздействие магнитного поля приводит к тому, что рост напряжений протекает не по резкому экспоненциальному закону, а по слабозрастающему почти линейному участку сигмоидальной функции, сменяющейся в момент времени 100 мин и выходящей на насыщение экспоненциальной зависимостью.

Следует отметить также тот факт, что показатели роста  $\tau$  и  $h$  для обоих случаев практически одинаковы ( $\tau=44,30$  мин,  $h=45,03$  мин). Это свидетельствует о том, что магнитное поле не снижает появления внутренних напряжений. Здесь можно предположить, что магнитное поле упорядочивает полимерную структуру клеевой прослойки, когда объем клея мало изменяется. В тоже время при отсутствии магнитного поля из-за неупорядоченного отверждения объем клея возрастает.

## ГЛАВА 10. МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЛЕЕВ

### 10.1 Влияние физических полей на микроструктуру полимерных клеев

Механизм повышения прочности клеевых соединений, на основе обработанных физическими полями клеев можно проследить, анализируя снимки их структуры, полученные с помощью предметного и покровного стекол на микроскопе марки «Биомед», с увеличением в 400 раз. На рис. 10.1. и 10.2 представлены фотографии структуры клеев ПВА и КФЖ, подвергнутых воздействию МП и ЭП. Снимки с модифицированных клеев сравниваются со снимками исходных клеев.

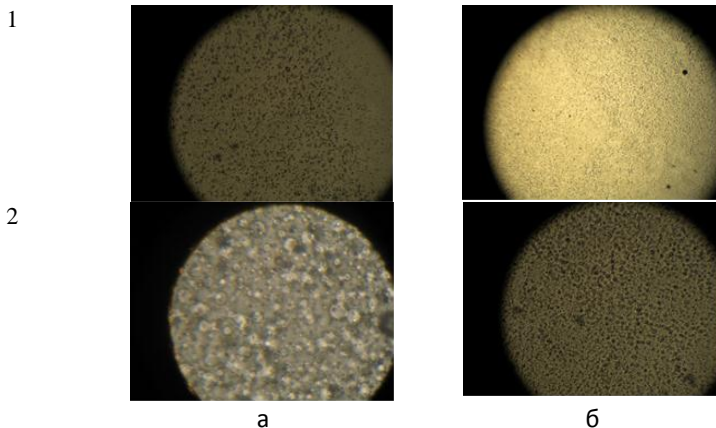


Рис. 10.1. Микрофотографии структуры клеев ПВА (1) и КФЖ (2) при 400 – кратном увеличении; а – исходный клей; б – обработанный в постоянном магнитном поле при напряженности  $H=24 \cdot 10^4$  А/м.



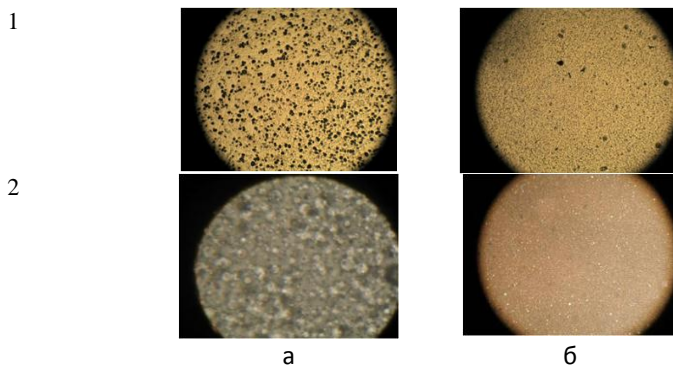


Рис. 10.2. Микрофотографии структуры клеев ПВА (1) и КФЖ (2):  
а – исходный клей; б – клей обработанный в постоянном электрическом поле  
при напряженности  $E = 1484 \text{ В/см}$

Из приведенных снимков видно, что под воздействием физических полей происходит перестройка структуры полимерной основы клея. Макромолекулы и очевидно и ассоциаты клея находятся в физическом поле под действием сил трения, связанные с его вязкостью, сил трения, возникающих при наличии градиента поля. Нетрудно видеть, что под действием поля имеет место ориентация молекул, которая приводит к уплотнению и упорядочению структуры клея. В процессе воздействия полем исчезают пустоты и трещины, характерные для комбинированного клея. Следует отметить, что последние являются концентраторами напряжений, как правило, снижающих прочность клеевого соединения.

В еще более доходчивой форме представлена микроструктура модифицированных и исходных клеев КФЖ и ПВА на снимках рис. 10.3 и 10.4, полученных на электронном растровом микроскопе Jeolio-Lf с возможным максимальным увеличением 3 нм.

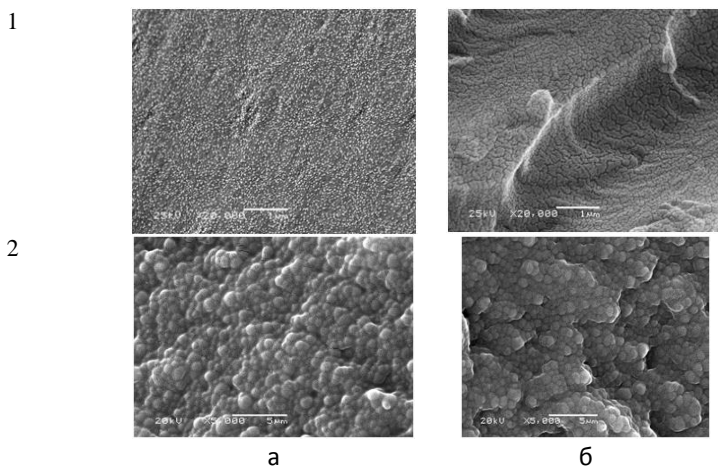


Рис. 10.3. Надмолекулярная структура клеевых композиций КФЖ (а) и ПВА (б): 1 – образцы, обработанные в МП напряженностью  $H=24 \cdot 10^4$  А/м; 2 – образцы, не подвергнутые магнитной обработке

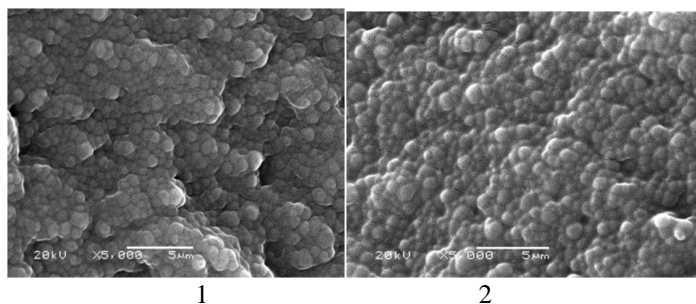


Рис. 10.4. Микрофотографии клея ПВА: 1 – до обработки; 2 – после обработки в ЭП напряженностью  $E=1484$  В/см

Для выявления количественного изменения микроструктуры клея, подвергнутого магнитному воздействию, проведен рентгеноструктурный анализ на образцах отвержденного клея. На рис. 10.5 и 10.6 приведены дифрактограммы клея марки КФЖ до и после магнитной обработки в МП напряженностью  $H=24 \cdot 10^4$  А/м. Рентгеноструктурный анализ образцов проведен на японском дифрактометре ARZX'TRA при напряжении 30 кВ и силе тока 30 мА.

В качестве источника излучения использовали рентгеновскую трубку с медным анодом.

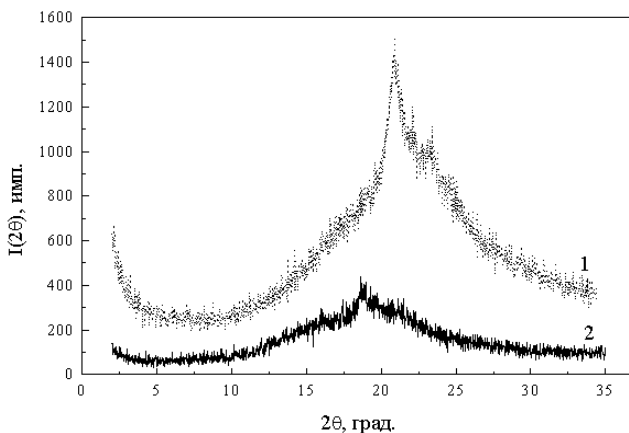


Рис. 10.5. Дифрактограммы зависимости рассеянного рентгеновского излучения  $I(2\theta)$  от угла дифракции  $2\theta$  для клея КФЖ: 1 – без обработки магнитным полем; 2 – после обработки

Из дифрактограммы на рис. 10.5 видно, что после приложения магнитного поля произошло упорядочение структуры клея. Положение первого пика сместилось в сторону меньших углов, а также произошло перераспределение высот субпиков, когда высота правого субпика уменьшилась, и появился небольшой субпик на левом склоне первого пика. Можно полагать, что под действием магнитного поля существенный порядок в расположении атомов изменился, и они перешли в более выгодное локальное энергетическое состояние. Под действием магнитного поля уменьшаются межатомные расстояния, о чем свидетельствуют данные рис. 10.6 по смещению пиков  $q(r)$  в сторону уменьшения  $r$ . Для клея КФЖ основное межатомное расстояние уменьшилось на 20 %. Очевидно, что причиной сближения рентгеноурассеивающих атомов является дополнительное притяжение, наведенное магнитным полем.

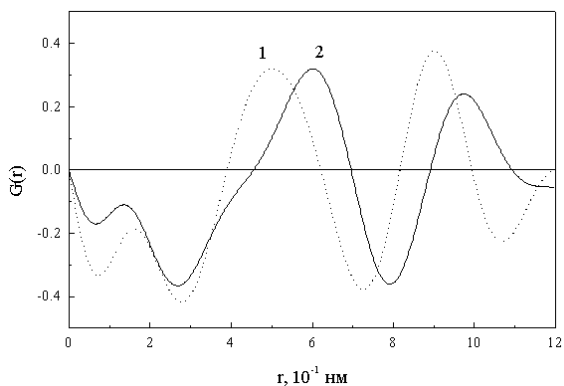


Рис. 10.6. Приведенные функции радиального распределения для клея КФЖ:  
1 – после обработки магнитным полем; 2 – без обработки

## 10.2 Влияние физических полей на смачивающую способность полимерных клеев

Специальными исследованиями для различных по природе клеев и субстратов установлено [173, 177, 179, 181], что адгезионная прочность клеевых соединений в значительной степени зависит от смачивания и растекания клея по поверхности субстрата. При этом считается, что основным показателем способности любой жидкости смачивать поверхность твердого тела различной природы является кривой угол  $\Theta$  [211]. Чем меньше угол  $\Theta$ , тем больше адгезия клея к поверхности твердого тела.

Для установления влияния, в частности, магнитного или электрического поля на смачиваемость поверхности применялось специально разработанное устройство, позволяющее освещать сбоку каплю клея на подложке световым источником и в увеличенном масштабе проектировать изображение на экран. Для фиксации непосредственно процесса формирования краевого угла от времени использовалась цифровая фотокамера. На рис. 10.7 и 10.8 приведены данные приведенных замеров угла  $\Theta$  в зависимости от времени для контрольных клеев, подвергнутых воздействию МП напряженностью  $H=24 \cdot 10^4$  А/м и ЭП напряженностью  $E=1484$  В/см. Замеры угла  $\Theta$  проводились в течении 20 мин. В качестве субстрата использовались заготовки из древесины дуба и березы.

Как видно из рис. 10.7 и 10.8, при одинаковом времени фиксации краевого угла его величина значительно меньше у

модифицированного клея по сравнению с контрольным, что свидетельствует о повышении способности клея смачивать и растягиваться по поверхности подложки, образуя соединения с более высокими прочностными характеристиками. Механизм снижения краевого угла для обработанного в физическом поле клея объясняется тем, что под воздействием поля молекулярные цепи полимерной матрицы клея выстраиваются по линиям напряженности поля и при этом в процессе перемещения молекул слабые связи разрушаются, молекулы вытягиваются, их молекулярная масса снижается, что приводит к уменьшению вязкости клея и увеличению растекаемости его по поверхности субстрата [215, 216].

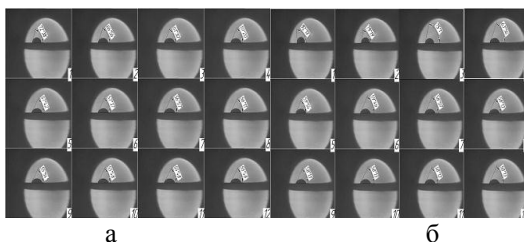


Рис. 10.7. Фотоснимки изменения краевого угла для клея КФЖ по времени: а – клей, обработанный в МП; б – исходный клей

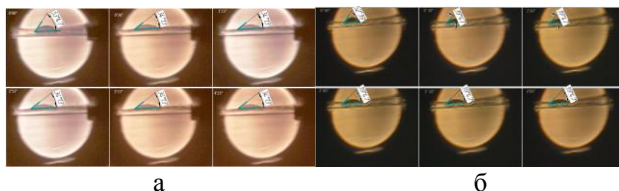


Рис. 10.8. Фотоснимки изменения краевого угла для клея КФ-МТ-15 по времени: а – клей, обработанный в ЭП; б – исходный клей

О снижении вязкости клея, подвергнутого воздействию физического поля, можно судить из результатов специально поставленных опытов. Согласно адсорбционной теории адгезии повышение адгезионной прочности достигается наполнением полярных групп полимерного компонента клея, уменьшением молекулярной массы и повышением подвижности цепей [153].

Изменение химической природы полимерной основы клея приводит к снижению его вязкости [217].

На вискозиметре ВЗ-4 замерялась вязкость клеев КФЖ и КФ-МТ-15 в исходном состоянии и в ходе обработки клеев в МП при

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

различной напряженности. Полученные в процессе результаты представлены на рис. 10.9.

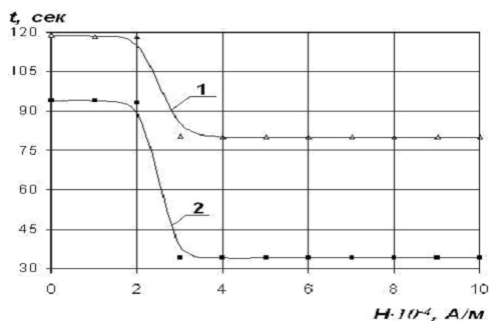


Рис. 10.9. Зависимость вязкости клея от напряженности магнитного поля для клеев: 1 – КФЖ; 2 – КФ-МТ-15

Видно, что с повышением напряженности МП, начиная с  $H > 2 \cdot 10^4$  А/м и вплоть до  $4 \cdot 10^4$  А/м, вязкость клеев резко падает, оставаясь затем без изменения.

Установленный эффект снижения вязкости клеев при их обработке в физическом поле имеет далеко идущие перспективы для технологических служб производств. Вместе с тем возникает вопрос о продолжительности функционирования отмеченного эффекта. Для ответа на этот вопрос проведена серия экспериментов, в результате осуществления которых установлено, что вязкость модифицированных клеев сохраняется в течении 5-6 суток (рис. 10.10).

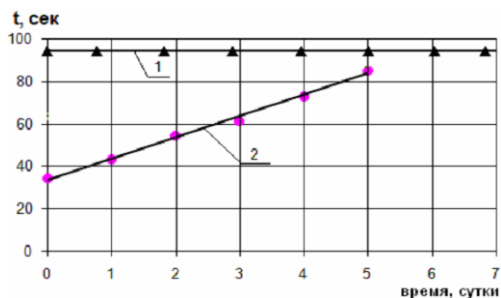


Рис. 10.10. Изменение вязкости клея КФ-МТ-15 от времени хранения: 1 – необработанный клей; 2 – клей, обработанный в магнитном поле. Предлагаемый метод снижения вязкости клеев является малозатратным по сравнению с применением в настоящее время методами термического воздействия на клей или разбавлением его водным раствором

## **ГЛАВА 11. КЛЕЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ НА ОСНОВЕ КЛЕЕВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМБИНИРОВАННЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ**

Ранее отмечалось, что повышение энергетической составляющей магнитного поля или электрического поля при обработке клеев сопровождается повышением прочности клеевого соединения. Вместе с тем повышение напряженности магнитного поля выше  $20 \cdot 10^4$  А/м и электрического поля выше 2000 В/см не способствует росту прочности соединения. Для создания более высокопрочных клеевых соединений предлагается применять метод совместного воздействия на клей несколькими различными по природе физическими полями.

Из ранее приведенных различными учеными исследований с полимерными покрытиями [153, 185, 212] выявлено заметное повышение прочности покрытий на основе эпоксидной композиции, обработанный ультразвуком. Сделан вывод, что увеличение адгезионной прочности и микротвердости покрытий после ультразвуковой обработки на момент, когда покрытия находятся в стадии отверждения, связан с повышением подвижности сегментов макромолекул, увеличением интенсивности электростатических сил в межфазной границе и ускорением процессов диффузии, а также уплотнением молекул полимера, вызванного большими локальными давлениями и разряжениями от ультразвукового колебания. С учетом вышеизложенного есть основания ожидать получения клея, позволяющего создавать более высокопрочные клеевые соединения воздействием МП и УЗ или ЭП и УЗ.

### **11.1 Влияние комбинированного воздействия МП или ЭП с УЗ на микротвердость отвержденного клея и прочность клеевых соединений.**

Для реализации предлагаемого способа модифицирования клеев использовались ранее описанные установки с дополнительными устройствами для ультразвукового облучения. Применялись ультразвуковой генератор с магнитострикционным преобразователем, тремя волноводами-излучателями и преобразователем, позволяющими создавать ультразвуковые колебания на частоте до 22 кГц. Помещенный во фторопластовую кювету клей или полимерный

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

компонент клея в течении 20 мин подвергался обработке в магнитном или электрическом поле и облучался ультразвуком в течение 5 мин.

Приготовленные после отверждения образцы из обработанных в частности в МП клеев марок ВК-9, К-153, а также клеевой композиции на основе смолы ЭДП и полиэтиленполиамины (ПЭПА) в качестве отвердителя, исследовались на микротвердость.

Полученные на приборе ПМТ-3 результаты представлены в табл. 11.1.

Таблица 11.1.

**Зависимость микротвердости образцов отвержденных клеев от  
напряженности МП и частоты колебаний УЗ**

Марка клея	Частота коле- баний УЗ п, кГц	Микротвердость $\tau$ , кгс/мм <sup>2</sup> при напряженности МП Н-10-4, А/м									
		0	2	6	9	12	14	16	18	20	24
ЭДП+ ПЭП А	15	6,2	6,5	6,93	7,2	7,5	7,82	8,34	8,9	9,35	9,4
То же	22	7,0	7,21	7,3	7,56	7,9	8,32	8,56	9,1	9,6	9,82
К-153	15	6,92	7,2	7,45	7,62	8,1	8,34	8,75	9,5	10,3	10,52
То же	22	7,14	7,4	7,61	7,95	8,3	8,6	9,23	9,9	11,44	11,6
ВК-9	15	8,1	8,31	8,52	8,72	8,91	9,25	9,45	9,76	9,95	10,1
То же	22	9,11	9,2	9,26	9,32	9,38	9,6	9,85	10,56	11,3	11,52

Из табл. 11.1 видно, что воздействием на расплав клея МП и УЗ можно заметно поднять микротвердость клея в отвержденном состоянии. Объяснить этот эффект можно тем же механизмом упорядочения структурных образований полимерной основы клея и их уплотнением за счет совместного энергетического воздействия МП и УЗ.

**11.2 Влияние комбинированного воздействия МП или ЭП с  
УЗ на прочность клеевых соединений**

Для исследования влияния комбинированных физических полей на основе модифицированных клеев использовались клеи ВК-9 и К-153, применяемые при склеивании металлов (сталь марки 20) и КФЖ и Supraterm 436 для склеивания древесины дуба. Подвергнутые обработке клеи наносились на поверхности образцов для испытаний на прочность. Образцы выдерживались в течении суток в термощкафу при температуре 40 °С. Испытания проводились на испытательной разрывной машине ИР-50-3. Результаты испытаний приведены на графиках рис. 11.1-11.2.



**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

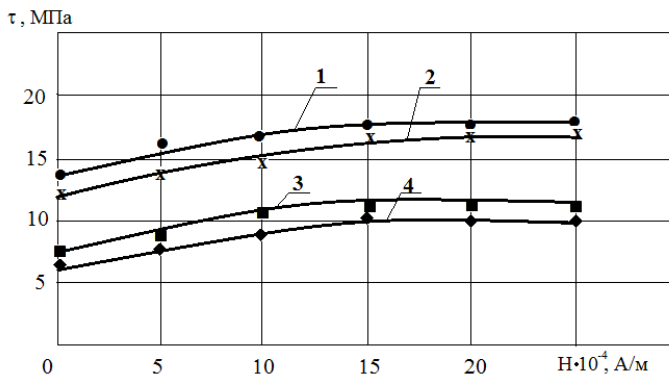


Рис. 11.1. Зависимость предела прочности на сдвиг клеевого соединения на основе клеев ВК-9 (1, 2) и К-153 (3, 4) для образцов из стали марки 20 от напряженности МП и частоты УЗ: 1, 2, 3 – магнитоультразвуковое воздействие (1– $n=22$  кГц; 2, 3 –  $n=15$  кГц); 4 – магнитное воздействие.

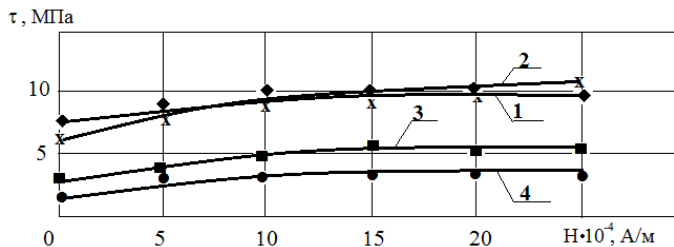


Рис. 11.2. Зависимость предела прочности на сдвиг клеевого соединения на основе клеев КФЖ (1, 2) и Supraterm 436 (3, 4) для образцов из le,f от напряженности МП и частоты УЗ: 1, 2, 3 – магнитоультразвуковое воздействие (1– $n=22$  кГц; 2, 3 –  $n=15$  кГц); 4 – магнитное воздействие.

Из приведенных на рис. 11.1 и 11.2 данных опытов видно, что для всех исследованных отечественных клеев и зарубежного клея Supraterm 436 и различных по природе субстратов воздействие на клеи комбинированными физическими полями приводит к созданию более высокопрочных клеевых соединений по сравнению с обработкой клеев одиночным физическим полем.

Интересным представляется влияние от воздействия комбинированным полем на процесс формирования внутренних напряжений в клеевых швах. На рис. 11.3 представлены результаты этих исследований.

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

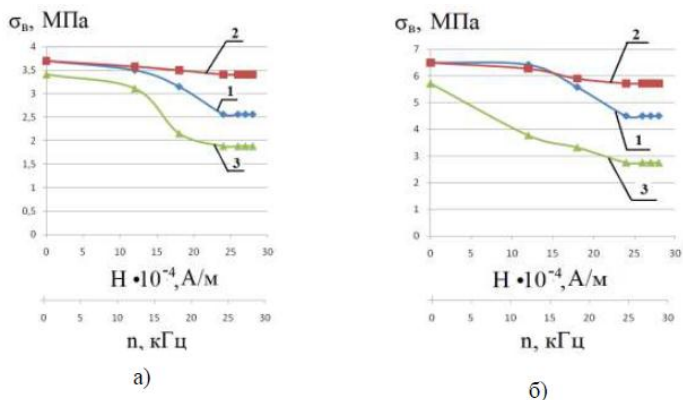


Рис. 11.3. Зависимость внутренних напряжений в клеевых соединениях на основе клеев ВК-9 (1, 3) и К-153 (2) от напряженности МП и частоты УЗ: 1, 2, 3 – магнитоультразвуковое воздействие (1, 2 –  $n=22$  кГц; 3 –  $n=15$  кГц).

Приведенные на рис. 11.3 данные опытов свидетельствуют о значительном снижении величины внутренних напряжений при обработке клеев в комбинированных полях, причем с увеличением напряженности МП и частоты ультразвукового воздействия внутренние напряжения продолжают снижаться.

### 11.3 Влияние комбинированных физических полей на вязкость, смачивание и растекаемость клея по поверхности субстрата

По описанной выше методике находился краевой угол для контрольного и обработанного в совместном МП и УЗ клея марки КФЖ. В качестве подложки использовалась древесина дуба. Напряженность магнитного поля составляла  $24 \cdot 10^4$  А/м, время магнитной обработки выдерживалось в пределах 20 мин. Частота обработки УЗ поддерживалась в пределах 22 кГц при времени воздействия 5 мин. Полученные данные исследований приведены в табл. 11.2.

Как следует из таблицы, при одинаковом времени фиксации краевой угол у обработанного клея меньше, чем у необработанного, т.е. воздействие на клей МП и УЗ повышает его способность смачивать и растекаться по поверхности субстрата. Следует также отметить, что для клея, обработанного в комбинированном поле угол

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

смачивания несколько ниже, чем у клея, подвергнутого воздействию только МП.

Таблица 11.2.

Значения краевого угла ко времени для контрольного клея КФЖ и подвергнутого обработке в МП и УЗ.

Время замера, мин	Краевой угол $\Theta$ для контрольного клея	Краевой угол $\Theta$ для обработанного в МП клея	Краевой угол $\Theta$ для обработки в МП и УЗ клея
1	92 <sup>0</sup> 13'	72 <sup>0</sup> 38'	68 <sup>0</sup> 42'
2	79 <sup>0</sup> 19'	66 <sup>0</sup> 56'	62 <sup>0</sup> 12'
3	75 <sup>0</sup> 10'	61 <sup>0</sup> 30'	59 <sup>0</sup> 11'
4	63 <sup>0</sup> 56'	59 <sup>0</sup> 20'	56 <sup>0</sup> 42'
5	59 <sup>0</sup> 54'	57 <sup>0</sup> 42'	54 <sup>0</sup> 48'
6	59 <sup>0</sup> 46'	57 <sup>0</sup> 37'	53 <sup>0</sup> 35'
7	58 <sup>0</sup> 59'	56 <sup>0</sup> 57'	53 <sup>0</sup> 22'
8	58 <sup>0</sup> 33'	56 <sup>0</sup> 11'	53 <sup>0</sup> 10'
9	58 <sup>0</sup> 13'	55 <sup>0</sup> 54'	52 <sup>0</sup> 53'
10	58 <sup>0</sup> 13'	55 <sup>0</sup> 48'	52 <sup>0</sup> 51'
11	58 <sup>0</sup> 13'	55 <sup>0</sup> 48'	52 <sup>0</sup> 51'
12	58 <sup>0</sup> 13'	55 <sup>0</sup> 48'	52 <sup>0</sup> 51'

Механизм более интенсивного снижения краевого угла для обработанного в комбинированном поле по сравнению с клеем, обработанным только в МП можно объяснить тем, что под воздействием МП и УЗ молекулярные цепи полимерной основы клея более активно выстраиваются по линиям напряженности полей.

Повышение растекаемости клея напрямую связано со снижением вязкости клея. Это подтверждается результатами (рис. 11.4, 11.5) специально проведенных исследований на вискозиметре ВЗ-4.

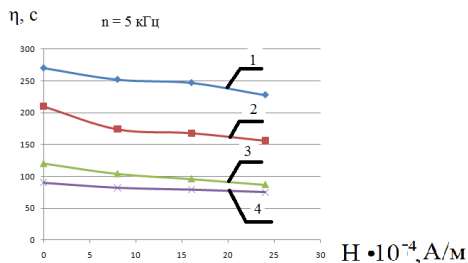


Рис. 11.4. Зависимость условной вязкости полимерного компонента клея от напряженности магнитного поля и ультразвуковых колебаний для клеев: марок 1 – БК-9; 2 – К-153; 3 – ПВА; 4 – КФ-Ж

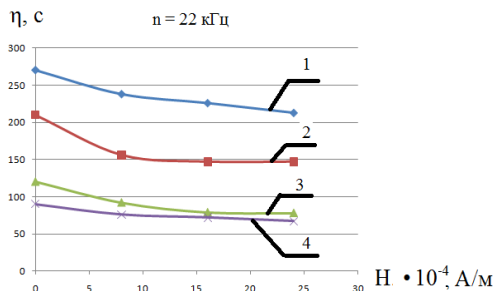


Рис. 11.5. Зависимость условной вязкости полимерного компонента клея от напряженности магнитного поля и ультразвуковых колебаний для клеев: марок 1 – ВК-9; 2 – К-153; 3 – ПВА; 4 – КФЖ

Результаты исследований, проведенные на рис. 11.4 и 11.5, свидетельствуют о снижении вязкости при обработке клеев в комбинированных полях. Повышение напряженности МП и частоты УЗ значительно снижает вязкость модифицированных клеев.

Протекающие под влиянием комбинированных полей структурные изменения полимерной матрицы клеев хорошо просматриваются на фотографиях, снятых с образцов клеев КФЖ и К-153 с помощью микроскопа Jeolю 6380 Lf и приведенных на рис. 11.6 и 11.7. Приведенные фотографии свидетельствуют о значительной перестройке структуры модифицированных клеев в сторону более плотной упаковки макромолекул клея.

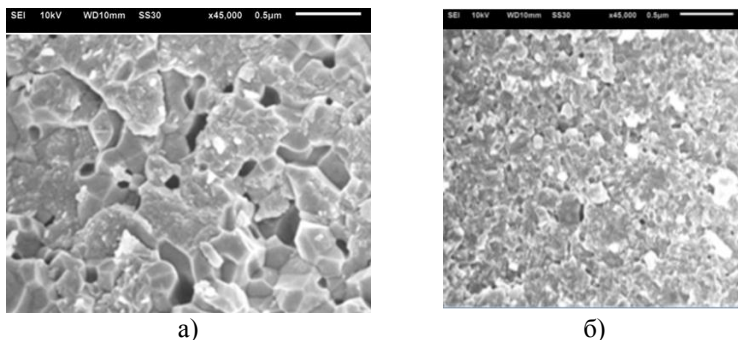


Рис. 11.6. Фотографии микроструктуры клея КФЖ: а – контрольный образец; б – подвергнутый обработке в магнитоультразвуковом поле при  $H=24 \cdot 10^4 \text{ А/м}$  и частоте 22 кГц

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

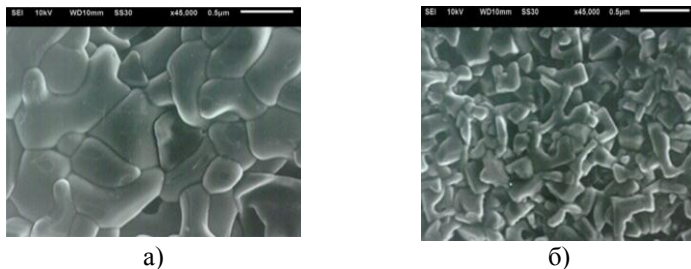


Рис. 11.7. Фотографии микроструктуры клея К-153: а – контрольный образец; б – подвергнутый обработке в магнитоультразвуковом поле при  $H=24 \cdot 10^4$  А/м и частоте 22 кГц

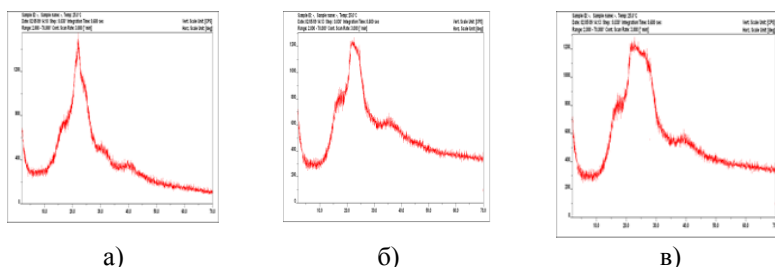


Рис. 11.8. Дифрактограммы  $I(2\Theta)$  клея КФ-Ж: а) – контрольный образец; б) подвергнутый обработке в МП при  $H=24 \cdot 10^4$  А/м; в) – подвергнутый обработке в магнитоультразвуковом поле при  $H=24 \cdot 10^4$  А/м и частоте 22 кГц

Еще более наглядный характер имеет информация в процессе проведения рентгеноструктурного анализа модифицированного клея, представленная в виде дифрактограмм, полученных на дифрактометре ARXX'TRA при напряжении 30 кВ и сила тока в 3 мА.

Из дифрактограмм рис. 11.8 видно, что после приложения магнитного поля и особенно магнитоультразвукового поля в полимерной матрице клея произошли существенные структурные изменения. Так, положение первого пика несколько сместилось в сторону меньших углов и произошло перераспределение высот субпиков. Высота правого субпика уменьшилась и появился небольшой субпик на левом склоне первого пика. Отсюда можно предположить, что под действием физических полей установившийся порядок в расположении атомов существенно изменился, поскольку они перешли в более выгодное энергетическое расстояние.

### **11.4 Клеевые соединения на основе клеев, модифицированных воздействием электрического поля**

Группой ученых из научного центра нелинейной волновой механики и технологии РАН [217] установлен эффект интенсификации фазовых и химических превращений полимерных композиционных материалов в жидком состоянии при резонансном вибрационном воздействии на них. Экспериментами показано, что при волновом воздействии повышается однородность и агрегативная устойчивость таких систем, улучшаются их физико-механические свойства.

Есть основания предполагать, что воздействие на полимерный клей МП или ЭП совместно с волновым полем (ВП) позволит создавать еще более прочные клеевые соединения по сравнению с воздействием одиночных полей.

Для реализации данного метода применялась высоковольтная установка [199]. Воздействие ВП на клей осуществлялось с помощью вибростенда ПЭ-680 с фиксированной частотой порядка от 15 до 70 Гц и с амплитудой колебаний от 0,25 до 1,5 мм.

Время физического воздействия составляло соответственно 20 и 30 мин.

Обработке подвергались полимерные компоненты эпоксидного клея К-153 и эпоксиполиамидного клея ВК-9. В качестве субстратов использовались сталь марки 20 и сплав Д16Т. Для исследований выбраны наиболее часто применяемые для склеивания металлических конструкций клеи, обладающие широким набором свойств, позволяющих создавать надежные клеевые соединения.

После двойной обработки в волновом и электрическом поле при заданных частоте механических колебаний и напряженности электрического поля полимерный компонент соединялся с отвердителем и полученный клей использовался для изготовления образцов в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 3 мм для исследования микротвердости на приборе ПМТ-3.

Для испытаний предела прочности при сдвиге применялись образцы из склеенных внахлестку металлических пластин толщиной 4 мм, длиной 45 мм и шириной 43 мм с клеевой прослойкой между ними, при равномерном отрыве использовались цилиндрические стержни диаметром 16 мм и длиной 40 мм также с клеевой прослойкой между ними.

Отверждение клеевой прослойки осуществлялось при давлении 0,3 МПа и температуре порядка 40 °С в термокафу в течение суток.

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

В табл. 11.3 приведены результаты исследований по влиянию электроволнового поля на микротвердость образцов.

Таблица 11.3

Зависимость микротвердости образцов из клеев от напряженности электрического поля и частоты механических колебаний

Марка клея	Напряженность электрического поля $E$ , В·см <sup>-1</sup>	Частота механических колебаний, Гц	Микротвердость кгс/мм <sup>2</sup>
ВК-9	0	0	7,3
ВК-9	100	0	8,4
ВК-9	300	0	8,9
ВК-9	820	0	9,6
ВК-9	1600	0	10,2
ВК-9	2100	0	11,8
ВК-9	100	10	8,8
ВК-9	300	10	9,6
ВК-9	820	10	10,1
ВК-9	1600	10	10,7
ВК-9	2100	10	12,2
ВК-9	100	20	9,0
ВК-9	300	20	9,8
ВК-9	820	20	10,7
ВК-9	1600	20	11
ВК-9	2100	20	12,4
ВК-9	100	30	9,1
ВК-9	300	30	9,7
ВК-9	820	30	10,8
ВК-9	1600	30	11,1
ВК-9	2100	30	12,4
К-153	0	0	10,5
К-153	100	0	11,2
К-153	300	0	12,3
К-153	820	0	13,7
К-153	1600	0	14,9
К-153	2100	0	16,7
К-153	100	10	11,6
К-153	300	10	12,7
К-153	820	10	14,1
К-153	1600	10	15,3
К-153	2100	10	17,1
К-153	100	20	12,1
К-153	300	20	13,1

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

К-153	820	20	14,6
К-153	1600	20	15,8
К-153	2100	20	17,9

Приведенные в табл. 11.3 данные опытов свидетельствуют о повышении микровердкости подвергнутого обработке отвержденного клея на 40 % по сравнению с необработанным. Также видно, что комбинированная обработка дает больший эффект, чем обработка только в электрическом поле. Одновременно можно констатировать, что максимальное значение микротвердости практически стабилизируется при напряженности электрического поля  $H=2100$  В/см и частоте колебаний в 20 Гц.

В табл. 11.4 представлены опытные данные по влиянию комбинированного физического поля на прочность клеевых соединений для двух разновидностей клеев и субстратов [218]. Из представленных в табл. 11.4 опытных данных видно, что для двух исследуемых клеев ВК-9 и К-153, воздействие на полимерную основу клеев электроволновым полем значительно повышает прочность клеевых соединений.

Таблица 11.4  
Зависимость предела прочности клеевых соединений на равномерный отрыв и сдвиг от напряженности электрического поля и частоты механических колебаний.

Марка клея	Напряженность электрического поля $E$ , В·см <sup>-1</sup>	Частота механических колебаний, Гц	Предел прочности на отрыв $\sigma$ , МПа для субстратов		Предел прочности на отрыв $\tau$ , МПа для субстратов	
			Сталь 20	Д16Т	Сталь 20	Д16Т
ВК-9	0	0	16,3	14,3	13,0	11,2
ВК-9	300	10	19,5	16,8	14,2	12,6
ВК-9	820	10	21,4	18,2	17,4	15,1
ВК-9	1600	10	23,4	20,4	18,9	16,8
ВК-9	2100	10	25,8	22,1	19,9	17,5
ВК-9	300	20	20,2	17,0	15,0	13,1
ВК-9	820	20	22,8	18,8	18,0	15,2
ВК-9	1600	20	24,6	20,4	19,2	16,8
ВК-9	2100	20	26,4	21,8	20,4	18,9
К-153	0	0	10,5	9,1	6,3	5,1
К-153	300	10	12,4	11,2	8,2	6,9



**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

К-153	820	10	13,8	12,3	9,1	8,5
К-153	1600	10	14,9	12,9	9,6	8,8
К-153	2100	10	15,3	13,8	10,2	9,3
К-153	300	20	13,2	11,8	11,0	9,8
К-153	820	20	14,4	13,0	11,8	10,3
К-153	1600	20	15,3	13,9	12,4	11,0
К-153	2100	20	16,0	14,8	13,8	11,9
К-153	300	30	13,4	11,9	11,0	9,9
К-153	820	30	13,2	13,2	11,7	10,4
К-153	1600	30	13,9	13,9	12,5	11,0
К-153	2100	30	14,9	14,9	13,8	11,9

Так, для соединения на основе клея ВК-9 с субстратом из стали марки 20 при обработке в ЭП напряженностью  $E=2100$  В/см и ВП с частотой механических колебаний в 20 Гц предел прочности на равномерный отрыв повышается с 16,3 МПа до 26,4 МПа и предел прочности на сдвиг соответственно с 13,0 МПа до 20,4 МПа.

Подобный эффект просматривается и для клея марки К-153. Следует также отметить, что, как и при исследовании микротвердости при значении  $E=2100$  В/см и частоте механических колебаний  $n=20$  Гц зависимость  $\sigma=f(E)$  вырождается, т.е. наступает момент максимально возможного воздействия электроволнового поля на структуру полимерной матрицы клея.

Подтверждение процесса перестройки и упорядочения структуры обработанных в электроволновом поле клеев являются результаты проведенного рентгеноструктурного анализа. Исследования проводились, как и ранее на дифрактометре ARZX'ТРА при напряжении 30 кВ и силе тока 30 мА. В качестве источника излучения применялась рентгеновская трубка с медным катодом.

Из приведенной рис. 11.9 дифрактограммы видно, что приложение электроволнового поля с параметрами  $E=1600$  В/см и  $n=20$  Гц для клея ВК-9 привело к упорядочению структуры клея. Основной пик сместился в сторону меньших углов и уменьшилась высота пика и субпиков.

Можно полагать, что под действием электроволнового поля существующий порядок в расположении атомов изменился в сторону более выгодного локального энергетического состояния. Кроме этого, как видно из рис. 11.10, под действием электроволнового поля уменьшаются межатомные расстояния, что фиксируется смещением пиков  $G(r)$  в сторону уменьшения  $r$ . Очевидно, что причиной сближения рентгенорассеивающих атомов является дополнительное

притяжение, которое наводится от воздействия комбинированного физического поля.

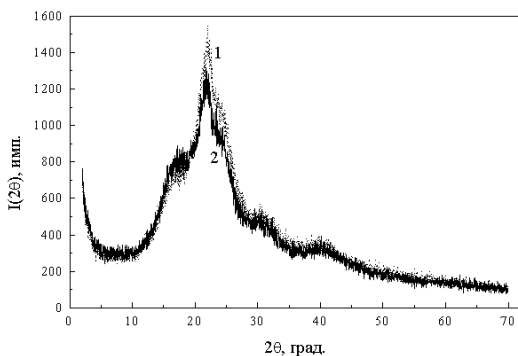


Рис. 11.9. Дифрактограммы  $I(2\theta)$  клея ВК-9: 1 – после обработки электроволновым полем; 2 – без обработки

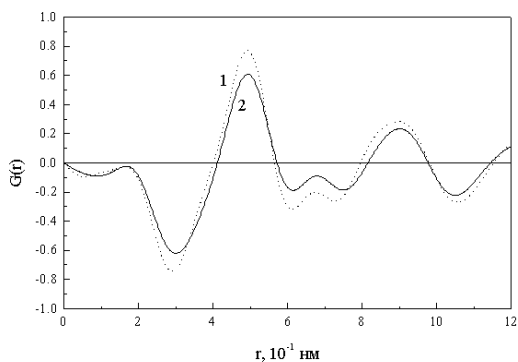


Рис. 11.10. Приведенные функции радиального распределения клея ВК-9: 1 – после обработки электроволновым полем; 2 – без обработки

Если исходить из простоты реализации метода и ограниченности энергозатрат, то предлагаемый метод может найти широкое применение в условиях производства.

## **ГЛАВА 12 СОЕДИНЕНИЯ НА КЛЕЯХ С КЛЕЕВОЙ ПРОСЛОЙКОЙ ПОВЫШЕННОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ**

Выше отмечалось, что в настоящее время при создании теплонапряженных технических систем с клеевыми соединениями зачастую требуется хорошая тепловая проводимость через клеевые прослойки. Предлагается метод, в основу которого заложено введение в клей порошковых металлических наполнителей ферромагнитной природы с последующей обработкой в МП клеевой прослойки на основе дисперснонаполненного клея.

### **12.1 Механизм создания теплопроводных клеевых прослоек, модифицированных воздействием МП**

Для более глубокого понимания механизма структурных изменений для дисперснонаполненных клеев под воздействием МП рассмотрен случай для ненаполненного клея. Приведенные выше результаты по воздействию на полимерные полимерные клеи МП свидетельствуют о создании упорядоченных однородных структур, повышающих прочность клеевых соединений. Есть основания полагать и об изменениях в процессах теплопереноса в ориентированных полимерных структурах [221, 222], когда теплопроводность должна повышаться.

Для подтверждения экспериментального подтверждения высказанного предположения проводились лабораторные испытания на полимерных пленках из смолы ЭДП и 10 % по объему ПЭПА и из эпоксидно-полисульфидного клея марки К-153. На установке для магнитной обработки осуществлялось воздействие МП на образцы в виде клеевых прокладок (пленок) в неотвержденном состоянии толщиной до 1,5 мм, помещенных во фторопластовые кюветы с поверхностями, покрытыми антиадгезивом. После отверждения пленки исследовались на теплопроводность в режиме нестационарного температурного поля на установке (рис. 12.1), функционирующий по методу двух температурно-временных интервалов [223]. Результаты исследований приведены в табл. 12.1.

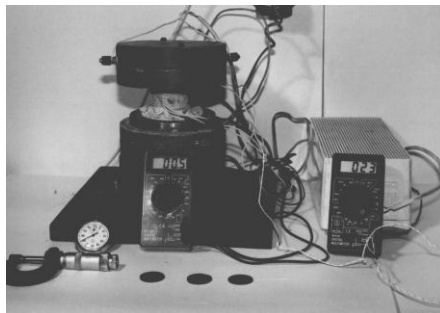


Рис. 12.1. Общий вид установки для определения коэффициента теплопроводности клеевых прослоек

Представленные в табл. 12.1 результаты исследований свидетельствуют о росте коэффициента теплопроводности магнитообработанных клеевых прослоек по сравнению с необработанными.

Таблица 12.1  
Зависимость коэффициента теплопроводности клеевых прослоек от напряженности МП

Марка клея	Коэффициент теплопроводности клеевых прослоек от напряженности МП					
	0	6,4	10,8	16	20,8	24
ЭДП+ПЭПА	0,185	0,19	0,2	0,215	0,255	0,256
К-153	0,19	0,2	0,21	0,23	0,259	0,26

Подтверждением природы повышения теплопроводности магнитообработанных прослоек являются микрофотографии полученные на микроскопе Jeolю 6380 Lf. На снимке рис. 12.2 обработанной пленки видны ориентированные в направлении силовых линий микроструктуры клея.

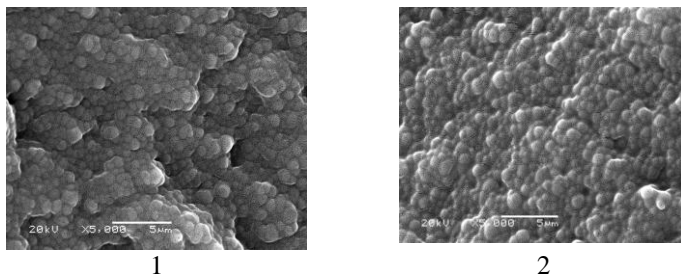


Рис. 12.2. Микрофотографии клеевых прослоек на основе ЭДП+ПЭПА:  
1 – до обработки; 2 – после обработки магнитным полем напряженностью  
 $H=16 \cdot 10^4$  А/м

Процесс теплопереноса через полимеры с дисперсным наполнителем усложняется [224]. Ранее установлено [225], что введение дисперсного наполнителя в полимерную матрицу вызывает ее «возмущение», которое вызывает широкий спектр изменений на молекулярном, топологическом и надмолекулярном уровнях структуры, что приводит к изменению свойств полимерных композитов по сравнению с матричным состоянием полимера. При этом определяющее влияние на формирование в дисперснонаполненных полимерах процесс взаимодействия полимера с частицами наполнителя. Если принять энергию взаимодействия кинетических единиц макромолекул полимера друг на друга через  $U_{11}$ , энергию взаимодействия единицы полимера с частицами наполнителя через  $U_{12}$ , и энергию взаимодействия частиц наполнителя друг с другом через  $U_{22}$ , то могут иметь место несколько вариантов взаимодействия полимера с наполнителем.

Так, если  $U_{11} > U_{12}$  и  $U_{22} > U_{12}$ , то в процессе перемешивания компонентов образуются агломераты частиц наполнителя, которые препятствуют образованию теплопроводящей структуры. При условии, когда  $U_{12} > U_{11}$  и  $U_{22} > U_{12}$ , образуются прочные связи полимера с наполнителем, при этом частицы наполнителя покрываются слоем полимера и система в целом имеет более высокую тепловую проводимость.

Еще большей теплопроводимости клеевых прослоек можно достичь при условии, когда  $U_{22} > U_{12}$  и  $U_{22} > U_{11}$ , для чего намагнитенными частицами, передается полимеру и сформировавшаяся система ведет себя как сплошная однородная среда, реагирующая на магнитное поле.

Следует иметь в виду, что взаимодействие частиц наполнителя между собой в значительной степени определяет структурное состояние клеевой композиции. В случае, когда потенциальная энергия этого взаимодействия меньше  $kT$ , частицы наполнителя не будут группироваться и система становится непроводящей или малопроводящей. Под действием же сил физического поля агрегаты из частиц укрупняются, выстраиваясь вдоль силовых линий, в результате чего данная система приобретает свойства хорошего проводника.

Из приведенных выше положений можно сделать вывод, что на поведение наполненной клеевой композиции в условиях клеевой прослойки оказывают влияние напряженность физического поля, концентрация, а также дисперсность наполнителя.

Определенное влияние на процесс формирования структуры клея в магнитном поле оказывает температурный режим его отверждения. Тепловое воздействие на ориентированную структуру клеевой прослойки ускоряет процесс замораживания цепочечных образований из частиц наполнителя. Возникающее при тепловом воздействии движение частиц клея накладывает определенное влияние на процесс взаимодействия его компонентов.

Очевидно, что для создания ориентированной структуры в клеевой прослойке энергия сил взаимодействия частиц наполнителя должна превышать энергию их теплового движения. В свою очередь макромолекулы полимера, взаимодействуя с частицами наполнителя, участвуют в тепловом движении. Энергия этого взаимодействия  $U_{12} \sim kT$  ( $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура отверждения клея). За счет теплового движения энергия внешнего магнитного поля, полученная намагниченными частицами, передается полимеру и сформировавшаяся система ведет себя как сплошная однородная среда, реагирующая на магнитное поле.

Следует иметь в виду, что взаимодействие частиц наполнителя между собой в значительной степени определяет структурное состояние клеевой композиции. В случае, когда потенциальная энергия этого взаимодействия меньше  $kT$ , частицы наполнителя не будут группироваться и система становится непроводящей или малопроводящей. Под действием же сил физического поля агрегаты из частиц укрупняются, выстраиваясь вдоль силовых линий, в результате чего данная система приобретает свойства хорошего проводника.

Из приведенных выше положений можно сделать вывод, что на поведение наполнителей клеевой композиции в условиях клеевой прослойки оказывают влияние напряженность физического поля, концентрация, а также дисперсность наполнителя.

Определенное влияние на процесс формирования структуры клея в магнитном поле оказывает температурный режим его отверждения. Тепловое воздействие на ориентированную структуру клеевой прослойки ускоряет процесс замораживания цепочечных образований из частиц наполнителя. Возникающее при тепловом воздействии движение частиц клея накладывает определенное влияние на процесс взаимодействия его компонентов.

Очевидно, что для создания ориентированной структуры в клеевой прослойке энергия сил взаимодействия частиц наполнителя должна превышать энергию их теплового движения. В свою очередь макромолекула полимера, взаимодействуя с частицами наполнителя, участвуют в тепловом движении. Энергия этого взаимодействия  $U_{12} \sim KT$  ( $K$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура отверждения клея). За счет теплового движения энергия внешнего магнитного поля, полученная намагниченными частицами, передается полимеру, и сформировавшаяся система ведет себя как сплошная однородная среда, реагирующая на магнитное поле.

Следует иметь в виду, что взаимодействие частиц наполнителя между собой в значительной степени определяет структурное состояние клеевой композиции. В случае, когда потенциальная энергия этого взаимодействия меньше  $KT$ , частицы наполнителя не будут группироваться и система становится непроводящей или малопроводящей. Под действием же сил физического поля агрегаты из частиц укрупняются, выстраиваясь вдоль силовых линий, в результате чего данная система приобретает свойства хорошего проводника. В этом случае под действием МП частицы наполнителя из металлов ферромагнитной природы должны намагничиваться и между ними возникает взаимодействие, в результате чего частицы выстраиваются вдоль силовых линий физического поля, как это видно из рис. 12.3 и 12.4, создавая хорошо теплопроводящие структуры. При этом следует отметить, что в этом случае решается также проблема сохранения мкм повышения прочности клеевых соединений.

Из приведенных выше данных по структурированию клеевых прослоек в процессе модифицирования есть основания сделать вывод, что на поведение наполненной клеевой композиции в условиях клеевой прослойки оказывают влияние напряженность физических полей, концентрация и дисперсность наполнителя.

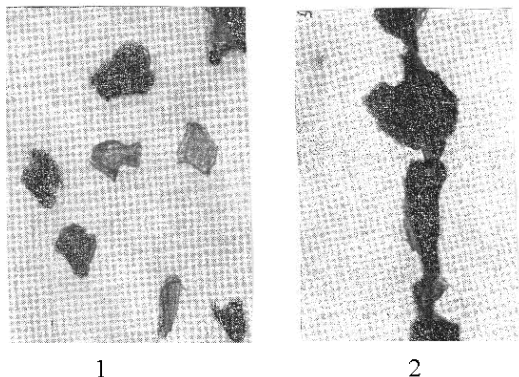


Рис. 12.3. Микрофотография частиц порошка ПНК в эпоксидной композиции на основе смолы ЭДП, отвержденной в магнитном поле напряженностью  $H=16 \cdot 10^4$  А/м.

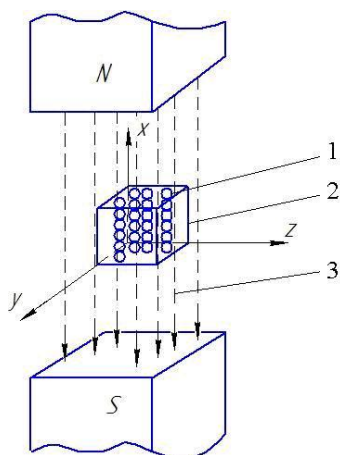


Рис. 12.4. Схема формирования цепочечных теплопроводящих структур в однородном магнитном поле: 1 – металлические цепочки; 2 – элементарная ячейка теплопроводящего полимерного материала; 3 – направление силовых линий магнитного поля

## 12.2 Модель процесса теплопроводности наполнителя клеевых прослоек, модифицированных воздействием МП

Смоделируем процесс теплопроводности клеевой прослойки на основе дисперснонаполненного клея, подвергнутого воздействия



МП. На рис. 12.4 представлена модельная схема сформированных стержневых теплопроводящих структур.

Вводятся следующие допущения:

1. Рассматривается монодисперсный наполнитель в виде частиц сферической формы.
2. При любых концентрациях наполнителя в полимерной матрице под влиянием внешнего МП частицы соединяются друг с другом, изолированные друг от друга стержни.
3. Теплопроводность каждого стержня, составленного из отдельных частиц наполнителя, принимается с сопротивлением, эквивалентным сопротивлению металлического стержня, длина и поперечное сечение которого идентично длине образовавшегося стержня и поперечному сечению частицы.

Найдем количество стержней из частиц наполнителя в  $1 \text{ см}^3$  клеевой прослойки, образовавшихся в процессе воздействия поля.

С учетом первого допущения можно определить объем частицы наполнителя:

$$V_{\text{част}} = \frac{4}{3} \pi \left( \frac{\bar{d}}{2} \right)^3 \quad (12.1)$$

где  $\bar{d}$  – приведенный диаметр частиц наполнителя.

Тогда общее число частиц наполнителя в выбранном объеме прослойки при значении его концентрации  $C$  в процентах по объему от полимера равняется

$$N = \frac{C}{100 \cdot V_{\text{част}}} = \frac{6C}{100 \cdot \pi \bar{d}^3} \quad (12.2)$$

Принимая во внимание второе допущение, можно найти количество частиц, образующих один стержень:

$$n = \frac{\ell_{\text{стерж}}}{\bar{d}} \quad (12.3)$$

где  $\ell_{\text{стерж}}$  – длина стержня.

Отсюда можно определить плотность теплопроводящих структур или число стержней в  $1 \text{ см}^3$  прослойки или приходящихся на  $1 \text{ см}^2$  поперечного сечения ячейки, перпендикулярного линиям физического поля, т.е.

$$m = \frac{N}{n} = \frac{6C}{100 \cdot \pi \bar{d}^2} \quad (12.4)$$

Если принять, что поперечная площадь сечения частицы наполнителя равняется

$$S_{\text{част}} = \frac{\pi \bar{d}^2}{4} \quad (12.5)$$

то

$$m = \frac{3C}{100 \cdot 2S_{\text{част}}} \quad (12.6)$$

Число образовавшихся при воздействии МП стержней в любом объеме  $V_{\text{яч}}$  определяется из формулы

$$M = \frac{3CV_{\text{яч}}}{100 \cdot 2S_{\text{част}} \cdot \ell_{\text{стерж}}} \quad (12.7)$$

Если считать, что  $\frac{V_{\text{яч}}}{\ell_{\text{стерж}}} = S_{\text{яч}}$ , то

$$M = \frac{3CS_{\text{яч}}}{100 \cdot 2S_{\text{част}}} \quad (12.8)$$

Здесь  $S_{\text{яч}}$  – поперечное сечение рассматриваемой ячейки прослойки.

Теперь перейдем к нахождению термического сопротивления  $1 \text{ см}^2$  модифицированной прослойки. Исходя из третьего приближения, термосопротивление одного стержня равняется

$$R_{\text{стерж}} = \frac{\ell_{\text{стерж}}}{\lambda_M \cdot S_{\text{част}}} \quad (12.9)$$

где  $\lambda_M$  – коэффициент теплопроводности материала частицы.

Если считать, что все стержни из частиц наполнителя в  $1 \text{ см}^3$  представляют собой одинаковые, параллельно соединенные термосопротивления, при условии тепловой непроводимости полимерной части прослойки в ячейке, то полное сопротивление  $1 \text{ см}^3$  теплопроводящей ДНПМ равняется

$$R_{\text{яч}} = \frac{R_{\text{стерж}}}{m} = \frac{200}{\lambda_M \cdot 3C} \quad (12.10)$$

Из формулы (12.10) видно, что термическое сопротивление  $1 \text{ см}^3$  теплопроводящей системы не зависит от размера частиц, а зависит только от объемной концентрации наполнителя. Вместе с тем необходимо иметь ввиду, что с увеличением объемной концентрации быстро нарушается первое допущение и термосопротивление начинает заметно зависеть от размеров частиц наполнителя.

Согласно рис. 12.4 теплопроводность через выделенную в массиве прослойки обработанной в физическом поле, элементарную ячейку в форме куба можно представить, как теплопроводность через систему с дальним порядком, тепловые свойства которой аналогичны тепловым свойствам системы в целом. Очевидно, что теплоперенос в микрообъемах, подобных рис. 12.4, происходит на молекулярном и

атомных уровнях, хотя в феноменологическом приближении закон теплопроводности устанавливается уравнением Фурье.

Более корректным представляется способ аналитического нахождения коэффициента теплопроводности модифицированной дисперснонаполненной прослойки через определение термосопротивления, возникающего при прохождении теплового потока через клеевую прослойку, принимая условие, что часть тепла идет через полимерную основу клея, а другая часть через стержни.

Аналитически это запишется в виде

$$\frac{1}{R_{пр}} = \frac{1}{R_{кл}} + \frac{1}{R_{стерж}} \quad (12.11)$$

Здесь  $R_{пр}$ ,  $R_{кл}$ ,  $R_{стерж}$  – соответственно термические сопротивления прослойки, полимера и стержней из частиц наполнителя.

$$\frac{1}{R_{пр}} = \frac{\lambda_k}{\delta} + \frac{1}{R_{стерж}} \quad (12.12)$$

где  $\lambda_k$  – коэффициент теплопроводности клея;  $\delta$  – толщина прослойки.

Основная часть расчета по формуле (12.12) состоит в нахождении термосопротивления  $R_{ст}$ , основной вклад в которое вносят, так называемые контактные термосопротивления  $R_k$ , возникающие за счет стягивания теплового потока к площадкам фактического контакта между частицами наполнителя [226]. Это сопротивление по своей природе носит объемный характер и является внутренним. Его действие можно считать, как удлинение образовавшихся стержней из частиц наполнителя.

Для определения контактного термосопротивления для единичного микроконтакта выделим в системе элементарную ячейку в виде сферы (шара), находящейся в контакте с двумя другими сферами сверху и снизу.

Следует отметить, что ранее предложенные решения [227-232] в силу необоснованных и спорных приближений вызывают сомнения в корректности их использования при решении данной задачи.

В данном случае предлагается использовать аналитический метод быстрых разложений [233, 234].

Примем следующие допущения:

1. Радиус круговой площадки контакта между шарами  $a$  задается.
2. На контактных площадках заданы постоянный тепловой поток, одинаковый по величине и противоположный по знаку.
3. Остальная поверхность шара адиабатна.

Последнее условие в целом справедливо, поскольку теплопроводность полимера значительно меньше теплопроводности материала наполнителя ( $\frac{\lambda_n}{\lambda_p} \approx 200 \dots 220$ ).

Стационарную задачу теплопроводности будем решать в сферических координатах  $(r, \theta, \varphi)$ , когда температурное поле  $T$  не зависит от окружного угла  $\varphi$ , т. е.  $T = T(r, \theta)$ .

Область шара разобьем на три части: области  $\Omega_1$  и  $\Omega_3$  конические, между которыми находится средняя часть шара  $\Omega_2$ . Области  $\Omega_i$  определим неравенствами

$$\Omega_1 = \left\{ 0 \leq r \leq R_0, \frac{\pi}{2} - \theta_0 \leq \psi \leq \frac{\pi}{2} \right\}, \quad \Omega_3 = \left\{ 0 \leq r \leq R_0, -\frac{\pi}{2} \leq \psi \leq \theta_0 - \frac{\pi}{2} \right\},$$

$$\Omega_2 = \left\{ 0 \leq r \leq R_0, \theta_0 - \frac{\pi}{2} \leq \psi \leq \frac{\pi}{2} - \theta_0 \right\}.$$

Здесь  $\theta_0 = \frac{a}{R_0}$ .

Уравнение теплопроводности запишем в виде

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial T_i}{\partial \theta} \right) = 0, \quad (12.13)$$

$i = 1 \div 3; 0 \leq r \leq R_0, 0 \leq \theta \leq \pi.$

Здесь температуры  $T = T_1$  и  $T = T_3$  - в областях верхнего  $\Omega_1$  и нижнего  $\Omega_3$  полярных конусов. В остальной части шара при  $i = 2$  температура  $T = T_2$  соответствует средней его части  $\Omega_2$  между полярными конусами.

Граничные условия для уравнения (12.13) запишем в форме Неймана

$$\left. \frac{\partial T_1}{\partial r} \right|_{r=R_0} = q(\theta) \quad \text{при} \quad 0 \leq \theta \leq \theta_0, \quad (12.14)$$

$$\left. \frac{\partial T_2}{\partial r} \right|_{r=R_0} = 0 \quad \text{при} \quad \theta_0 \leq \theta \leq \pi - \theta_0,$$

$$\left. \frac{\partial T_3}{\partial r} \right|_{r=R_0} = -q(\pi - \theta) \quad \text{при} \quad \pi - \theta_0 \leq \theta \leq \pi.$$

На смежной границе верхнего и среднего конусов должны выполняться условия сопряжения между температурными полями  $T_1$  и  $T_2$ , которые выражаются в равенстве температур и тепловых потоков:

$$T_1|_{\theta=\theta_0} = T_2|_{\theta=\theta_0}, \quad \frac{\partial T_1}{\partial \theta}|_{\theta=\theta_0} = \frac{\partial T_2}{\partial \theta}|_{\theta=\theta_0}. \quad (12.15)$$

Аналогичные условия имеют место и на границе раздела областей  $\Omega_2$  и  $\Omega_3$ :

$$T_3|_{\theta=\pi-\theta_0} = T_2|_{\theta=\pi-\theta_0}, \quad \frac{\partial T_3}{\partial \theta}|_{\theta=\pi-\theta_0} = \frac{\partial T_2}{\partial \theta}|_{\theta=\pi-\theta_0}. \quad (12.16)$$

Сделаем замену переменной

$$\theta = \frac{\pi}{2} - \psi, \quad (12.17)$$

так, что уравнение экваториальной плоскости шара будет иметь вид  $\psi = 0$ .

В новой переменной уравнение теплопроводности (12.13) примет форму:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{\cos \psi} \frac{\partial}{\partial \psi} \left( \cos \psi \frac{\partial T_i}{\partial \psi} \right) = 0, \quad i = 1 \div 3; \quad 0 \leq r \leq R_0, \quad -\frac{\pi}{2} \leq \psi \leq \frac{\pi}{2}. \quad (12.18)$$

Запишем граничные условия (12.14) – (12.16) в новых переменных

$$\left. \frac{\partial T_1(r, \psi)}{\partial r} \right|_{r=R_0} = q(\psi) \quad \text{при} \quad \frac{\pi}{2} - \theta_0 \leq \psi \leq \frac{\pi}{2}, \quad (12.19)$$

$$\left. \frac{\partial T_2(r, \psi)}{\partial r} \right|_{r=R_0} = 0 \quad \text{при} \quad \theta_0 - \frac{\pi}{2} \leq \psi \leq \frac{\pi}{2} - \theta_0,$$

$$\left. \frac{\partial T_3(r, \psi)}{\partial r} \right|_{r=R_0} = -q(\pi - \psi) \quad \text{при} \quad -\frac{\pi}{2} \leq \psi \leq \theta_0 - \frac{\pi}{2}.$$

$$T_1|_{\psi=\frac{\pi}{2}-\theta_0} = T_2|_{\psi=\frac{\pi}{2}-\theta_0}, \quad \frac{\partial T_1}{\partial \psi}|_{\psi=\frac{\pi}{2}-\theta_0} = \frac{\partial T_2}{\partial \psi}|_{\psi=\frac{\pi}{2}-\theta_0}. \quad (12.19)$$

$$T_3|_{\psi=\theta_0-\frac{\pi}{2}} = T_2|_{\psi=\theta_0-\frac{\pi}{2}}, \quad \frac{\partial T_3}{\partial \psi}|_{\psi=\theta_0-\frac{\pi}{2}} = \frac{\partial T_2}{\partial \psi}|_{\psi=\theta_0-\frac{\pi}{2}}. \quad (12.21)$$

К граничным условиям (12.19 – 12.21) добавим условия отсутствия тепловых потоков через ось симметрии:

$$\left. \frac{\partial T_1}{\partial \psi} \right|_{\psi \rightarrow \frac{\pi}{2}} = 0, \quad \left. \frac{\partial T_2}{\partial \psi} \right|_{\psi \rightarrow \frac{\pi}{2}} = 0. \quad (12.22)$$

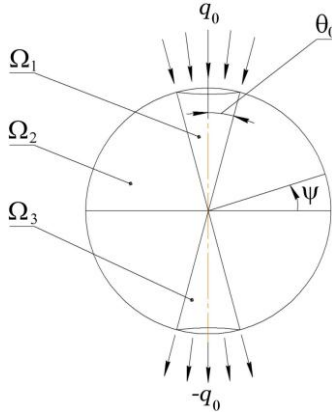


Рис. 7.5. Области шара

По постановке задачи тепловые потоки в шаре антисимметричны относительно экваториальной плоскости и потому после выполнения граничных условий для верхней части шара из (12.19) и (12.20) при  $0 \leq \psi \leq \frac{\pi}{2}$ , граничные условия для нижней его части из (12.19) и (12.21) при  $-\frac{\pi}{2} \leq \psi \leq 0$  будут выполнены автоматически. Учитывая данное свойство, задачу достаточно рассмотреть только для верхней части шара от его экватора при  $0 \leq \psi \leq \frac{\pi}{2}$ .

Для использования метода быстрых разложений необходимо потребовать выполнение условия гладкости тепловых потоков  $q(\psi) \in C^{(2)}(\psi \in [0, \pi/2])$  на всей верхней части границы шара, т.е.  $q(\psi)$  определить так, чтобы на концах отрезка  $\psi \in [\pi/2 - \theta_0, \pi/2 - \theta_0 + \delta_0]$ , где  $\delta_0$  – малый буферный угол, потоки  $q(\psi)$  непрерывно изменялись в пределах  $[0, q_0]$  и при этом первая и вторая производные  $q'(\psi), q''(\psi)$

на концах данного малого отрезка были равны нулю. Предложим следующую зависимость для  $q(\psi)$ :

$$q(\psi) = \frac{q_0}{\delta_0^5} \left( 6 \left( \psi + \theta_0 - \frac{\pi}{2} \right)^5 - 15 \delta_0 \left( \psi + \theta_0 - \frac{\pi}{2} \right)^4 + 10 \delta_0^2 \left( \psi + \theta_0 - \frac{\pi}{2} \right)^3 \right), \quad (12.23)$$

$$\psi \in \left[ \frac{\pi}{2} - \theta_0, \frac{\pi}{2} - \theta_0 + \delta_0 \right];$$

$$q(\psi) = q_0, \quad \psi \in \left[ \frac{\pi}{2} - \theta_0 + \delta_0, \frac{\pi}{2} \right].$$

В соответствии с методом быстрых разложений температуры  $T_1(r, \psi)$ ,  $T_2(r, \psi)$  и тепловой поток  $q(\psi)$  представим следующими суммами специальных граничных функций и быстрыми рядами Фурье по синусам

$$T_1(r, \psi) = U_0(r) + \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0} (U_1(r) - U_0(r)) + \sum_{n=1}^{\infty} A_n(r) \sin n\pi \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0}, \quad (12.24)$$

$$U_0(r) = T_1(r, \psi) \Big|_{\psi=\pi/2-\theta_0}, \quad U_1(r) = T_1(r, \psi) \Big|_{\psi=\pi/2}, \quad \psi \in [\pi/2 - \theta_0, \pi/2].$$

$$T_2(r, \psi) = V_0(r) + \frac{\psi}{\pi/2 - \theta_0} (V_1(r) - V_0(r)) + \sum_{n=1}^{\infty} B_n(r) \sin n\pi \frac{\psi}{\pi/2 - \theta_0}, \quad (12.25)$$

$$V_0(r) = T_2(r, \psi) \Big|_{\psi=0}, \quad V_1(r) = T_2(r, \psi) \Big|_{\psi=\pi/2-\theta_0}, \quad \psi \in [0, \pi/2 - \theta_0].$$

$$q(\psi) = \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0} q_0 + \sum_{n=1}^{\infty} q_n \sin n\pi \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0}, \quad \psi \in [\pi/2 - \theta_0, \pi/2]. \quad (12.26)$$

В выражениях (12.24) – (12.26) все слагаемые перед рядами представляют собой, так называемые, граничные функции, которые обеспечивают быструю сходимость этих рядов и возможность их двукратного почленного дифференцирования по переменной  $\psi$  (12.22). Здесь  $A_n(r), B_n(r), q_n$  – коэффициенты разложений на соответственных промежутках, определяемые по формулам:

$$A_n(r) = \frac{2}{\theta_0} \int_{\pi/2-\theta_0}^{\pi/2} \left( T_1(r, \psi) - U_0(r) - \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0} (U_1(r) - U_0(r)) \right) \sin n\pi \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0} d\psi, \quad (12.17)$$

$$B_n(r) = \frac{2}{\pi/2 - \theta_0} \int_0^{\pi/2-\theta_0} \left( T_2(r, \psi) - V_0(r) - \frac{\psi}{\pi/2 - \theta_0} (V_1(r) - V_0(r)) \right) \sin n\pi \frac{\psi}{\pi/2 - \theta_0} d\psi,$$

$$q_n = \frac{2}{\theta_0} \int_{\pi/2-\theta_0}^{\pi/2} \left( q(\psi) - \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0} q_0 \right) \sin n\pi \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0} d\psi.$$

Поскольку  $T_1(r, \psi), T_2(r, \psi)$  – заранее неизвестные, то формулы для  $A_n(r), B_n(r)$  из (12.27) использовать не представляется возможным.

После интегрирования по переменной  $\psi$  с помощью зависимости (12.23) получим  $q_n$  в явном виде:

$$\begin{aligned} q_n &= \frac{2q_0}{\theta_0 \delta_0^5} \left[ -\frac{\theta_0 \delta_0^5}{n\pi} \cos n\pi \frac{\delta_0}{\theta_0} - 60 \frac{\theta_0^4 \delta_0^2}{n^4 \pi^4} \sin n\pi \frac{\delta_0}{\theta_0} - 360 \frac{\theta_0^5 \delta_0}{n^5 \pi^5} \left( 1 + \cos n\pi \frac{\delta_0}{\theta_0} \right) + \right. \\ &+ 720 \frac{\theta_0^6}{n^6 \pi^6} \sin n\pi \frac{\delta_0}{\theta_0} \left. \right] + \frac{2}{\theta_0} \frac{q_0 \theta_0}{n\pi} \left( \cos n\pi \frac{\delta_0}{\theta_0} - (-1)^n \right) + \frac{2q_0}{n\pi} (-1)^n = \\ &= q_0 \frac{5n\pi}{7\theta_0^2} \delta_0^2 + \frac{2}{\theta_0} \frac{q_0 \theta_0}{n\pi} \left( \cos n\pi \frac{\delta_0}{\theta_0} - (-1)^n \right) + \frac{2q_0}{n\pi} (-1)^n + O\left(\frac{\delta_0^4}{\theta_0^4}\right). \end{aligned} \quad (12.28)$$

Перечислим все неизвестные величины в (12.24) и (12.25), зависящие только от радиуса  $R$ , через которые выражается решение поставленной задачи:

$$U_0(r), U_1(r), V_0(r), V_1(r), A_n(r), B_n(r); n=1, 2, \dots \quad (12.29)$$

Таким образом, задача о нахождении двух функций  $T_1(r, \psi), T_2(r, \psi)$  от двух переменных  $r, \psi$  сведена к задаче о нахождении  $4+2N$  функций из (12.29), зависящих только от одной переменной  $r$ . Для их нахождения воспользуемся дифференциальными уравнениями (6) и граничными условиями (12.19), (12.20). Подставим  $T_i(r, \psi)$  ( $i=1, 2$ ) из (12.24, 12.25) в граничные условия (12.19) для  $T_1$  и  $T_2$ :

$$\begin{aligned} U'_0(R_0) + \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0} (U'_1(R_0) - U'_0(R_0)) + \sum_{n=1}^{\infty} A'_n(R_0) \sin n\pi \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0} = \\ = \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0} q_0 + \sum_{n=1}^{\infty} q_n \sin n\pi \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0}, \quad \psi \in \left( \frac{\pi}{2} - \theta_0, \frac{\pi}{2} \right); \\ V'_0(R_0) + \frac{\psi}{\pi/2 - \theta_0} (V'_1(R_0) - V'_0(R_0)) + \sum_{n=1}^{\infty} B'_n(R_0) \sin \frac{n\pi\psi}{\pi/2 - \theta_0} = 0, \quad \psi \in \left[ 0, \frac{\pi}{2} - \theta_0 \right). \end{aligned} \quad (12.30)$$

Отсюда получаем следующие граничные условия для функций, перечисленных в (12.29):

$$U'_0(R_0) = 0, \quad U'_1(R_0) = q_0, \quad A'_n(R_0) = q_n, \quad V'_0(R_0) = V'_1(R_0) = B'_n(R_0) = 0 \quad (12.31)$$

Для нахождения  $2N+4$  неизвестных функций (12.29) замкнутую систему получим после выполнения граничных условий (12.20), (12.22) и уравнения теплопроводности (12.18). При этом граничное условие (12.21) будет выполнено автоматически.

Из условий сопряжений (12.20) температурных полей  $T_i(r, \psi)$  ( $i=1, 2$ ) на границе областей  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$  при  $\psi = \frac{\pi}{2} - \theta_0$  будем иметь два уравнения:



$$U_0(r) = V_1(r), \quad (12.32)$$

$$U_1(r) - U_0(r) + \sum_{n=1}^{\infty} n\pi A_n(r) = \frac{2\theta_0}{\pi - 2\theta_0} (V_1(r) - V_0(r)) + \sum_{n=1}^{\infty} B_n(r) \frac{2\theta_0 n\pi}{\pi - 2\theta_0} (-1)^n.$$

После подстановки  $T_1$  из (12.24) в условие (12.22) получим третье уравнение

$$U_1(r) - U_0(r) = - \sum_{n=1}^{\infty} n\pi (-1)^n A_n(r) \quad (12.33)$$

Подставим  $T_i(r, \psi)$  из (12.24) и (12.25) в уравнение теплопроводности (12.18):

$$\frac{d}{dr} (r^2 U_0'(r)) + \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0} \frac{d}{dr} (r^2 (U_1'(r) - U_0'(r))) + \quad (12.34)$$

$$+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{d}{dr} (r^2 A_n'(r)) \sin n\pi \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0} + \frac{1}{\theta_0 \cos \psi} \frac{d \cos \psi}{d\psi} (U_1(r) - U_0(r)) +$$

$$+ \frac{1}{\theta_0 \cos \psi} \frac{\partial}{\partial \psi} \left( \cos \psi \sum_{n=1}^{\infty} n\pi A_n(r) \cos n\pi \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0} \right) = 0, \quad \psi \in \left[ \frac{\pi}{2} - \theta_0, \frac{\pi}{2} \right];$$

$$\frac{d}{dr} (r^2 V_0'(r)) + \frac{\psi}{\pi/2 - \theta_0} \frac{d}{dr} (r^2 (V_1'(r) - V_0'(r))) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{d}{dr} (r^2 B_n'(r)) \sin \frac{n\pi\psi}{\pi/2 - \theta_0} + \quad (12.35)$$

$$+ \frac{1}{(\pi/2 - \theta_0) \cos \psi} \frac{d \cos \psi}{d\psi} (V_1(r) - V_0(r)) +$$

$$+ \frac{1}{(\pi/2 - \theta_0) \cos \psi} \frac{\partial}{\partial \psi} \left( \cos \psi \sum_{n=1}^{\infty} n\pi B_n(r) \cos \frac{n\pi\psi}{\pi/2 - \theta_0} \right) = 0, \quad \psi \in \left[ 0, \frac{\pi}{2} - \theta_0 \right].$$

Представление функций  $T_1$  и  $T_2$  быстрыми разложениями (12.34, 12.35) обеспечивает равномерную сходимость рядов Фурье внутри  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$  и на их границах вместе с первыми производными по  $\psi$ . Вторые производные по  $\psi$  от рядов внутри  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$  равномерно сходятся, но на соответственных границах могут расходиться. Поэтому в уравнении (12.34) нельзя брать  $\psi = \frac{\pi}{2}$  и  $\psi = \frac{\pi}{2} - \theta_0$  и  $\psi = \theta_0 - \frac{\pi}{2}$ . Граница  $\psi=0$  – экваториальное сечение, разделяет шар на две симметричные половины и при этом находится внутри области  $\Omega_2$ , где вторые производные от ряда Фурье для  $T_2$  сходятся. Поэтому в (12.35) можно получить  $\psi=0$ , что приводит к уравнению

$$\frac{d}{dr} (r^2 V_0'(r)) = 0 \quad (12.36)$$

Вследствие ограниченности температуры при  $r \rightarrow 0$  из (12.36) с учетом условия (18)  $V_0'(R_0) = 0$  найдем

$$V_0(r) = C_1 \quad (12.37)$$

С помощью системы четырех уравнений (12.32), (12.33) и (12.37) выразим неизвестные  $U_0(r)$ ,  $U_1(r)$ ,  $V_1(r)$  через  $A_n(r)$ ,  $B_n(r)$ :

$$V_1(r) = C_1 + \frac{\pi - 2\theta_0}{2\theta_0} \pi \sum_{n=1}^{\infty} n (1 - (-1)^n) A_n(r) - \pi \sum_{n=1}^{\infty} n (-1)^n B_n(r), \quad (12.38)$$

$$U_0(r) = C_1 + \frac{\pi - 2\theta_0}{2\theta_0} \pi \sum_{n=1}^{\infty} n (1 - (-1)^n) A_n(r) - \pi \sum_{n=1}^{\infty} n (-1)^n B_n(r),$$

$$U_1(r) = C_1 + \pi \sum_{n=1}^{\infty} n \left( \frac{\pi}{2\theta_0} (1 - (-1)^n) - 1 \right) A_n(r) - \pi \sum_{n=1}^{\infty} n (-1)^n B_n(r).$$

С помощью зависимостей (12.33) и (12.38) можно из уравнения (12.34) исключить  $U_0(r)$ ,  $U_1(r)$ .

$$\pi \cos \psi \frac{d}{dr} \left( r^2 \left( \left( \frac{\pi}{2} - \theta_0 \right) \sum_{n=1}^{\infty} n (1 - (-1)^n) A_n'(r) - \theta_0 \sum_{n=1}^{\infty} n (-1)^n B_n'(r) \right) \right) - \quad (12.39)$$

$$- \left( \psi + \theta_0 - \frac{\pi}{2} \right) \cos \psi \sum_{n=1}^{\infty} n \pi (-1)^n \frac{d}{dr} (r^2 A_n'(r)) +$$

$$+ \theta_0 \cos \psi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{d}{dr} (r^2 A_n'(r)) \sin n\pi \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0} + \sin \psi \sum_{n=1}^{\infty} n \pi (-1)^n A_n(r) +$$

$$+ \frac{d}{d\psi} \left( \cos \psi \sum_{n=1}^{\infty} n \pi A_n(r) \cos n\pi \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0} \right) = 0, \quad \psi \in \left[ \frac{\pi}{2} - \theta_0, \frac{\pi}{2} \right].$$

Аналогично из (12.35) с помощью (12.37) и (12.38) исключим  $V_0(r)$ ,  $V_1(r)$ :

$$2\psi \cos \psi \frac{d}{dr} \left( r^2 \left( \frac{\pi - 2\theta_0}{2\theta_0} \pi \sum_{n=1}^{\infty} n (1 - (-1)^n) A_n'(r) - \pi \sum_{n=1}^{\infty} n (-1)^n B_n'(r) \right) \right) + \quad (12.40)$$

$$+ (\pi - 2\theta_0) \cos \psi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{d}{dr} (r^2 B_n'(r)) \sin \frac{n\pi\psi}{\pi/2 - \theta_0} -$$

$$- 2 \sin \psi \left( \frac{\pi - 2\theta_0}{2\theta_0} \pi \sum_{n=1}^{\infty} n (1 - (-1)^n) A_n(r) - \pi \sum_{n=1}^{\infty} n (-1)^n B_n(r) \right) +$$

$$+ 2 \frac{d}{d\psi} \left( \cos \psi \sum_{n=1}^{\infty} n \pi B_n(r) \cos \frac{n\pi\psi}{\pi/2 - \theta_0} \right) = 0, \quad \psi \in \left[ 0, \frac{\pi}{2} - \theta_0 \right].$$

Теперь левую часть уравнения (12.39) разложим в ряд Фурье по  $\sin m\pi(\psi + \theta_0 - \pi/2)/\theta_0$ , а левую часть уравнения (12.40) по  $\sin m\pi\psi/(\pi/2 - \theta_0)$  в соответствии с областью их определения. В указанных разложениях коэффициенты Фурье вычисляются с помощью определенных интегралов. Поэтому первое уравнение надо предварительно умножить на  $\sin m\pi(\psi + \theta_0 - \pi/2)/\theta_0$  и проинтегрировать по  $\psi$  в пределах  $\psi \in (\pi/2 - \theta_0, \pi/2)$ , второе

уравнение умножить на  $\sin m\pi\psi/(\pi/2-\theta_0)$  и проинтегрировать по переменной  $\psi$  в пределах  $\psi \in [0, \pi/2-\theta_0]$ . Ограничиваясь в каждой сумме уравнений (12.39), (12.40)  $N$  слагаемыми, получим относительно  $A_n(r), B_n(r), n=1..N$  замкнутую линейную однородную систему обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка каждое:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dr} \left( r^2 \left[ \pi E_m^{(1)} \left( (\pi/2-\theta_0) \sum_{n=1}^N n (1-(-1)^n) A_n'(r) - \theta_0 \sum_{n=1}^N n (-1)^n B_n'(r) \right) - \right. \right. \\ & \left. \left. - \theta_0 E_m^{(2)} \sum_{n=1}^N n \pi (-1)^n A_n'(r) + \theta_0 \sum_{n=1}^N A_n'(r) E_{m,n}^{(3)} \right] \right) + \\ & + \pi E_m^{(4)} \sum_{n=1}^N n (-1)^n A_n(r) + \pi \sum_{n=1}^N A_n(r) n E_{m,n}^{(5)} = 0 \end{aligned} \quad (12.41)$$

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dr} \left( r^2 \left[ \frac{\pi E_m^{(6)}}{\pi/2-\theta_0} \left( \frac{\pi/2-\theta_0}{\theta_0} \sum_{n=1}^N n (1-(-1)^n) A_n'(r) - \sum_{n=1}^N n (-1)^n B_n'(r) \right) + \right. \right. \\ & \left. \left. + \sum_{n=1}^N B_n'(r) E_{m,n}^{(7)} \right] \right) + \sum_{n=1}^N B_n(r) \frac{n\pi E_{m,n}^{(9)}}{\pi/2-\theta_0} - \\ & - \frac{\pi E_m^{(8)}}{\pi/2-\theta_0} \left( \frac{\pi/2-\theta_0}{\theta_0} \sum_{n=1}^N n (1-(-1)^n) A_n(r) - \sum_{n=1}^N n (-1)^n B_n(r) \right) = 0 \end{aligned} \quad (12.42)$$

При получении равенств (12.41), (12.42) для интегралов использованы обозначения:

$$\begin{aligned} & \int_{\pi/2-\theta_0}^{\pi/2} \cos \psi \sin m\pi \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0} d\psi = m\pi\theta_0 E_m^{(1)}, \quad E_m^{(1)} = \frac{\sin \theta_0}{m^2 \pi^2 - \theta_0^2}, \\ & \int_{\pi/2-\theta_0}^{\pi/2} \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0} \cos \psi \sin m\pi \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0} d\psi = m\pi\theta_0 E_m^{(2)}, \quad E_m^{(2)} = -2\theta_0 \frac{(-1)^m - \cos \theta_0}{(m^2 \pi^2 - \theta_0^2)^2}, \\ & \int_{\pi/2-\theta_0}^{\pi/2} \cos \psi \sin m\pi \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0} \sin n\pi \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0} d\psi = m\pi\theta_0 E_{m,n}^{(3)}, \\ & E_{m,n}^{(3)} = \frac{-2n\pi\theta_0 [(-1)^{n+m} - \cos \theta_0]}{[(m^2 + n^2)\pi^2 - \theta_0^2]^2 - 4m^2 n^2 \pi^4}, \\ & \int_{\pi/2-\theta_0}^{\pi/2} \sin \psi \sin m\pi \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0} d\psi = m\pi\theta_0 E_m^{(4)}, \quad E_m^{(4)} = -\frac{(-1)^m - \cos \theta_0}{m^2 \pi^2 - \theta_0^2}, \\ & \int_{\pi/2-\theta_0}^{\pi/2} \sin m\pi \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0} d \left( \cos \psi \cos n\pi \frac{\psi + \theta_0 - \pi/2}{\theta_0} \right) = m\pi\theta_0 E_{m,n}^{(5)}, \\ & E_{m,n}^{(5)} = \frac{1}{2} [(-1)^{m+n} - \cos \theta_0] \left[ \frac{1}{(n+m)^2 \pi^2 - \theta_0^2} + \frac{1}{(m-n)^2 \pi^2 - \theta_0^2} \right], \end{aligned}$$

$$\int_0^{\pi/2-\theta_0} \psi \cos \psi \sin \frac{m\pi\psi}{\pi/2-\theta_0} d\psi = m\pi(\pi/2-\theta_0)(-1)^m \cos \theta_0 E_m^{(6)},$$

$$E_m^{(6)} = (\pi/2-\theta_0) \frac{tg \theta_0}{(\pi/2-\theta_0)^2 - m^2 \pi^2} - 2 \frac{(\pi/2-\theta_0)^2}{(m^2 \pi^2 - (\pi/2-\theta_0)^2)^2},$$

$$\int_0^{\pi/2-\theta_0} \cos \psi \sin \frac{m\pi\psi}{\pi/2-\theta_0} \sin \frac{n\pi\psi}{\pi/2-\theta_0} d\psi = m\pi(\pi/2-\theta_0)(-1)^m \cos \theta_0 E_{m,n}^{(7)},$$

$$E_{m,n}^{(7)} = \frac{-2(-1)^n (\pi/2-\theta_0) n\pi}{\left[ (m+n)^2 \pi^2 - (\pi/2-\theta_0)^2 \right] \left[ (m-n)^2 \pi^2 - (\pi/2-\theta_0)^2 \right]},$$

$$\int_0^{\pi/2-\theta_0} \sin \psi \sin \frac{m\pi\psi}{\pi/2-\theta_0} d\psi = m\pi(\pi/2-\theta_0)(-1)^m \cos \theta_0 E_m^{(8)}, \quad E_m^{(8)} = \frac{1}{(\pi/2-\theta_0)^2 - m^2 \pi^2},$$

$$\int_0^{\pi/2-\theta_0} \sin \frac{m\pi\psi}{\pi/2-\theta_0} d \left[ \cos \psi \cos \frac{n\pi\psi}{\pi/2-\theta_0} \right] = m\pi(\pi/2-\theta_0)(-1)^m \cos \theta_0 E_{m,n}^{(9)},$$

$$E_{m,n}^{(9)} = \frac{1}{2}(-1)^n \left[ \frac{1}{(m+n)^2 \pi^2 - (\pi/2-\theta_0)^2} + \frac{1}{(m-n)^2 \pi^2 - (\pi/2-\theta_0)^2} \right].$$

Решение системы (12.41) – (12.42) будем искать методом Эйлера

$$A_n(r) = a_n r^\alpha, \quad B_n(r) = b_n r^\alpha \quad (12.43)$$

Введем вспомогательное обозначение

$$\alpha(\alpha+1) = \beta \quad (12.44)$$

Если подставить выражения (12.43) в систему (12.41) – (12.42), то с учетом обозначения (12.44) будем иметь алгебраическую однородную систему относительно постоянных  $a_n, b_n$ :

$$\begin{aligned} & \pi E_m^{(1)} \left( (\pi/2-\theta_0) \sum_{n=1}^N n (1-(-1)^n) \beta a_n - \theta_0 \sum_{n=1}^N n (-1)^n \beta b_n \right) - \\ & - \theta_0 E_m^{(2)} \sum_{n=1}^N n \pi (-1)^n \beta a_n + \theta_0 \sum_{n=1}^N \beta a_n E_{m,n}^{(3)} + \\ & + \pi E_m^{(4)} \sum_{n=1}^N n (-1)^n a_n + \pi \sum_{n=1}^N a_n n E_{m,n}^{(5)} = 0 \end{aligned} \quad (12.45)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\pi E_m^{(6)}}{\pi/2 - \theta_0} \left( \frac{\pi/2 - \theta_0}{\theta_0} \sum_{n=1}^N n (1 - (-1)^n) \beta a_n - \sum_{n=1}^N n (-1)^n \beta b_n \right) + \\ & + \sum_{n=1}^{\infty} \beta b_n E_{m,n}^{(7)} + \sum_{n=1}^N b_n \frac{n \pi E_{m,n}^{(9)}}{\pi/2 - \theta_0} - \\ & - \frac{\pi E_m^{(8)}}{\pi/2 - \theta_0} \left( \frac{\pi/2 - \theta_0}{\theta_0} \sum_{n=1}^N n (1 - (-1)^n) a_n - \sum_{n=1}^N n (-1)^n b_n \right) = 0 \end{aligned} \quad (12.46)$$

Для удобства работы с системой (7.45), (7.46) перепишем её в символьной форме

$$\sum_{n=1}^N \left[ (\beta A_m^n + A_m^{n*}) a_n + \beta B_m^n b_n \right] = 0 \quad (12.47)$$

$$\sum_{n=1}^N \left[ (\beta C_m^n + C_m^{n*}) a_n + (\beta D_m^n + D_m^{n*}) b_n \right] = 0 \quad (12.48)$$

где коэффициенты

$A_m^n, A_m^{n*}, B_m^n, C_m^n, C_m^{n*}, D_m^n, D_m^{n*}$  определяются по формулам

$$\begin{aligned} A_m^n &= \pi E_m^{(1)} (\pi/2 - \theta_0) n (1 - (-1)^n) - \theta_0 E_m^{(2)} n \pi (-1)^n + \theta_0 E_{m,n}^{(3)}, \\ A_m^{n*} &= \pi E_m^{(4)} n (-1)^n + \pi n E_{m,n}^{(5)}, \quad B_m^n = -\theta_0 n (-1)^n, \\ C_m^n &= \frac{\pi E_m^{(6)}}{\pi/2 - \theta_0} \frac{\pi/2 - \theta_0}{\theta_0} n (1 - (-1)^n), \quad C_m^{n*} = -\frac{\pi E_m^{(8)}}{\pi/2 - \theta_0} \frac{\pi/2 - \theta_0}{\theta_0} n (1 - (-1)^n), \\ D_m^n &= -\frac{\pi E_m^{(6)}}{\pi/2 - \theta_0} n (-1)^n + E_{m,n}^{(7)}, \quad D_m^{n*} = \frac{n \pi E_{m,n}^{(9)}}{\pi/2 - \theta_0} + \frac{\pi E_m^{(8)}}{\pi/2 - \theta_0} n (-1)^n. \end{aligned} \quad (12.49)$$

В (12.47), (12.48) неизвестными являются коэффициенты  $a_1, a_2, \dots, a_N, b_1, b_2, \dots, b_N, \beta$ . Из определителя системы  $\Delta(\beta) = 0$  найдем  $2N$  корней  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{2N}$ . Для каждой  $\beta_j$  из квадратного уравнения (12.44) найдем положительный корень  $\alpha_j > 0$ , при этом отрицательный корень отбрасываем из-за ограниченности решения в (1) при  $r \rightarrow 0$ .

При данном  $\beta = \beta_j$  в (12.48) опустим последнее уравнение, соответствующее значению  $m = N$ , затем в (12.47), (12.48) положим  $b_N = 1$  и всем оставшимся неизвестным коэффициентам присвоим дополнительный индекс  $j$ , т.е.

при  $\beta = \beta_j \Rightarrow a_1 \sim a_{1,j}, a_2 \sim a_{2,j}, \dots, a_N \sim a_{N,j}, b_1 \sim b_{1,j}, b_2 \sim b_{2,j}, \dots, b_{N-1} \sim b_{N-1,j}, b_N = b_{N,j} = 1$   
В результате из (12.47), (12.48) будем иметь укороченную систему

линейных уравнений относительно

$$a_{1,j}, a_{2,j}, \dots, a_{N,j}, b_{1,j}, b_{2,j}, \dots, b_{N-1,j} : \\ \sum_{n=1}^{N-1} [(\beta_j A_m^n + A_m^{n*}) a_{n,j} + \beta_j B_m^n b_{n,j}] + (\beta_j A_m^N + A_m^{N*}) a_{N,j} = -\beta_j B_m^N, \quad m=1, \dots, N, \quad j=1, \dots, N \\ \sum_{n=1}^{N-1} [(\beta_j C_m^n + C_m^{n*}) a_{n,j} + (\beta_j D_m^n + D_m^{n*}) b_{n,j}] + (\beta_j C_m^N + C_m^{N*}) a_{N,j} = -\beta_j D_m^N - D_m^{N*} \\ m=1, \dots, N-1 \quad (12.50)$$

Отметим, что в первом уравнении системы (12.50)  $m=1, \dots, N$ , тогда как во втором уравнении  $m=1, \dots, N-1$ . Поэтому система (12.50) при каждом  $\beta_j$  состоит из  $2N-1$  уравнений. Из решения неоднородной системы (12.50) определим  $a_{1,j}, a_{2,j}, \dots, a_{N,j}$ ,

$$b_{1,j}, b_{2,j}, \dots, b_{N-1,j}.$$

Общее ограниченное решение дифференциальной системы (12.41), (12.42) относительно  $A_n(r), B_n(r)$  будет иметь вид

$$A_n(r) = \sum_{j=1}^{2N} D_j a_{n,j} r^{\alpha_j}, \quad B_n(r) = \sum_{j=1}^{2N} D_j b_{n,j} r^{\alpha_j}, \quad b_{N,j} = 1, \quad n=1, \dots, N \quad (12.51)$$

где  $D_j$  – произвольные постоянные, которые определим с помощью граничных условий (7.31) для  $A'_n(r)$  и  $B'_n(r)$ :

$$\sum_{j=1}^{2N} D_j \alpha_j a_{n,j} R_0^{\alpha_j-1} = q_n, \quad \sum_{j=1}^{2N} D_j \alpha_j b_{n,j} R_0^{\alpha_j-1} = 0, \quad n=1, \dots, N \quad (12.52)$$

После решения линейной системы (12.52) относительно  $D_j$  подставим их в (12.51), затем функции  $A_n(r), B_n(r)$  подставим в (12.38), полученные  $U_0(r), U_1(r), V_1(r)$  и  $V_0(r)$  из (12.37) и (12.38) подставим в (12.24), (12.25) и найдем  $T_1(r, \psi), T_2(r, \psi)$ . Зависимость для температуры  $T_3(r, \psi)$  в области нижнего конуса  $\Omega_3$  определяется через функцию  $T_1(r, \psi), \psi \in [\pi/2 - \theta_0, \pi/2]$  нечетным продолжением на промежуток

$$\psi \in [\theta_0 - \pi/2, -\pi/2] \text{ по формуле} \\ T_3(r, -\psi) = -T_1(r, \psi), \quad \psi \in [\theta_0 - \pi/2, -\pi/2] \quad (12.53)$$

Алгоритм построения решения:

1. Задать величины:  $R_0, \theta_0, \delta_0, q_0, C_1, N$ .

2. Вычислить коэффициенты  $q_n$  по формуле (12.28).
3. Составить систему (12.47), (12.48) из  $2N$  линейных однородных уравнений относительно коэффициентов  $a_n, b_n$ .
4. Построить определитель этой системы  $\Delta(\beta)$ , содержащий одну неизвестную величину  $\beta$ . Корни  $\beta_j, j=1, \dots, 2N$  следует найти из уравнения  $\Delta(\beta) = 0$ .
5. Для каждого  $\beta_j$  из квадратного уравнения (12.44) вычислить положительные корни  $\alpha_j$ , отбросив отрицательные корни.
6. Для каждого корня  $\beta_j, j=1, \dots, 2N$  составить укороченную систему (12.50).
7. Из  $2N - 1$  уравнений укороченной неоднородной системы (12.50), где  $b_{N,j} = 1, n=1, \dots, N-1; j=1, \dots, 2N$  найти  $a_{n,j}, b_{n,j}, a_{n,n}$ .
8. Составить систему (12.52) относительно  $D_j$  и решить её.
9. По формулам (12.51) определить  $A_n(r), B_n(r)$ .
10. Подставить найденные  $A_n(r), B_n(r)$  в (12.38) и вычислить  $U_0(r), U_1(r), V_1(r)$ . Зависимость  $V_0(r)$  взять из (12.37).
11. Найденные  $U_0(r), U_1(r), V_0(r), V_1(r), A_n(r), B_n(r)$  подставить в (12.24), (12.25) и получить искомое решение задачи для  $T_1, T_2$ .
12. Температура  $T_3$  находится по формуле (12.53).

Численные расчеты проводились при

$$N = 20, \theta_0 = 0.074, \delta_0 = \theta_0 \cdot 10^{-3}, R_0 = 0.135 \cdot 10^{-5} \text{ м}, q_0 = 1000 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$$

На рис. 12.6, 12.7 приведены профили температуры на различных сферических поверхностях при  $r = \text{const}$  и на лучах, проведенных из центра шара при  $\psi = \text{const}$ .

Следуя [152], тепловое сопротивление при малых  $\theta_0$  определяется по формуле

$$R = 2T_{cp1} / \pi q_0 R_0^2 \theta_0^2, \quad ,$$

где

$$T_{cp1} \approx \frac{2}{\theta_0^2} \int_{\frac{\pi}{2} - \theta_0}^{\frac{\pi}{2}} T_1(R_0, \psi) \cos \psi d\psi.$$

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

На рис. 12.6 изображен график зависимости безразмерного теплового сопротивления  $R \cdot \lambda \cdot D$ , в зависимости от угла  $\theta_0$ , где  $\lambda = 40 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \text{К}^{-1}$  - теплопроводность материала шара,  $D = 2R_0$ .

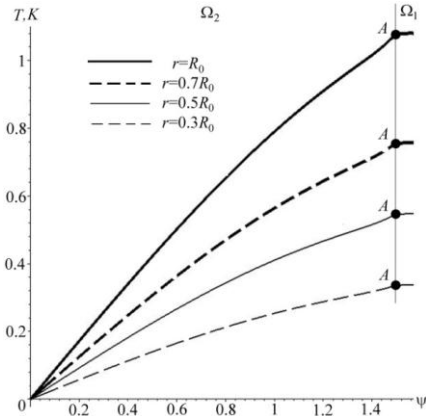


Рис. 12.6. Профили температуры на различных сферических поверхностях при  $r = \text{const}$ .

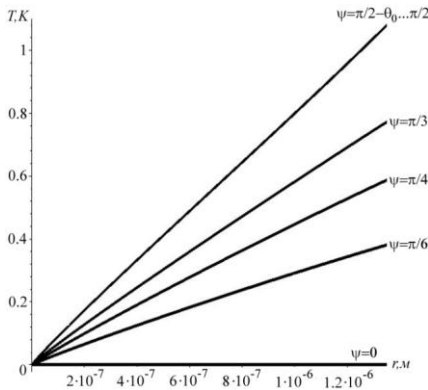


Рис. 12.7. Профили температуры на лучах, проведенных из центра шара при  $\psi = \text{const}$ .



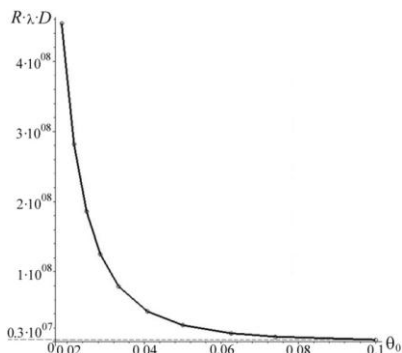


Рис. 12.8. Зависимость безразмерного контактного термосопротивления шара от угла  $\theta_0$

### 12.3 Экспериментальные исследования влияния МП на теплопроводность дисперснонаполненных клеевых прослоек соединений на клеях

Для изучения влияния всех возможных факторов на теплопроводность клеевых прослоек соединений на клеях, подвергаемых воздействию МП использовались установка для их модифицирования воздействием МП и установка для определения коэффициента теплопроводности магнитообработанных клеевых прослоек.

Клеевые прослойки толщиной до 1 мм по стандартной методике, применяемой при создании клеевых соединений для металлических субстратов, в качестве которых использовались пластины из стали марки 12Х18Н10Т. Применялись клеевая композиция на основе эпоксидной смолы ЭДП с 10 % по массе отвердителем ПЭПА. Исследовались также прослойки на основе клеев ВК-9, К-153 и ВК-3. В качестве наполнителей в клей вводились никелевый порошок ПНК с частицами приведенного диаметра  $\bar{d} \approx 5,2$  мкм и железный порошок ПЖВ с  $\bar{d} \approx 3,6$  мкм. Опыты проводились в следующей последовательности. Образцы в виде двух металлических пластин с неотвержденной клеевой прослойкой помещались между полюсами электромагнита установки для намагничивания. После обработки в МП в течение 20 мин. при температуре до 60 °С – образцы выдерживались при температуре 40 °С в термощкафу. Изготовленные таким образом образцы затем исследовались на теплопроводность.

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

В процессе исследований зависимости коэффициента теплопроводности клеевых прослоек от напряженности постоянного МП при разной концентрации наполнителей полученные данные, представленные в табл. 12.2, 12.3.

Таблица 12.2.

Зависимость коэффициента теплопроводности клеевых прослоек от напряженности МП при разной концентрации наполнителя ПНК

Напряженность МП $H \cdot 10^4$ , А/м	Коэффициент теплопроводности клеевых прослоек $\lambda$ , $\frac{Вт}{м \cdot К}$ при концентрации наполнителя С, % по массе				
	0	10	20	30	40
0	0,18	0,26	0,33	0,37	0,39
2	0,18	0,51	0,58	0,64	0,67
5	0,19	0,55	0,61	0,65	0,70
13	0,19	0,61	0,68	0,75	0,83
17	0,19	0,71	0,76	0,81	0,92
24	0,19	0,76	0,8	0,85	0,98

Таблица 12.3

Зависимость коэффициента теплопроводности клеевых прослоек от напряженности МП при разной концентрации наполнителя ПЖВ

Напряженность МП $H \cdot 10^4$ , А/м	Коэффициент теплопроводности клеевых прослоек $\lambda$ , $\frac{Вт}{м \cdot К}$ при концентрации наполнителя С, % по массе				
	0	10	20	30	40
0	0,15	0,23	0,30	0,35	0,37
2	0,15	0,48	0,52	0,58	0,61
5	0,16	0,52	0,56	0,61	0,65
13	0,16	0,56	0,62	0,69	0,76
17	0,16	0,59	0,65	0,70	0,78
24	0,16	0,66	0,71	0,74	0,80

Согласно данным табл. 12.2 и 12.3 видно, что воздействие на клеевую прослойку МП приводит к заметному повышению ее теплопроводности, которая возрастает с ростом напряженности МП. В сравнении со стандартной технологией, когда наполнитель только вводится в клей, данный способ модифицирования позволяет повысить коэффициент теплопроводности в 2-3 раза.

Таблица 12.4

Зависимость предела прочности клеевых соединений на сдвиг от напряженности МП при разной концентрации наполнителя ПЖВ

Концентрация наполнителя С, % по массе	Напряженность МП $H \cdot 10^4$ , А/м	Предел прочности при сдвиге $\tau$ , МПа
0	2	26,8
	24	36,1
20	0	19,2
	5	21,0
	24	23,5
30	5	18,9
	24	19,8
35	5	17,2
	24	18,1

Здесь следует особо отметить, что при обработке в МП клеевые соединения с наполненной клеевой прослойкой сохраняют или даже повышают прочность соединений, как это следует из табл. 12.4. Этот фактор особо подчеркивает практическую ценность предлагаемой технологии.

Возвращаясь к данным табл. 12.3 и 12.4, видно, что более теплопроводные порошки из ПНК создают клеевые прослойки с большим коэффициентом теплопроводности. Наконец повышение теплопроводности клеевых прослоек, как и следовало ожидать, идет параллельно с ростом концентрации наполнителей, что можно объяснить образованием большего числа стержней из частиц наполнителя.

Известный интерес представляет вопрос влияния дисперсности наполнителя на теплопроводность магнитообработанных клеевых прослоек. Результаты специально проведенных исследований на клеевых прослойках из эпоксидной композиции на смоле ЭДП с наполнителем в виде никелевого порошка ПНК с концентрацией 40% с приведенным диаметром  $\bar{d} \approx 110...140$  мкм и  $\bar{d} \approx 305...380$  мкм представлены в табл. 12.5. Из которой видно, что увеличение размера частиц наполнителя приводит к повышению теплопроводности клеевой прослойки.

Этот эффект можно объяснить уменьшением количества контактов между частицами наполнителя в образовавшихся после обработки в МП стержней. В данном случае снижается влияние контактных термосопротивлений между частицами, что приводит к

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

увеличению тепловой проводимости через клеевую прослойку [226]. Проблему повышения теплопроводности клеевых прослоек можно решать также, если использовать наполнители с повышенной поверхностной активностью [235, 236]. Исследовались магнитообработанные клеевые прослойки из двухкомпонентных наполнителей, один из которых обладает ферромагнитными свойствами (порошок ПЖВ), а второй имеет повышенную поверхностную активность (порошки графита или алюминия). В табл. 12.6 приведены результаты проведенных исследований.

Таблица 12.5

Зависимость коэффициента теплопроводности клеевых прослоек от напряженности МП с наполнителем ПНК различной дисперсности

Приведенный диаметр частиц $\bar{d}$ , мкм	Коэффициент теплопроводности клеевых прослоек $\lambda, \frac{Вт}{м \cdot К}$ при различной дисперсности наполнителя в зависимости от напряженности МП $H \cdot 10^{-4}, А/м$					
	2	5	7	15	18	24
112	0,63	0,71	0,74	0,79	0,81	0,85
123	0,66	0,75	0,78	0,83	0,85	0,90
132	0,72	0,80	0,84	0,87	0,90	0,96
308	0,76	0,87	0,92	0,96	0,98	1,06
342	0,81	0,91	0,95	1,02	1,13	1,16
376	0,85	0,95	0,99	1,15	1,21	1,25

Таблица 12.6

Зависимость коэффициента теплопроводности клеевых прослоек от напряженности МП при различной концентрации двухкомпонентного наполнителя.

Марка наполнителя	Концентрация ПЖВ С, % по массе	Коэфф. теплопроводности клеевых прослоек $\lambda, \frac{Вт}{м \cdot К}$ от напряженности МП $H \cdot 10^4, А/м$					
		0	2	5	13	17	24
ПЖВ+10 % графитовый порошок	10	0,41	0,52	0,61	0,66	0,76	0,81
	20	0,44	0,67	0,7	0,75	0,82	0,89
	30	0,48	0,71	0,75	0,83	0,86	0,93
ПЖВ+10 % алюминиевый порошок	10	0,37	0,55	0,58	0,64	0,74	0,77
	20	0,42	0,62	0,67	0,72	0,8	0,85
	30	0,46	0,68	0,72	0,8	0,82	0,91

Из сравнения опытных данных табл. 12.3 и 12.6 следует, что клеевые прослойки на основе клея с двухкомпонентными

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

наполнителями имеют теплопроводность при одинаковых значениях концентрации ПЖВ больше, чем клей с однокомпонентным наполнителем. Установленный эффект повышения теплопроводности для композиций с двумя наполнителями, один из которых неферромагнитной природы за счет повышенной поверхностной энергетической активности притягивается к образовавшимся стержням из частиц ПЖВ, увеличивая таким образом размеры теплопроводных каналов.

Многочисленными исследованиями в процессе эксплуатации клеевых соединений установлено, что существенное влияние на их качество оказывает режим склеивания и в частности температура и давление, материал субстрата и адгезива [237]. Есть основания установить, как влияют эти факторы на теплопроводность клеевых прослоек на основе дисперснонаполненных клеев, подвергнутых магнитной обработке [238].

Исследовались клеевые прослойки на основе смолы ЭДП с отвердителем ПЭПА и наполнителем в виде порошка ПНК в объеме 20 % от объема смолы. Склеивались пластины из стали марки 30. В процессе обработки клеевой прослойки в постоянном МП напряженностью  $H \cdot 10^4$  А/м изменялась температура от 30 °С до 70 °С. Изготовленные образцы испытывались на теплопроводность на описанной выше установке, работающей в режиме нестационарности [223]. Полученные опытные данные приведены в табл. 12.7.

Таблица 12.7

Зависимость коэффициента теплопроводности клеевых прослоек от напряженности МП при разной температуре отверждения

Температура отверждения $t, ^\circ\text{C}$	Коэффициент теплопроводности $\lambda, \frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{К}}$ клеевых прослоек различной напряженности МП $H \cdot 10^4, \text{А/м}$				
	0	4	10	16	24
30	0,33	0,6	0,67	0,72	0,76
50	0,33	0,65	0,72	0,75	0,77
70	0,34	0,68	0,77	0,8	0,82

Из приведенных в табл. 12.7. опытных данных видно, что температура отверждения магнитообработанной клеевой прослойки с наполнителем оказывает определенное влияние на теплопроводность прослойки, повышая ее с увеличением температуры отверждения. Этот эффект можно отнести за счет снижения вязкости клеевой композиции с ростом температуры, что ускоряет процесс миграции

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

частиц наполнителя к образовавшимся под действием МП стержням. При этом очевидно возрастает плотность упаковок частиц. Все это приводит к повышению коэффициента теплопроводности клеевых прослоек. Вместе с тем дальнейшее повышение температуры отверждения ограничивается проявлением термодеструкции клеевой прослойки, сопровождаемой резким падением прочности клеевого соединения [239].

Для тех же склеиваемых материалов при температуре отверждения порядка 50 °С исследовалось влияние давления в момент отверждения на склеиваемую пару на теплопроводность клеевых прослоек, подвергнутых воздействию МП. Давление отверждения менялось от 0,05 до 2 МПа. Полученные в процессе исследований материалы представлены в табл. 12.8. Данные опытов показывают, что при малых значениях давления ( $P < 0,5$  МПа) коэффициент теплопроводности магнитообработанных клеевых прослоек с наполнителем изменяется незначительно. Этого нельзя сказать, когда к склеиваемой паре прилагаются повышенные усилия прижима ( $P > 1$  МПа).

Таблица 12.8

Зависимость коэффициента теплопроводности клеевых прослоек от напряженности МП при разном давлении

Давление отверждения P, МПа	Коэффициент теплопроводности $\lambda$ , $\frac{Вт}{м \cdot К}$ клеевых прослоек различной напряженности МП $H \cdot 10^{-4}$ , А/м				
	0	4	10	16	24
0,05	0,32	0,6	0,66	0,71	0,75
0,5	0,34	0,68	0,75	0,77	0,77
2	0,51	0,74	0,79	0,84	0,85

В этом случае теплопроводность прослойки заметно возрастает, очевидно, за счет образовавшихся при этих нагрузках непосредственных контактов металлических поверхностей субстратов.

Через вновь образовавшиеся теплопроводящие каналы хорошо передается теплота и соответственно растет значение эквивалентного коэффициента теплопроводности прослойки. Однако, за счет потери монолитности клеевой прослойки в этом случае падает прочность соединения [240].

Технология склеивания с использованием синтетических клеев предполагает читать природу адгезива и субстрата, поскольку эти факторы часто оказывают существенное влияние на процесс формирования клеевых соединений и в частности на их прочность.

Исследованиями установлено [241], что определяющим фактором конечных значений физико-механических свойств клеевых соединений является процесс структурирования макромолекул и звеньев из них в среде клеевой прослойки и на границе клей-поверхность субстрата. Отсюда можно предполагать об определяющем влиянии природы адгезива и субстрата на теплофизические свойства клеевой прослойки. Очевидно, что научный и практический интерес представляет вопрос формирования процесса теплопроводности клеевых прослоек для различных адгезивов и субстратов при воздействии МП.

Для ответа на этот вопрос проводились исследования теплопроводности клеевых прослоек на основе смолы ЭДП, отвердителя ПЭПА и наполнителя ПНК в объеме 20 % от полимера. В качестве субстратов использовались сталь марки 30 и сплав Д16Т. Результаты исследований приведены в табл. 12.9.

Из анализа данных табл. 12.9 следует, что клеевая прослойка между поверхностями из стали марки 30 обладает большей теплопроводностью по сравнению с прослойкой между поверхностями из сплава Д16Т.

Объяснить такую аномалию можно, если обратиться к механизму процесса магнетизма [242].

Для соединения из стальных пластин проявляется эффект повышения напряженности МП за счет ферромагнитной природы стали марки 30.

Таблица 12.9  
Зависимость коэффициента теплопроводности клеевых прослоек от напряженности МП для различных по природе субстратов

Материал субстрата	Коэффициент теплопроводности $\lambda, \frac{Вт}{м \cdot К}$ клеевых прослоек различной напряженности МП $H \cdot 10^4, А/м$				
	2	4	10	16	24
Сталь марки 30	0,6	0,69	0,73	0,81	0,84
Д16Т	0,54	0,63	0,67	0,71	0,73

В этом случае имеет место более высокое воздействие МП на частицы ПНК, приводящие к более плотной упаковке частиц в образовавшихся стержнях. Подобный эффект отсутствует для клеевых прослоек между поверхностями из субстрата неферромагнитной природы Д16Т.

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Для исследования влияния природы адгезива на теплопроводность магнитообработанной клеевой прослойки использовались клеевая композиция ЭДП+ПЭПА и клеи ВК-3 и К-153. Склеивались пластины из стали марки 30. В клей вводился наполнитель ПНК в объеме 20 % от объема полимера. Результаты исследований представлены в табл. 12.10.

Таблица 12.10

Зависимость коэффициента теплопроводности клеевых прослоек от напряженности МП для различных по природе клеев

Марка клея	Коэффициент теплопроводности $\lambda, \frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{К}}$ клеевых прослоек различной напряженности МП $\text{Н}\cdot 10^{-4}, \text{ А/м}$				
	2	4	10	16	24
ЭДП+ПЭПА	0,6	0,69	0,74	0,81	0,82
ВК-3	0,58	0,65	0,69	0,73	0,75
К-153	0,59	0,67	0,73	0,78	0,79

Из табл. 12.10 видно, что теплопроводность клеевых прослоек из композиции ЭДП+ПЭПА и К-153 при идентичных значениях МП мало отличается друг от друга. Этого в принципе и следовало ожидать, поскольку согласно данным из работ [243, 244] их коэффициент теплопроводности составляет 0,2 Вт/м·К. Несколько меньше теплопроводность прослоек из клея марки ВК-3, что можно объяснить большей вязкостью этого клея, затормаживающей образование стержневых структур в клеевой прослойке при воздействии МП.



### **ГЛАВА 13. СОЕДИНЕНИЯ НА КЛЕЯХ С КЛЕЕВОЙ ПРОСЛОЙКОЙ ПОВЫШЕННОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ**

Рассмотренный выше метод повышения теплопроводности клеевых прослоек соединений на клеях путем воздействия МП наряду с целым рядом достоинств, не охватывается весь спектр металлических порошковых наполнителей, используемых в процессах модифицирования прослоек. Этот способ не позволяет создавать теплопроводящие стержневые структуры с наполнителями неферромагнитной природы.

Для решения проблемы создания теплопроводных клеевых прослоек с наполнителем неферромагнитной природы (медные, алюминиевые, латунные, графитовые порошки) предлагается проводить обработку в постоянном электрическом поле. Ранее этот способ зарекомендовал себя положительно при создании электропроводящих полимерных материалов [245, 246].

#### **13.1 Опытные исследования по влиянию напряженности ЭП на теплопроводность дисперснонаполненных клеевых прослоек соединений на клеях**

Процесс модифицирования клеевых прослоек с дисперсными наполнителями в виде металлического порошка неферромагнитной природы в ЭП осуществлялся на описанной выше высоковольтной установке.

В качестве объекта исследований использовалась композиция на основе эпоксидной смолы ЭДП с ПЭПА в качестве отвердителя.

В полимерную матрицу вводились в качестве наполнителей алюминиевая пудра с приведенным диаметром частиц  $\bar{d} \approx 0,7 \dots 1,2$  мкм, алюминиевая пудра, подвергнутая обработке в растворителе с целью удаления с поверхности частиц оксидных пленок и медный порошок с  $\bar{d} \approx 1,4 \dots 1,6$  мкм, предварительно подвергнутый окислению. Концентрация наполнителя составила порядка 40 % по объему к смоле.

В процессе проведения экспериментов напряженность ЭП изменялась от  $E=190$  В/см до 2270 В/см.

Полученные образцы после соответствующей температурной выдержке в термошкафу исследовались на отмеченной выше

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

установке по определению коэффициента теплопроводности образцов с клеевыми прослойками.

Результаты проведенных исследований приведены в табл. 13.1.

Таблица 13.1

Зависимость коэффициента теплопроводности клеевых прослоек от напряженности ЭП для различных дисперсных наполнителей

Материал наполнителя	Коэффициент теплопроводности клеевых прослоек $\lambda$ , $\frac{Вт}{м \cdot К}$ с различными наполнителями в зависимости от напряженности ЭП $E$ , В/см					
	120	360	850	1680	2100	2270
Алюминиевая пудра	0,44	0,46	0,49	0,51	0,53	0,49
Алюминиевая пудра, обработанная растворителем	0,46	0,48	0,54	0,58	0,59	0,52
Медный порошок	0,42	0,44	0,47	0,48	0,51	0,45

Из табл. 13.1 видно, что для разных по природе наполнителей имеет место практически идентичный характер формирования зависимости  $\lambda = f(E)$  [248]. С ростом напряженности ЭП теплопроводность интенсивно повышается, замедляясь в районе  $E=2000$  В/см. Подобный характер формирования зависимостей  $\lambda = f(E)$  можно объяснить образованием новых стержневых структур из частиц наполнителя. Кроме этого повышается плотность упаковки частиц в стержнях с ростом напряженности ЭП. С этих же позиций можно объяснить и механизм формирования стержневых структур с различными по природе наполнителями. Так, при идентичных значениях напряженности ЭП теплопроводность образцов с обычной алюминиевой пудрой, подвергнутой предварительной обработке растворителем, когда с поверхности частиц наполнителя удаляется малотеплопроводные окисные пленки из  $Al_2O_3$ .

Из таблицы так же просматривается резкое падение теплопроводности прослоек при напряженности ЭП более 2100 В/см. Подобного рода аномалии следует отнести к электрическому пробое системы. В работе [247], посвященной созданию электропроводящих жидких систем отмечается протекание в процессе воздействия ЭП на композицию двух стадий.

В начале, при умеренных значениях напряженности поля возникает движение частиц наполнителя в межэлектродном

пространстве, усиливающиеся с повышением напряженности. В итоге наступает момент, когда почти все межэлектродное пространство оказывается заполненным агрегатами из частиц, ориентированными вдоль силовых линий ЭП. При этом система еще продолжает оставаться диэлектриком.

При достижении напряженности поля, которое следует считать критическим  $E_{кр}$ , происходит пробой, и система становится металлическим проводником электрического поля. Подобный пробой наблюдается на высоковольтной установке в форме падения напряженности поля до 1 В/см, что сопровождается прекращением движения частиц наполнителя и осыпанием их агрегатов. Следствием пробоя является обвальное падение теплопроводности клеевой прослойки, как это видно из табл.13.1. отсюда можно сделать вывод, что для достижения максимального значения теплопроводности клеевых прослоек не следует доводить напряженность поля до  $E_{кр}$ .

В этом случае очевидно следует учитывать концентрацию наполнителя, его дисперсность, его природу, наличие окисленных пленок на поверхности частиц наполнителя. Отсюда очевидно возникает необходимость опытных исследований влияния указанных факторов на процесс формирования теплопроводящих каналов в клеевых прослойках.

### **13.2 Экспериментальные исследования по влиянию концентрации наполнителя, его дисперсности и природы на теплопроводность электрообработанных клеевых прослоек соединений на клеях**

Как видно из табл. 13.1, теплопроводность прослоек с наполнителем в виде медного порошка ниже, чем у прослоек с менее теплопроводной алюминиевой пудрой.

Объяснение этому факту заключается в низкой поверхностной активности меди [236, 249], не позволяющей создавать жесткие структуры полимер-наполнитель при отверждении, в частности, клеевых прослоек, подвергнутых электрообработке в постоянном ЭП. Отсюда следует вывод, что при создании клеевых соединений с теплопроводными клеевыми прослойками, модифицированными обработкой в ЭП, следует учитывать природу наполнителей.

Для исследования влияния концентрации наполнителей на теплопроводность клеевых прослоек при воздействии ЭП исследовались образцы с наполнителем в виде алюминиевой пудры в

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

диапазоне от 10 до 40 % от объема смолы. Результаты исследований представлены в табл. 13.2.

Как и следовало ожидать, теплопроводность клеевых прослоек с более высокой концентрацией наполнителя выше, что объясняется образованием под действием ЭП большего числа стержней с большим количеством частиц в каждом стержне.

Определенный практический интерес представляет влияние дисперсности наполнителей на теплопроводность электрообработанных клеевых прослоек. Исследовались образцы с клеевыми прослойками из эпоксидной смолы ЭДП с частицами приведенного диаметра от 8,2 мкм до 42 мкм.

Результаты исследований представлены в табл. 13.3.

Таблица 13.2

Зависимость коэффициента теплопроводности клеевых прослоек от напряженности ЭП при разной концентрации наполнителя

Концентрация наполнителя С, % от объема	Коэффициент теплопроводности клеевых прослоек $\lambda$ , $\frac{Вт}{м \cdot К}$ с наполнителями различной концентрации в зависимости от напряженности ЭП Е, В/см					
	120	360	850	1680	2100	2270
10	0,35	0,37	0,39	0,41	0,42	0,35
20	0,37	0,39	0,42	0,44	0,45	0,4
30	0,39	0,41	0,44	0,45	0,47	0,41
40	0,45	0,46	0,49	0,51	0,53	0,48

Таблица 13.3

Зависимость коэффициента теплопроводности клеевых прослоек от напряженности ЭП при разной дисперсности наполнителя

Приведенный диаметр частиц наполнителя $\bar{d}$ , мкм	Коэффициент теплопроводности клеевых прослоек $\lambda$ , $\frac{Вт}{м \cdot К}$ с наполнителями различной дисперсности в зависимости от напряженности ЭП Е, В/см					
	120	360	850	1680	2100	2270
8,2...10,5	0,44	0,46	0,48	0,52	0,56	0,45
26,5...28,2	0,46	0,49	0,58	0,64	0,66	0,51
39,6...42	0,48	0,54	0,64	0,69	0,7	0,53

Анализ приведенных в табл. 13.3 данных опытов не позволяет дать однозначного ответа на вопрос о влиянии дисперсности наполнителя на теплопроводность клеевых прослоек, подвергнутых воздействию ЭП. Единственное, что просматривается для всех

образцов – это рост теплопроводности клеевых прослоек с наполнителями более крупных фракций при идентичных значениях напряженности поля, как и для магнитообработанных прослоек в данном случае числа контактов между частицами грубодисперсного наполнителя. В тоже время для композиций с такими наполнителями в режиме низких значений напряженности ЭП (до 100 В/см) теплопроводность прослоек падает. Можно предполагать, что при такой напряженности поля более тяжелые частицы не реагируют на электрическое воздействие и таким образом не участвуют в построении теплопроводящих структур.

Приведенные в главе 12 рекомендации по моделированию процесса теплопроводности клеевых прослоек, модифицированных воздействием МП справедливы и для ЭП. Одновременно следует отметить повышенную трудоемкость при реализации предложенных расчетных зависимостей на практике. Более приемлемыми для практического использования представляются зависимости, полученные в процессе компьютерного моделирования результатов экспериментов.

Обработка данных опытов, приведенных в табл. 13.1 ... 13.3, позволяет описать коэффициент теплопроводности клеевых прослоек зависимостями:

с наполнителем в виде алюминиевой пудры, подверженной обработке растворителем:

$$\lambda = 0,068 \ln E + 0,0026C + 0,0034\bar{d} - 0,087 \quad (13.1)$$

для алюминиевой пудры:

$$\lambda = 0,062 \ln E + 0,0029C + 0,0026\bar{d} - 0,112 \quad (13.2)$$

для медного порошка:

$$\lambda = 0,0417 \ln E + 0,0035C + 0,0017\bar{d} - 0,012 \quad (13.3)$$

## ГЛАВА 14. СОЕДИНЕНИЯ НА КЛЕЯХ С КЛЕЕВОЙ ПРОСЛОЙКОЙ ПОВЫШЕННОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМБИНИРОВАННЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

Рассмотренные выше способы модифицирования клеевых соединений с дисперснонаполненными прослойками путем обработки в магнитных или электрических полях нельзя считать идеально возможными для повышения их теплопроводности. Действительно, как свидетельствуют снимки микроструктуры магнито- и электрообработанных клеевых прослоек [250] частицы наполнителя навсегда непосредственно контактирует между собой, что естественно снижает теплопроводность прослойки. Отсюда следует вывод о резервах в повышении теплопроводности клеевых прослоек за счет более плотной упаковки частиц наполнителя в мостиковых образованиях.

По сути дела, требуется использовать дополнительное энергетическое воздействие на ферромагнитную структуру прослойки.

Для этих целей предлагается способ, в основу которого заложено воздействие на клеевую прослойку комбинированными физическими полями. В качестве последних можно применять импульсное магнитное поле, магнитоультразвуковое, электроультразвуковое, а также магнито- или электроволновое поле.

### **14.1 Влияние на теплопроводность клеевой прослойки воздействия импульсного магнитного поля**

Исследования проводились на модернизированном варианте установки для обработки образцов с клеевыми соединениями в постоянном МП.

На установку дополнительно устанавливался блок управления длительностью и скажностью импульсов, позволяющий создавать импульсное поле с индукцией от  $3 \cdot 10^4$  А/м до  $24 \cdot 10^4$  А/м с периодом импульсов от 1 до 10 Гц.

В качестве исследуемых образцов использовались пластины из стали марки 20 с клеевой прослойкой толщиной до 1 мм из композиции на основе смолы ЭДП с отвердителем ПЭПА, пластификатором в виде дибутилфталата ДБФ и железным порошком ПЖВ с дисперсностью частиц 26 ... 38 мкм различной концентрации.

Обработку импульсным магнитным полем проводили в течение 5 мин с последующим воздействием при заданных значениях постоянного МП в течение 15...20 мин. После тепловой обработки

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

образцы исследовались на теплопроводность. Полученные опытные данные представлены в табл. 14.1.

Таблица 14.1.

Зависимость коэффициента теплопроводности обработанных в импульсном МП клеевых прослоек от напряженности поля и периода импульсов при разной концентрации наполнителя

Концентрация наполнителя С, % от объема смолы	Период импульсов, Гц	Коэффициент теплопроводности $\lambda$ , $\frac{Вт}{м \cdot К}$ при напряженности поля $H \cdot 10^{-4}$ , А/м					
		2	5	9	15	18	24
10	0	0,24	0,32	0,43	0,50	0,53	0,59
20	0	0,34	0,42	0,46	0,54	0,58	0,60
30	0	0,38	0,49	0,53	0,56	0,61	0,63
40	0	0,43	0,54	0,58	0,6	0,65	0,68
10	4	0,27	0,39	0,44	0,56	0,58	0,61
20	4	0,37	0,45	0,49	0,54	0,57	0,6
30	4	0,42	0,47	0,54	0,6	0,63	0,69
40	4	0,45	0,61	0,65	0,69	0,71	0,75
10	10	0,35	0,42	0,51	0,63	0,67	0,74
20	10	0,41	0,47	0,53	0,59	0,65	0,76
30	10	0,46	0,51	0,62	0,67	0,75	0,79
40	10	0,51	0,65	0,68	0,73	0,79	0,83

Таблица 14.2.

Зависимость коэффициента теплопроводности обработанных в импульсном МП клеевых прослоек от напряженности МП и периода импульсов при разной концентрации наполнителя

Концентрация наполнителя С, % от объема смолы	Период импульсов, Гц	Коэффициент теплопроводности $\lambda$ , $\frac{Вт}{м \cdot К}$ при напряженности поля $H \cdot 10^{-4}$ , А/м					
		2	5	9	15	18	24
10	0	0,27	0,35	0,47	0,52	0,59	0,62
20	0	0,37	0,44	0,49	0,58	0,64	0,68
30	0	0,46	0,51	0,58	0,63	0,66	0,7
40	0	0,49	0,58	0,63	0,68	0,71	0,73
10	4	0,29	0,42	0,5	0,55	0,63	0,67
20	4	0,39	0,45	0,59	0,64	0,69	0,71
30	4	0,5	0,56	0,61	0,67	0,72	0,75
40	4	0,55	0,66	0,69	0,71	0,74	0,77
10	10	0,33	0,46	0,53	0,58	0,65	0,7
20	10	0,43	0,51	0,61	0,68	0,73	0,77
30	10	0,48	0,6	0,68	0,71	0,78	0,81
40	10	0,52	0,66	0,71	0,75	0,81	0,87

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Данные опытов в табл. 14.2 свидетельствуют о повышении теплопроводности для клеевой прослойки с композицией, наполненной более высокотеплопроводным порошком ПНК по сравнению с порошком ПЖВ.

Определенный практический интерес представляет процесс формирования теплопроводящей структуры клеевой прослойки с наполнителем различной дисперсности, обработанной в импульсном поле. Исследовался коэффициент теплопроводности прослойки ПНК с приведенным диаметром частиц  $\bar{d} = 12 \dots 16$  мкм. Полученные в процессе исследований теплопроводности, обработанных в импульсном магнитном поле клеевых прослоек данные приведены в табл. 14.3.

Таблица 14.3.

Зависимость коэффициента теплопроводности обработанных в импульсном МП клеевых прослоек от напряженности МП и периода импульсов при разной концентрации и дисперсности наполнителя

Концентрация наполнителя С, % от объема смолы	Приведенный диаметр частиц $\bar{d}$ , мкм	Период импульсов, Гц	Коэффициент теплопроводности $\lambda$ , $\frac{Вт}{м \cdot К}$ при напряженности поля $H \cdot 10^4$ , А/м					
			2	5	9	15	18	24
10	12...16	4	0,29	0,41	0,53	0,59	0,63	0,67
20	12...16	4	0,44	0,49	0,62	0,64	0,7	0,72
30	12...16	4	0,47	0,54	0,68	0,69	0,72	0,75
10	28...39	4	0,31	0,44	0,55	0,63	0,68	0,7
20	28...39	4	0,46	0,52	0,64	0,7	0,71	0,74
30	28...39	4	0,5	0,59	0,68	0,73	0,77	0,79
10	53...64	4	0,33	0,46	0,56	0,65	0,7	0,72
20	53...64	4	0,48	0,55	0,68	0,72	0,76	0,77
30	53...64	4	0,55	0,62	0,72	0,76	0,81	0,83
10	53...64	10	0,3	0,42	0,58	0,63	0,78	0,71
20	53...64	10	0,46	0,49	0,66	0,69	0,71	0,74
30	53...64	10	0,5	0,58	0,7	0,75	0,82	0,85
10	28...39	10	0,35	0,45	0,62	0,68	0,72	0,73
20	28...39	10	0,49	0,69	0,69	0,72	0,75	0,77
30	28...39	10	0,57	0,73	0,73	0,78	0,83	0,85
10	53...64	10	0,37	0,58	0,69	0,71	0,73	0,77
20	53...64	10	0,52	0,62	0,75	0,76	0,77	0,81
30	53...64	10	0,59	0,71	0,77	0,82	0,81	0,89

Из табл. 14.3 видно, что отмеченная ранее тенденция повышения теплопроводности клеевых прослоек на основе клея с



наполнителем большего приведенного диаметра сохраняется и для прослоек, обработанных в импульсном МП.

#### **14.2 Влияние на теплопроводность клеевой прослойки воздействия магнито- и электроволновых полей**

Если обратиться к выводам главы 6 и данным авторов работы [252], то можно ожидать позитивный результат от совместного воздействия МП или ЭП с виброволновым полем наполненной клеевой прослойки. В этом случае следует ожидать повышение степени дисперсности, агрегативной устойчивости и равномерности в распределении частиц наполнителя, что может привести к увеличению эффективной теплопроводности прослойки.

Для подтверждения этого предположения проведены специальные исследования [253, 254]. Для создания виброволнового поля применялся виброгрохот ПЭ-6800, позволяющий реализовать колебания с частотой от 10 до 70 Гц и амплитудой колебаний от 0,25 до 15 мм.

Объектами исследований выбраны эпоксидный клей К-153, эпоксиполиамидный клей ВК-9 и клеевая композиция на основе смолы ЭДП и ПЭПА как отвердителя. В качестве наполнителей при магнитоволновой обработке применялись порошки ферромагнитной природы, а именно: порошок никелевый карбонильный ПНК с частицами приведенного диаметра  $\bar{d} = 3,5 \dots 4,2$  мкм и железный порошок ПЖВ с  $\bar{d} = 6,2 \dots 8,7$  мкм. При электроволновой обработке клеевых прослоек в клей вводились латунный порошок с  $\bar{d} = 2,1 \dots 2,4$  мкм и алюминиевый порошок с  $\bar{d} = 1,5 \dots 1,8$  мкм. Исследования проводились по ранее описанной методике.

Анализ результатов, полученных в процессе экспериментальных исследований, показывает, что комбинированное воздействие виброволновым и магнитным или виброволновым и электрическим полем на дисперснонаполненную клеевую прослойку для различных полимерных клеев с разными по природе наполнителями значительно повышает ее теплопроводность (рис. 14.1...14.6). При этом обработка в комбинированных полях более эффективна, чем только в одном физическом поле (рис. 14.1.). Как и следовало ожидать, повышение напряженности МП или ЭП приводит к росту коэффициента теплопроводности прослоек, причем при значениях напряженности МП более  $20 \cdot 10^4$  А/м и напряженности ЭП выше 1500 В/см этот эффект ослабевает. Интенсифицировать процесс дальнейшего образования мостиковых структур можно, увеличивая

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

частоту механических колебаний виброволнового поля и частично за счет повышения температуры в рабочей ячейке установки, как это видно из рис. 14.2. В последнем случае повышение теплопроводности можно объяснить снижением вязкости клея с ростом температуры, что приводит к образованию более плотноупакованных мостиков и росту количества частиц, активно участвующих в формировании таких структур.

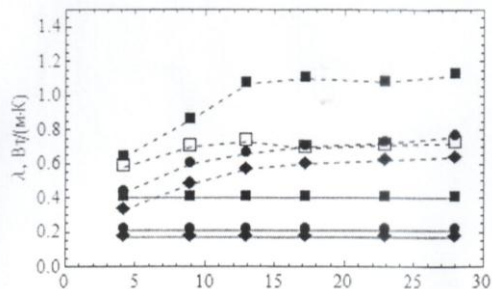


Рис. 14.1. Зависимость коэффициента теплопроводности клеевых прослоек на основе композиции ЭДП+ПЭПА с наполнителем ПНК, обработанных в виброволновом поле с  $f=20$  Гц и магнитным полем от его напряженности при различных значениях концентрации наполнителя  $C=10\%$  (-♦-);  $30\%$  (-●-);  $40\%$  (-■-). Данные (-□-) получены без виброволновой обработки при  $C=40\%$ . Непрерывные кривые приведены для клеевых композиций, полученных без воздействия физических полей

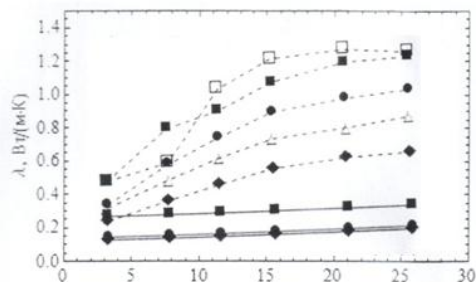


Рис. 14.2. Зависимость коэффициента теплопроводности клеевых прослоек на основе клея ВК-9 с наполнителем ПНК, обработанных в виброволновом поле с  $f=20$  Гц и магнитным полем от его напряженности при различных значениях концентрации наполнителя  $C=10\%$  (-♦-);  $30\%$  (-●-);  $40\%$  (-■-) для температуры  $40^\circ\text{C}$ , а также для температуры  $70^\circ\text{C}$  при  $C=10\%$  (-Δ-);  $40\%$  (-□-). Непрерывные кривые приведены для клеевых композиций, полученных без воздействия физических полей

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

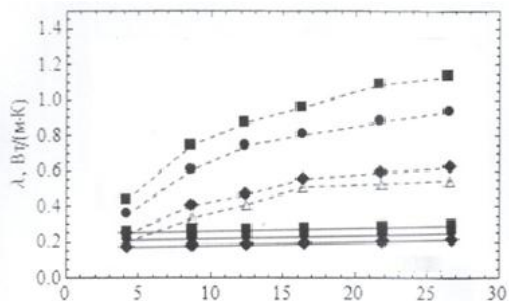


Рис 14.3. Зависимость коэффициента теплопроводности клеевых прослоек на основе клея К-153 с наполнителем ПЖВ, обработанных в виброволновом поле с  $f=20$  Гц и магнитным полем от его напряженности при различных значениях концентрации наполнителя  $C=10\%$  (---♦---);  $30\%$  (---●---);  $40\%$  (---■---). Данные (---Δ---) относятся к значениям  $C=10\%$ ,  $f=10$  Гц. Непрерывные кривые приведены для клеевых композиций, полученных без воздействия физических полей.

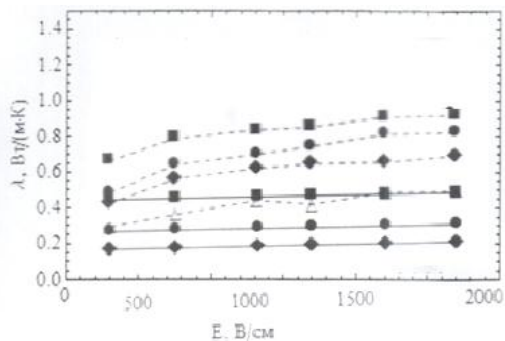


Рис. 14.4. Зависимость коэффициента теплопроводности клеевых прослоек на основе клея К-153 с латунным порошком, обработанных в виброволновом поле с  $f=20$  Гц и электрическом поле от его напряженности при различных значениях концентрации наполнителя  $C=10\%$  (---♦---);  $30\%$  (---●---);  $40\%$  (---■---).  $C=10\%$  (♦);  $20\%$  (●);  $40\%$  (■). Данные (---Δ---) относятся к случаю  $f=10$  Гц.  $C=10\%$ . Непрерывные кривые приведены для клеевых композиций, полученных без воздействия физических полей

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

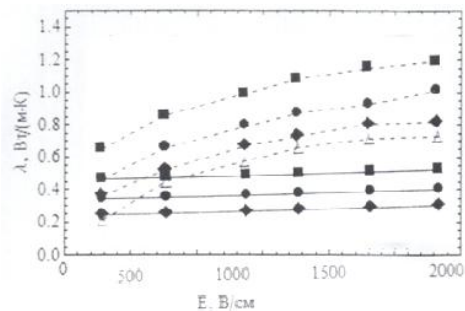


Рис. 14.5. Зависимость коэффициента теплопроводности клеевых прослоек на основе клея К-153 с алюминиевым порошком, обработанных в виброволновом поле с  $f=20$  Гц и электрическом поле от его напряженности при различных значениях концентрации наполнителя  $C=10\%$  (--- $\Delta$ ---);  $20\%$  (--- $\bullet$ ---);  $40\%$  (--- $\blacksquare$ ---). Данные (--- $\Delta$ ---) относятся к случаю  $f=10$  Гц,  $C=10\%$ . Непрерывные кривые приведены для клеевых композиций, полученных без воздействия физических полей

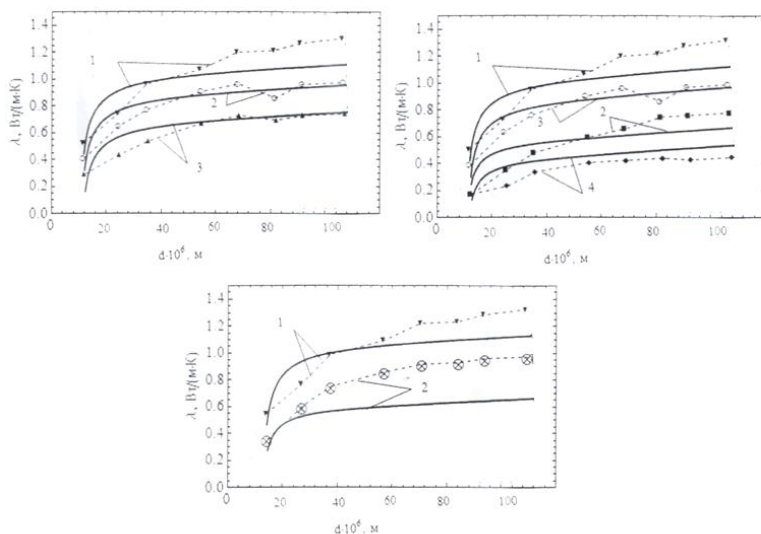


Рис. 14.6. Зависимость эффективной теплопроводности клеевой композиции на основе ВК-9 от приведенного диаметра частиц наполнителя ПНК для различных значений напряженности магнитного поля ( $H=20 \cdot 10^4$  А/м – 1 и 2,  $15 \cdot 10^4$  А/м – 3 и 4) – (б); объемной концентрации наполнителя ( $C_v=0,285$  – 1,  $0,166$  – 2) при  $H=20 \cdot 10^4$  А/м,  $f=20$  Гц – (в). Маркированные пунктирные линии – данные эксперимента, сплошные – расчетные кривые

Из данных рис. 14.2 и 14.3 видно, что применение в качестве наполнителя порошка ПЖВ, обладающего меньшей теплопроводностью, чем ПНК, приводит к созданию менее теплопроводных клеевых прослоек. Снижение частоты механических колебаний также сопровождается уменьшением коэффициента теплопроводности прослойки при той же концентрации наполнителя ПЖВ.

Отмеченные выше особенности в формировании теплопроводящих структур при воздействии виброволнового и МП справедливы и для прослоек, обработанных виброволновым и ЭП [259]. В последнем случае, как это видно из рис. 14.4, открывается возможность применять в качестве наполнителя металлические порошки неферромагнитной природы.

Из сравнения опытных данных рис. 14.4 и 14.5 можно сделать вывод, что наполнение клеевой прослойки более высокотеплопроводным алюминиевым порошком по сравнению с латунным порошком сопровождается ростом теплопроводности прослойки.

Уменьшение частоты механических колебаний, как и для клеевых прослоек, обработанных виброволновым и МП, приводит к снижению их теплопроводности.

График рис. 14.6 иллюстрирует зависимость эффективной теплопроводности клеевых прослоек от приведенного диаметра частиц наполнителя при различных значениях объемной концентрации наполнителя и условий обработки. Экспериментами установлено, что использование более крупных фракций наполнителя позволяет получить более высокие значения эффективной теплопроводности. Повышение теплопроводности клеевых прослоек в этом случае можно объяснить, в частности, тем, что под влиянием МП или ЭП частицы с большей массой взаимодействуют с большей интенсивностью, образуя более плотные упаковки [255]. Вместе с тем при  $\bar{d} > 60$  мкм, как это видно из рис. 14.6, увеличение размера частиц практически не влияет на значение размера частиц практически не влияет на значения коэффициента теплопроводности.

Данные опытов были аппроксимированы с использованием математической модели из работы [256], которая дает оценку коэффициента эффективной теплопроводности композита с учетом неидеального теплового контакта матрицы и шаровых включений.

Модель получена на основе теории самосогласованного поля в предположении анизотропии теплофизических свойств включений.

Для частного случая изотропного композита из [256, 257] можно использовать в расчетной практике соотношение вида

$$\frac{\lambda}{\lambda_m} = \frac{1-2\chi^0 C_v}{1+\chi^0 C_v} \quad (14.1)$$

где  $\chi^0 = \frac{B_i+(1-B_i)\Lambda}{2B_i+(2+B_i)\Lambda}$

$$\Lambda = \frac{\lambda_d}{\lambda_m} B_i = \frac{\alpha d}{2\lambda_m} \quad (14.2)$$

Здесь  $\chi^0$ ,  $\Lambda$  – параметры моделей (14.1) и (14.2);

$B_i$  – число Био;  $C$  – концентрация наполнителя от объема полимера, %;  $C_v$  – объемная концентрация наполнителя;  $\alpha$  – коэффициент контактного теплообмена между матрицей и включением;  $\lambda$  – эффективный коэффициент теплопроводности композиции, составляющей клеевую прослойку;  $\lambda_d$  – коэффициент теплопроводности материала наполнителя;  $\lambda_m$  – коэффициент теплопроводности дисперсной среды.

Для случая, когда имеет место идеальный контакт между частицей и дисперсной средой ( $B_i \rightarrow \infty$ ) соотношение (14.1) эквивалентно известной формуле Максвелла для гранулированной среды [258],

С учетом данных опытов эффективная теплопроводность отвержденной клеевой прослойки на основе композиции, подвергнутой обработке в виброволновом и магнитном поле, можно выразить в виде

$$\frac{\lambda}{\lambda_m} = \frac{1-2\chi^0 C_v}{1+\chi^0 C_v} (H \cdot 10^{-4})^{n_1} f^{n_2} C_v^{n_3} \quad (14.3)$$

Здесь  $f$  – частота механических колебаний.

С использованием метода наименьших квадратов получены квадраты полуэмпирической модели (14.2) для семейства опытных кривых  $\lambda$ -d:  $\alpha = 1,14 \cdot 10^6$  Вт/м<sup>2</sup>·К;  $\lambda_m = 0,24$ ;  $n_1 = 0,19$ ;  $n_2 = 0,0069$ ;  $n_3 = 0,25$ . Расчетные кривые показанные на рис. 14.6 непрерывными линейками.

Как видно из рис. 14.6, имеет место удовлетворительное совпадение расчетных и опытных данных. Модель (14.2) адекватно отражает эффект увеличения коэффициента теплопроводности дисперсной среды с ростом концентрации и приведенного диаметра частиц.

**14.3 Повышение теплопроводности клеевой прослойки соединений на клеях воздействием магнито- и электроультразвуковых полей**

На установках, применяемых для совместного действия на клеевую прослойку соединений на клеях магнитным или электрическим полем, а также ультразвуком изготавливались образцы, которые затем исследовались на теплопроводность [260].

В качестве объектов для исследования влияния МП совместно с УЗ использовались фенолкаучуковый клей марки ВК-3 и эпоксиполиамидный клей ВК-9 с наполнителем ПНК с дисперсностью  $\bar{d} = 28 \dots 36$  мкм. Результаты исследований представлены в табл. 14.7 и 14.8.

Таблица 14.7  
Зависимость коэффициента теплопроводности обработанных в МП и УЗ клеевых прослоек на основе клея ВК-3 от напряженности МП и частоты ультразвукового облучения при различной концентрации наполнителя

Концентрация наполнителя С, % от объема полимера	Частота УЗ, кГц	Температура прослойки t, °С	Коэффициент теплопроводности $\lambda$ , $\frac{Вт}{м \cdot К}$ при напряженности поля $H \cdot 10^{-4}$ , А/м				
			1	4	10	16	24
10	12	60	0,23	0,39	0,5	0,58	0,7
20			0,42	0,5	0,58	0,65	0,74
30			0,47	0,57	0,61	0,7	0,8
40			0,49	0,61	0,69	0,72	0,84
10	20	60	0,25	0,43	0,57	0,62	0,72
20			0,48	0,52	0,62	0,7	0,78
30			0,57	0,61	0,67	0,76	0,85
40			0,61	0,65	0,74	0,8	0,88
10	0	60	0,21	0,37	0,44	0,53	0,6
20			0,35	0,38	0,5	0,55	0,62
30			0,42	0,45	0,55	0,59	0,67
40			0,45	0,51	0,6	0,64	0,7
10	12	80	0,28	0,46	0,58	0,65	0,74
20			0,47	0,57	0,65	0,74	0,8
30			0,56	0,65	0,68	0,78	0,86
40			0,58	0,67	0,73	0,81	0,9

Таблица 14.8

Зависимость коэффициента теплопроводности обработанных в МП и  
УЗ клеевых прослоек на основе клея ВК-9 от напряженности МП и  
частоты ультразвукового облучения при разной концентрации  
наполнителя

Концентрация наполнителя $C_c$ , % от объема полимера	Частота УЗ, кГц	Температура прослойки $t$ , °С	Коэффициент теплопроводности $\lambda$ , $\frac{Вт}{м \cdot К}$ при напряженности поля $H \cdot 10^{-4}$ , А/м				
			1	4	10	16	24
10	12	60	0,25	0,41	0,53	0,62	0,71
20			0,44	0,54	0,63	0,7	0,8
30			0,5	0,63	0,66	0,75	0,85
40			0,54	0,65	0,75	0,78	0,9
10	20	60	0,28	0,48	0,361	0,65	0,76
20			0,5	0,55	0,66	0,73	0,81
30			0,6	0,65	0,7	0,8	0,91
40			0,64	0,69	0,75	0,84	0,93

Из приведенного в табл. 14.7 и 14.8 данных, полученных из экспериментов, видно, что в случае совместного воздействия МП и УЗ на неотвержденную клеевую прослойку теплопроводность последней растет, причем достаточно интенсивно. При этом клеевые прослойки на основе клея ВК-9 имеют более высокие показатели по теплопроводности, чем прослойки на основе клея ВК-3. Это можно объяснить тем, что теплопроводность клея ВК-3. Из табл. 14.7 можно также сделать вывод о повышении теплопроводности ВК-3 с ростом температуры, при которой идет обработка клеевой прослойки. Объяснить этот эффект можно снижением вязкости высоковязкого клея ВК-3 с повышением температуры прослойки с 60 до 80 °С, когда интенсифицируется процесс формирования мостиковых систем из частиц наполнителя.

В табл. 14.9 представлены данные опытов для клеевой прослойки на основе клея ВК-9 с наполнителем в виде алюминиевого порошка с дисперсностью 12,5...14,3 мкм, обработанной в постоянном ЭП совместно с УЗ. Из приведенных опытных данных видно, что теплопроводность модифицированных воздействием ЭП и УЗ клеевых прослоек не уступает теплопроводности обработанных в магнитоультразвуковом поле клеевых прослоек.



**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Таблица 14.9

Зависимость коэффициента теплопроводности обработанных в ЭП и УЗ клеевых прослоек на основе клея ВК-9 с алюминиевым порошком от напряженности ЭП и частоты УЗ при разной концентрации наполнителя

Концентрация наполнителя С, % от объема полимера	Частота УЗ, кГц	Коэффициент теплопроводности $\lambda$ , $\frac{Вт}{м \cdot К}$ при напряженности поля $H \cdot 10^{-4}$ , А/м				
		1	4	10	16	24
10	10	0,25	0,41	0,53	0,62	0,71
20		0,44	0,54	0,63	0,7	0,8
30		0,5	0,63	0,66	0,75	0,85
35		0,54	0,65	0,75	0,78	0,9
10	20	0,28	0,48	0,361	0,65	0,76
20		0,5	0,55	0,66	0,73	0,81
30		0,6	0,65	0,7	0,8	0,91
35		0,64	0,69	0,75	0,84	0,93

Путем применения металлических порошков неферромагнитной природы можно добиться значительного повышения теплопроводности клеевых прослоек.

## ГЛАВА 15. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕПЛОКОНТАКТНОГО ПЕРЕНОСА ТЕПЛА В КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Широкое использование клеевых соединений в конструкциях современных теплонапряженных технических систем настоятельно требует разработки моделей по расчетному определению теплопроводности через клеевые прослойки. Имеющиеся наработки в этом направлении [262, 263] дают оценку процесса теплопроводности через клеевые прослойки в упрощенном варианте, когда используются условия идеального теплового контакта, заключающиеся в равенстве температур и тепловых потоков на условной границе контактирующих тел [264-266]. В реальности эти условия могут не выполняться, что связано со сложной геометрией поверхностей контактной пары.

При условии, когда контактная пара подвергается тепловому и механическому воздействию, то процесс развития температурного поля имеет нестационарный характер. Для исследования теплоконтактного поведения материалов необходимо решать в общем случае сопряженную задачу для напряженно-деформированного и теплового состояния материалов.

Математическое моделирование теплопроводности в зоне контакта еще более усложняется, если в пористой системе образцов присутствует жидкая фаза. Ниже представлена математическая модель нестационарного термоконтактного взаимодействия капиллярно-пористых образцов, содержащих две фазы – твердую и газообразную. Контактная пара образована двумя слоями из материалов с разными структурными и теплофизическими свойствами. Слои подвергаются сжатию и помещаются в среду с температурой  $T_c$ . Начальная температура образцов имеет значение  $T_0$ .

Выделим три характерных зоны деформирования и теплопередачи изучаемой системы: верхний слой высотой  $h_1$  из пористого материала первого типа; нижний слой высотой  $h_2$  из пористого материала второго типа; промежуточный слой толщиной  $h$ , сформированный за счет неровностей профиля поверхностей образцов (рис. 10.1). Слой толщиной  $h$  содержит фрагменты 1 и 2 материала, клеевую композицию, а также зоны, заполненные газом (воздухом). При сдавливании величина  $h$  уменьшается за счет деформаций фрагментов в зоне контакта и вытеснения газообразной фазы в этой области. Области (21) и (22) не содержат твердой фазы из материала 2-го и 1-го типа соответственно.

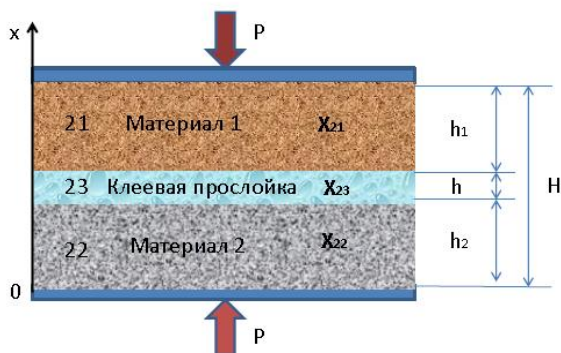


Рис.15.1. Расчетная схема нагружения клевого соединения. Условное выделение областей, занятых только материалами 1 – (21); 2 – (22)

Схема гетерофазного слоя (23) показана на рис. 10.2.

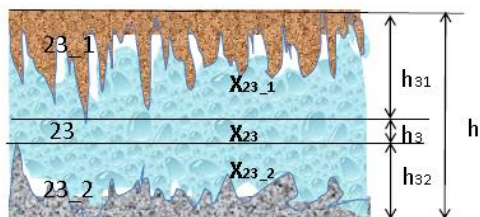


Рис. 15.2. Схема соединения в районе клевого слоя (23)

Материал промежуточного клевого слоя высотой  $h$  (рис. 15.1, 15.2) предлагается рассматривать как гетерогенную среду, состоящую из двух фаз - твердой и газообразной. Твердая фаза является трехкомпонентной, она содержит фрагменты из вещества первого и второго материала с разными физико-механическими свойствами, а также отвержденную клеющую композицию, рассматриваемую как материал 3. Для многих видов клеевых соединений в области (23) можно выделить следующие зоны, показанные на рис. 15.2. Зона (23\_1) имеет толщину  $h_{31}$  и содержит элементы материала 1, воздух и фрагменты клея. Зона (23\_2) имеет толщину  $h_{32}$  и содержит элементы материала 2, воздух и фрагменты клея. Зона (23) имеет толщину  $h_{23}$  и содержит только фрагменты клея. Отметим, что зона (23) может не выделяться, если области (23\_1) и (23\_2) пересекаются.

Математическая модель теплоконтактного взаимодействия сформирована на основе методологии механики гетерофазных систем [267]. Макроскопическое описание динамики многофазных систем проводится в рамках следующих допущений [267]:

1. Характерный размер пор и капилляров изучаемой системы много больше молекулярно-кинетических размеров.
2. Размер неоднородностей много меньше расстояний, на которых макроскопические параметры фазы меняются существенно.
3. Кинетической энергией мелкомасштабного движения всех фаз можно пренебречь.
4. Микродеформации и микросмещения твердой фазы малы.
5. Твердая фаза практически несжимаема.
6. Парогазовая смесь обладает свойствами идеального газа.

Континуальные уравнения записаны для теплофизических переменных, усредненных по объемам  $V_1$  – первой (газообразной) фазы и  $V_2$  – второй (твердой) фазы. Усреднение для микроуравнений проведено отдельно по объему первого, второго и третьего материалов  $V_{21}, V_{22}, V_{23}$  ( $V_{21} + V_{22} + V_{23} = V_2$ ) [267, 268].

Указанное дополнительное усреднение вводится в связи с тем, что анализ проблемы теплоконтактного взаимодействия будет более обоснованным, если помимо теплофизических и реологических свойств трех компонент твердой фазы, а также особенностей взаимодействия твердой и газовой фазы учесть взаимодействие элементов разного типа друг с другом: материал 1 – клей, материал 2 – клей, материал 1 – материал 2.

В самом общем случае все три компоненты твердой фазы могут иметь капиллярно-пористую структуру и материалы 1 и 2 являются негомогенными, а двухфазными.

Усреднения по объему и по площади функции, являющейся тензором любого ранга определяются соотношениями:

$$\langle \Psi \rangle_V = \frac{1}{dV} \int \Psi d^3V; \quad \langle \Psi \rangle_S = \frac{1}{ds} \int \Psi d^2s.$$

В качестве объема усреднения выбирается элементарный макрообъем  $dV$ , ограниченный поверхностью  $dS$ . Площадь усреднения  $ds$  должна быть заключена в объем  $dV$  и быть фиксированной. При выборе объема и площади усреднения с характерной длиной  $L \gg dx \gg a$  будут выполняться условия представительности:

$$\langle \Psi \rangle_V = \langle \langle \Psi \rangle_V \rangle_V, \quad \langle \Psi \rangle_S = \langle \langle \Psi \rangle_S \rangle_S.$$

Справедлива следующая теорема, доказанная в общем виде А.В. Лыковым [264, 269], позднее уточненная в работе [267]: "Если

выполняются условия устойчивости и регулярности, то среднеобъемные и среднеповерхностные величины в каждой точке пористой среды совпадают:  $\langle \Psi \rangle_V = \langle \Psi \rangle_S$ .

Под устойчивостью понимается существование достаточно большого диапазона линейных размеров  $dx$ , объемов усреднения  $dV$ , и сечений  $ds$ , в котором значения усредненных параметров  $\langle \Psi \rangle_V$  и  $\langle \Psi \rangle_S$  не зависят от величины, формы плоского сечения  $s$  (круг, квадрат и т.д.) и объема  $V$  (сфера, куб и т.д.).

Регулярность или плавность подразумевает существенное ограничение на скорость изменения усредненных функций  $\left| \frac{\partial \langle \Psi \rangle_V}{\partial x} \right| = \left| \frac{\partial \langle \Psi \rangle_S}{\partial x} \right| \leq \left| \frac{\Psi_0}{L} \right|$ , где  $\Psi_0$  - характерное значение  $\Psi$ . Условия устойчивости и регулярности накладывают достаточно сильные ограничения на рассматриваемую функцию. При этом важно отметить, что теорема о равенстве среднеобъемных и среднеповерхностных величин справедлива как для изотропной, так и для анизотропной среды [264].

Запишем уравнения переноса для усредненных физических параметров, опуская угловые скобки и знак «`» (штрих), подразумевая для среднemasовых удельных величин

$$\Psi_i = \frac{1}{\rho_i^o} \langle \rho_i^o \Psi_i \rangle_i, \quad \rho_i^o = \langle \rho_i^o \rangle_i$$

**Уравнения сохранения массы** имеют вид для газообразной фазы

$$\frac{\partial(\rho_1^o \alpha_1)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x^k} (\rho_1^o \alpha_1 v_1^k) = 0 \quad (15.1)$$

для твердой компоненты первого материала

$$\frac{\partial(\rho_{21}^o \alpha_{21})}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x^k} (\rho_{21}^o \alpha_{21} v_{21}^k) = 0, \quad v_{21}^k \equiv \frac{\partial u_{21}^k}{\partial t} \quad (15.2)$$

для твердой компоненты второго материала

$$\frac{\partial(\rho_{22}^o \alpha_{22})}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x^k} (\rho_{22}^o \alpha_{22} v_{22}^k) = 0, \quad v_{22}^k \equiv \frac{\partial u_{22}^k}{\partial t} \quad (15.3)$$

для твердой компоненты 3 - клеевой прослойки

$$\frac{\partial(\rho_{23}^o \alpha_{23})}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x^k} (\rho_{23}^o \alpha_{23} v_{23}^k) = 0, \quad v_{23}^k \equiv \frac{\partial u_{23}^k}{\partial t} \quad (15.4)$$

Здесь  $\alpha$  - объемное содержание фазы или компоненты;  $\rho$  - плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $t$  - время, с;  $x^k$  - декартовы координаты ( $k=1,2,3$ ), м;  $v$  - скорость, м/с;  $u$  - перемещение, м. Для обозначения параметров,

относящихся к газообразной фазе, используется нижний индекс 1, к твердой – индекс -2. При этом разные материалы твердой фазы обозначены в соответствие с рис. 15.1 индексами 21, 22, 23 (для клеевой композиции). Верхний индекс  $\circ$  обозначает истинное значение физической величины.

**Уравнения сохранения количества движения фаз** запишем в квазистатическом приближении. Имеем

для газообразной фазы

$$-\alpha_1 \nabla p_1 = \frac{\alpha_1 \mu_1 (\bar{v}_1 - \bar{v}_{21})}{K_{21}} + \frac{\alpha_1 \mu_1 (\bar{v}_1 - \bar{v}_{22})}{K_{22}} + \frac{\alpha_1 \mu_1 (\bar{v}_1 - \bar{v}_{23})}{K_{23}} \quad (15.5)$$

для твердой компоненты первого материала

$$\nabla \sigma_{21f}^k - \alpha_{21} \nabla p_1 + \frac{\alpha_1 \mu_1 (\bar{v}_1 - \bar{v}_{21})}{K_{21}} + \bar{R}_{21(22)}^\tau + \bar{R}_{21(23)}^\tau = 0 \quad (15.6)$$

для твердой компоненты второго материала

$$\nabla \sigma_{22f}^k - \alpha_{22} \nabla p_1 + \frac{\alpha_1 \mu_1 (\bar{v}_1 - \bar{v}_{22})}{K_{22}} + \bar{R}_{22(21)}^\tau + \bar{R}_{22(23)}^\tau = 0 \quad (15.7)$$

для твердой компоненты 3 - клеевой прослойки

$$\nabla \sigma_{23f}^k - \alpha_{23} \nabla p_1 + \frac{\alpha_1 \mu_1 (\bar{v}_1 - \bar{v}_{23})}{K_{23}} + \bar{R}_{23(21)}^\tau + \bar{R}_{23(22)}^\tau = 0 \quad (15.8)$$

Здесь  $\mu_1$  – вязкость газообразной фазы;  $K_j$  – коэффициент проницаемости газовой фазой пористой системы материала  $j$  ( $j=21, 22, 23$ ), м;  $p$  – давление, Па;  $\sigma_{j_f}^k$  – компонента с номером  $k$  вектора эффективных напряжений, Па, который усреднен по объему материала  $j$ . Вектор  $\bar{R}_{i(j)}^\tau$  определяет силу взаимодействия фаз  $i$  и  $j$  между собой.

**Уравнения теплопроводности** могут быть представлены следующим образом

для газообразной фазы

$$c_{p1} \rho_1^\circ \alpha_1 \frac{dT_1}{dt} = \frac{\partial}{\partial x^k} \left( \alpha_1 \lambda_1 \frac{\partial}{\partial x^k} T_1 \right) + Q_{\Sigma 1(21)} + Q_{\Sigma 1(22)} + Q_{\Sigma 1(23)} \quad (15.9)$$

для твердой компоненты первого материала

$$c_{p21} \rho_{21}^\circ \alpha_{21} \frac{dT_{21}}{dt} = \frac{\partial}{\partial x^k} \left( \alpha_{21} \lambda_{21} \frac{\partial}{\partial x^k} T_{21} \right) + Q_{\Sigma 21(1)} + Q_{\Sigma 21(22)} + Q_{\Sigma 21(23)} \quad (15.10)$$

для твердой компоненты второго материала

$$c_{p22} \rho_{22}^\circ \alpha_{22} \frac{dT_{22}}{dt} = \frac{\partial}{\partial x^k} \left( \alpha_{22} \lambda_{22} \frac{\partial}{\partial x^k} T_{22} \right) + Q_{\Sigma 22(1)} + Q_{\Sigma 22(21)} + Q_{\Sigma 22(23)} \quad (15.11)$$

для твердой компоненты третьего материала

$$c_{p,22} \rho_{22}^0 \alpha_{22} \frac{dT_{22}}{dt} = \frac{\partial}{\partial x^k} \left( \alpha_{23} \lambda_{23} \frac{\partial}{\partial x^k} T_{23} \right) + Q_{\Sigma 23(1)} + Q_{\Sigma 23(21)} + Q_{\Sigma 23(22)} \quad (15.12)$$

$$Q_{\Sigma i(j)} = s_{i,j} \alpha_{i,j}^{\Sigma} (T|_{\Sigma_{i,j}} - T_i) ; i, j = 1, 21, 22, 23 ;$$

Здесь  $c$  – теплоемкость, Дж/(кг·К);  $T$  – температура, К;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);  $s_{i,j}$  – удельная поверхность раздела фаз  $i$  и  $j$ , м<sup>-1</sup>;  $\alpha_{i,j}^{\Sigma}$  – коэффициент теплоотдачи между фазами  $i$  и  $j$ , Вт/(м<sup>2</sup>·К). Нижний индекс  $\Sigma_{i,j}$  относится к границам раздела фаз  $i$  и  $j$ .

Для замыкания системы уравнений сохранения необходимы **уравнения состояния и реологические уравнения**, связывающие фиктивные напряжения и полные деформации в твердой фазе материалов 1-го и 2-го типа, а также в клеевом слое:

$$\alpha_1 + \alpha_{21} + \alpha_{22} + \alpha_{23} = 1 \quad (15.13)$$

$$p_1 = \rho_1^0 T_1 B_1 \quad (15.14)$$

$$\frac{\rho_{21}^0}{\rho_{21b}^0} = 1 + \beta_{p21} (p_{21} - p_0) + \beta_{T21} (T_{21} - T_{21_0}) \quad (15.15)$$

$$\frac{\rho_{22}^0}{\rho_{22_0}^0} = 1 + \beta_{p22} (p_{22} - p_0) + \beta_{T22} (T_{22} - T_{22_0}) \quad (15.16)$$

$$\frac{\rho_{23}^0}{\rho_{23_0}^0} = 1 + \beta_{p23} (p_{23} - p_0) + \beta_{T23} (T_{23} - T_{23_0}) \quad (15.17)$$

$$\sigma_{21_f}^{kl} = \frac{1}{1 + \frac{\tilde{\mu}_{21_f}}{\tilde{\mu}_{21} \alpha_{21}}} \left[ \tilde{\lambda}_{21_f} I_1(\varepsilon_{21}) \delta^{kl} + 2\tilde{\mu}_{21_f} \varepsilon_{21}^{kl} + v_{21_f} p_1 \delta^{kl} - (\tilde{\lambda}_{21_f} + \frac{2}{3} \tilde{\mu}_{21_f}) \beta_{T21} \theta_{21} \delta^{kl} \right] \quad (15.18)$$

$$\sigma_{22_f}^{kl} = \frac{1}{1 + \frac{\tilde{\mu}_{22_f}}{\tilde{\mu}_{22} \alpha_{22}}} \left[ \tilde{\lambda}_{22_f} I_1(\varepsilon_{22}) \delta^{kl} + 2\tilde{\mu}_{22_f} \varepsilon_{22}^{kl} + v_{22_f} p_1 \delta^{kl} - (\tilde{\lambda}_{22_f} + \frac{2}{3} \tilde{\mu}_{22_f}) \beta_{T22} \theta_{22} \delta^{kl} \right] \quad (15.19)$$

$$\sigma_{23_f}^{kl} = \frac{1}{1 + \frac{\tilde{\mu}_{23_f}}{\tilde{\mu}_{23} \alpha_{23}}} \left[ \tilde{\lambda}_{23_f} I_1(\varepsilon_{23}) \delta^{kl} + 2\tilde{\mu}_{23_f} \varepsilon_{23}^{kl} + v_{23_f} p_1 \delta^{kl} - (\tilde{\lambda}_{23_f} + \frac{2}{3} \tilde{\mu}_{23_f}) \beta_{T23} \theta_{23} \delta^{kl} \right] \quad (15.20)$$

$$v_{21_f} = \frac{\tilde{\lambda}_{21_f} + 2 / 3 \tilde{\mu}_{21_f}}{\tilde{\lambda}_{21} + 2 / 3 \tilde{\mu}_{21}} v_{22_f} = \frac{\tilde{\lambda}_{22_f} + 2 / 3 \tilde{\mu}_{22_f}}{\tilde{\lambda}_{22} + 2 / 3 \tilde{\mu}_{22}} v_{23_f} = \frac{\tilde{\lambda}_{23_f} + 2 / 3 \tilde{\mu}_{23_f}}{\tilde{\lambda}_{23} + 2 / 3 \tilde{\mu}_{23}}$$

Здесь  $\beta_{pi}$ ,  $\beta_{Ti}$  – характеристики компонент твердой фазы;  $\tilde{\lambda}$ ,  $\tilde{\mu}$  – коэффициенты Ламе;  $\sigma^{kl}$  – тензор напряжений, Па;  $\delta^{kl}$  – единичный тензор;  $\varepsilon^{kl}$  – тензор деформаций;  $\theta$  – разность между текущей температурой и некоторым ее начальным значением, К; I – первый инвариант тензора. Нижние индексы относятся: 1, 2 – к газообразной и твердой фазам; 21, 22 и 23 – к компонентам твердой фазы контактной пары и клеевой композиции; f – к эффективным (фиктивным) значениям; 0 – к начальным значениям. Верхние индексы: k,l – обозначения компонент тензоров; ° – истинное значение физической величины.

Макродеформации твердой фазы:

$$\varepsilon_2^{kl} = \alpha_{21}\varepsilon_{21}^{kl} + \alpha_{22}\varepsilon_{22}^{kl} + \alpha_{23}\varepsilon_{23}^{kl} \quad (15.21)$$

связаны с макроперемещениями соотношениями Коши

$$\varepsilon_{21}^{kl} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_{21}^l}{\partial x^k} + \frac{\partial u_{21}^k}{\partial x^l} \right), \quad \varepsilon_{22}^{kl} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_{22}^l}{\partial x^k} + \frac{\partial u_{22}^k}{\partial x^l} \right), \quad \varepsilon_{23}^{kl} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_{23}^l}{\partial x^k} + \frac{\partial u_{23}^k}{\partial x^l} \right) \quad (15.22)$$

Уравнения (1-16) должны быть дополнены **начальными и граничными условиями**.

Анализ предложенной нелинейной сопряженной нестационарной математической модели (15.1-15.22) может быть проведен только с использованием численных методов. Результаты такого исследования позволят оценить влияние многочисленных теплофизических факторов на величину термического сопротивления образца и выделить те режимы внешнего воздействия, которые допускают приближение идеального температурного контакта.

Для апробации предложенной математической модели неидеального термоконтakta клеевого соединения выполнено сравнение экспериментальных данных и решения одномерной стационарной краевой задачи контактного теплообмена в клеевых и клеєметаллических соединениях [226]. Будем считать, что соединение не нагружено,  $P=0$ , перемещения обеих фаз отсутствуют, концентрации всех фаз и компонент постоянны. В этом случае тепловая задача может быть рассмотрена независимо от напряженно-деформированного состояния материалов, образующих соединение.

Эксперименты проводились для пар образцов из нержавеющей стали 2Х13 и дюралюминия Д16Т, склеенных с помощью клея марки ВК-1. Чистота обработки поверхностей относится к 8 классу. Толщина образцов 20 мм. На внешних границах поддерживалась постоянная температура –  $T_1$  для первого материала и  $T_2$  для второго материала.



Математическая постановка стационарной задачи теплопередачи в рассматриваемых условиях имеет вид:

$$x \in X_{23_1} \cup X_{23_2}:$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \alpha_i \lambda_i \frac{\partial}{\partial x} T_i \right) + Q_{\Sigma 1(21)} + Q_{\Sigma 1(22)} + Q_{\Sigma 1(23)} = 0 \quad (15.23)$$

$$x \in X_{21} \cup X_{23_1}:$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \alpha_{21} \lambda_{21} \frac{\partial}{\partial x} T_{21} \right) + Q_{\Sigma 21(1)} + Q_{\Sigma 21(22)} + Q_{\Sigma 21(23)} = 0 \quad (15.24)$$

$$x \in X_{22} \cup X_{23_2}:$$

$$\frac{\partial}{\partial x^k} \left( \alpha_{22} \lambda_{22} \frac{\partial}{\partial x^k} T_{22} \right) + Q_{\Sigma 22(1)} + Q_{\Sigma 22(21)} + Q_{\Sigma 22(23)} = 0 \quad (15.25)$$

$$x \in X_{23} \cup X_{23_1} \cup X_{23_2}:$$

$$\frac{\partial}{\partial x^k} \left( \alpha_{23} \lambda_{23} \frac{\partial}{\partial x^k} T_{23} \right) + Q_{\Sigma 23(1)} + Q_{\Sigma 23(21)} + Q_{\Sigma 23(22)} = 0 \quad (15.26)$$

Интенсивность межфазного теплообмена определяется как

$$Q_{\Sigma i(j)} = s_{i-j} \alpha_{i-j}^{\Sigma} (T|_{\Sigma i-j} - T_i) ; i, j = 1, 21, 22, 23 \quad (15.27)$$

Значения температуры на межфазных границах  $T|_{\Sigma i-j} ; i, j = 1, 21, 22, 23$  можно определить из условия теплового баланса на соответствующей поверхности

$$Q_{\Sigma i(j)} = -Q_{\Sigma j(i)} ; i, j = 1, 21, 22, 23 \quad (15.28)$$

$$T_{22}(0) = T_2 ; T_{21}(0) = T_1 ; T_1 > T_2 \quad (15.29)$$

Расчетные зоны  $X_{22}$ ,  $X_{21}$ ,  $X_{23_1}$ ,  $X_{23}$ ,  $X_{23_2}$  выделены таким образом, что на их границах при  $x=h_2$ ,  $x=h_2+h_{23_2}$ ,  $x=h_2+h_{23_2}+h_3$ ,  $x=h_2+h_3$  теплообмен является идеальным, поскольку он осуществляется в однородном материале, температура и плотность тепловых потоков непрерывны.

Таким образом, имеем краевую задачу для четырех обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка. В рамках рассматриваемых условий все коэффициенты постоянны. Неизменны, но различны в каждой области распределения концентраций. Коэффициенты теплопроводности материалов считаются константами, зависимость этих значений от температуры не учитывается:

$$\alpha_i = \text{const} ; \lambda_i = \text{const} ; i = 1, 21, 22, 23$$

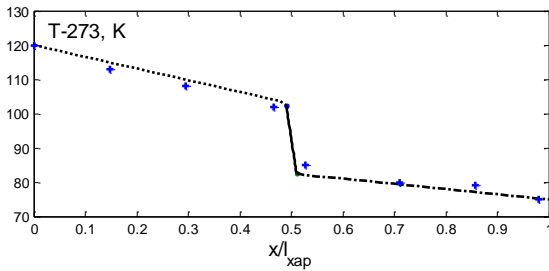
Отметим, что в условиях экспериментов материалы 1, 2, 3 в областях (21), (22) и (23) гомогенны, поэтому в этих областях

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

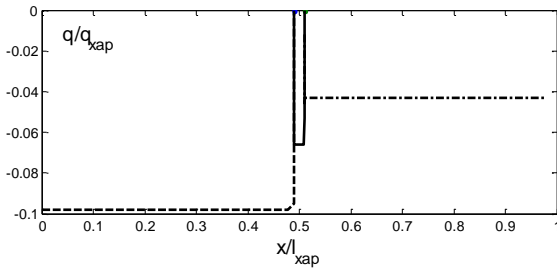
концентрации других компонент и соответствующие значения удельных площадей межфазных поверхностей равны нулю.

Решение задачи сопряженного теплообмена четырехтемпературной модели (10.23-10.29) проведено численно методом контрольного объема [270 127]. Тестирование алгоритма и программы выполнено на основе аналитического решения одномерного стационарного уравнения теплопроводности с источником, линейно зависящим от температуры. Относительная погрешность расчетных и точных значений составила 0,02 %.

На рис. 15.3, 15.4 для двух образцов представлены распределения по сечению соединения значений температуры, плотности теплового потока, плотности тепловых источников газовой фазы и трех компонент твердой фазы. Рисунки 15.3а, 15.4а иллюстрируют хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений температуры.



а)



б)

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

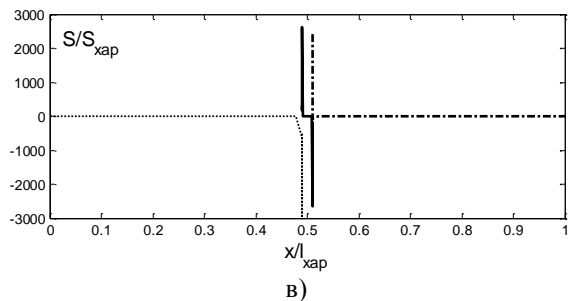
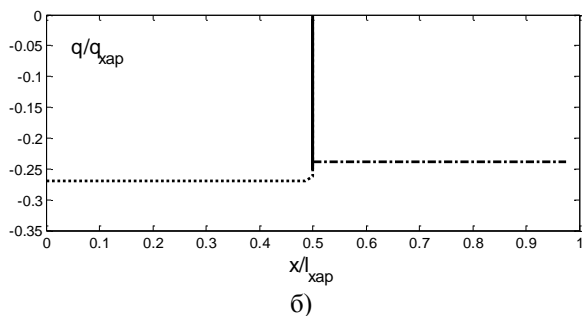
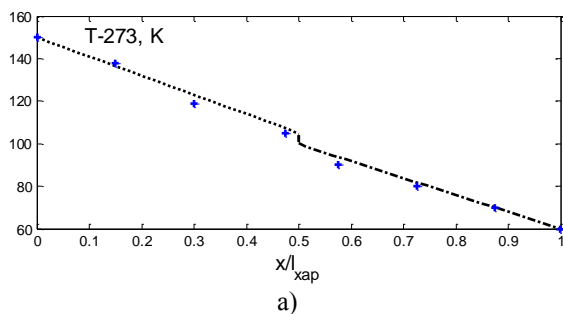


Рис.15.3. Распределение по сечению клеевого соединения образцов из нержавеющей стали температуры – (а), плотности теплового потока – (б), плотности тепловых источников твердой фазы – (в). Маркером отмечены экспериментальные значения. Пунктирные кривые относятся к материалу (2), штрихпунктирные к материалу (1), непрерывные к клеевой композиции (3).



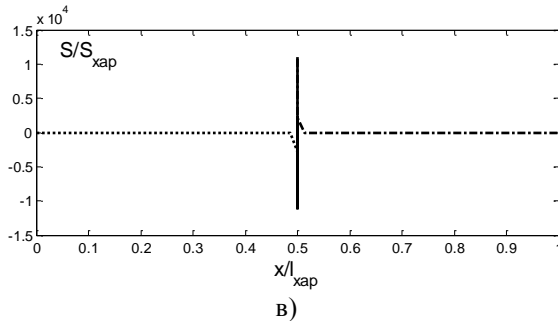


Рис.15.4. Распределение по сечению клеиметаллического соединения образцов из дюралюминия температуры - (а), плотности теплового потока – (б), плотности тепловых источников твердой фазы – (в). Маркером отмечены экспериментальные значения. Пунктирные кривые относятся к материалу (2), штрихпунктирные к материалу (1), непрерывные к клеевой композиции (3)

Расчет температурного поля в клеевом соединении образцов из нержавеющей стали проведен для следующих значений параметров.

Геометрические параметры:  $h_2=h_1=0.02$  м;  $h_{23\_2}=h_{23\_1}=4 \cdot 10^{-6}$  м;  $h_3=8 \cdot 10^{-4}$  м.

Теплофизические параметры: коэффициенты теплопроводности  $\lambda_1=0.0248$  Вт/(мК);  $\lambda_{21}=\lambda_{22}=12$  Вт/(мК);  $\lambda_{23}=0.28$  Вт/(мК). Коэффициенты теплоотдачи на межфазных поверхностях  $\alpha_{1\_21}^\Sigma = \alpha_{1\_22}^\Sigma = 2$  Вт/(м<sup>2</sup>К);

$$\alpha_{1\_23}^\Sigma = 1$$
 Вт/(м<sup>2</sup>К);

$$\alpha_{23\_21}^\Sigma = \alpha_{23\_22}^\Sigma = 800$$
 Вт/(м<sup>2</sup>К);

$$\alpha_{21\_1}^\Sigma = \alpha_{22\_1}^\Sigma = \alpha_{23\_1}^\Sigma = 50$$
 Вт/(м<sup>2</sup>К);  $\alpha_{21\_23}^\Sigma = \alpha_{22\_23}^\Sigma = 4000$  Вт/(м<sup>2</sup>К) ·

Структурные параметры: объемное содержание  $\alpha_{1\_23\_2} = \alpha_{1\_23\_1} = 0.2$ ;  $\alpha_{23\_23\_2} = \alpha_{23\_23\_1} = 0.6$ ;  $\alpha_{22\_23\_2} = \alpha_{21\_23\_1} = 0.2$ . Индекс для объемной концентрации  $\alpha_{i\_j}$  введен следующим образом. Значение  $i$  относится к номеру фазы или материала в соответствие с рис.10.1 ( $i=1, 21, 22, 23$ ), значение  $j$  в соответствие с рис.10.2 указывает на область, к которой относится значение ( $j=1, 21, 22, 23, 23\_1, 23\_2$ ). Удельная площадь межфазной поверхности  $s_{1\_21}=s_{1\_22}=s_{1\_23}=1,5 \cdot 10^6$  м<sup>-1</sup>;  $s_{21\_22}=0$  (непосредственный контакт между металлическими пластинами отсутствует);  $s_{21\_23}=s_{22\_23}=6,5 \cdot 10^6$  м<sup>-1</sup>.

Температура на внешних границах  $T_1=348$  К;  $T_2=393$  К.

Расчет температурного поля в клеометаллическом соединении образцов из дюралюминия проведен для следующих значений параметров.

Геометрические параметры:  $h_2=h_1=0.02$  м;  $h_{23,2}=h_{23,1}=2 \cdot 10^6$  м;  $h_3=0$  м.

Теплофизические параметры: коэффициенты теплопроводности  $\lambda_1=0.0248$  Вт/(мК);  $\lambda_{21}=\lambda_{22}=130$  Вт/(мК);  $\lambda_{23}=0.28$  Вт/(мК). Коэффициенты теплоотдачи на межфазных поверхностях  $\alpha_{1,21}^\Sigma = \alpha_{1,22}^\Sigma = 2$  Вт/(м<sup>2</sup>К);  $\alpha_{1,23}^\Sigma = 1$  Вт/(м<sup>2</sup>К);  $\alpha_{21,22}^\Sigma = 8 \cdot 10^3$  Вт/(м<sup>2</sup>К);  $\alpha_{23,21}^\Sigma = \alpha_{23,22}^\Sigma = 10^3$  Вт/(м<sup>2</sup>К);  $\alpha_{23,1}^\Sigma = 50$  Вт/(м<sup>2</sup>К);  $\alpha_{21,1}^\Sigma = \alpha_{22,1}^\Sigma = 2,5 \cdot 10^2$  Вт/(м<sup>2</sup>К);  $\alpha_{21,23}^\Sigma = \alpha_{22,23}^\Sigma = 4 \cdot 10^2$  Вт/(м<sup>2</sup>К)

Структурные параметры: объемное содержание  $\alpha_{1,23,2} = \alpha_{1,23,1} = 0.1$ ;  $\alpha_{23,23,2} = \alpha_{23,23,1} = 0.4$ ;  $\alpha_{22,23,2} = \alpha_{21,23,1} = 0.5$ . Удельная площадь межфазной поверхности  $s_{1,21} = s_{1,22} = s_{1,23} = s_{21,22} = 1,5 \cdot 10^6$  м<sup>-1</sup>;  $s_{21,23} = s_{22,23} = 2 \cdot 10^6$  м<sup>-1</sup>.

Температура на внешних границах  $T_1=333$  К;  $T_2=423$  К.

Характерные величины -  $\varphi_{\text{хар}} = \lambda_{\text{хар}} T_{\text{хар}} / l_{\text{хар}}$ ;  $S_{\text{хар}} = \alpha_{\text{хар}}^\Sigma T_{\text{хар}} / l_{\text{хар}}$ ;  $l_{\text{хар}} = H$ ;  $T_{\text{хар}} = T_1$ ;  $\lambda_{\text{хар}} = \lambda_{21}$ .

Рис. 15.36 и 15.3в иллюстрируют установившийся профиль теплового потока и плотности тепловых источников, наличие которых связано с теплообменом на межфазных границах в гетерофазном контактном слое. Имеет место тепловое взаимодействие газ - твердая фаза (материал пластин или клей); материал 1(2) – клей. Учет такого взаимовлияния фаз позволяет получить расчетную модель неидеального теплового контакта в соединении.

Как видно из графиков, скачок температуры в зоне контакта, и, как следствие, термосопротивление двухслойного образца, составленного из дюралюминия существенно меньше, чем у образца, склеенного из нержавеющей стали. Данный эффект связан с отсутствием в контактной зоне пластин из дюралюминия гомогенной клеевой прослойки и наличием зон контактного взаимодействия неровностей 1 и 2 материала. Большая толщина клеевого слоя в случае пластин из нержавеющей стали приводит к существенному повышению, как скачка температуры, так и к более высокому значению термического сопротивления образца.

Математическая модель контактного теплообмена стационарного типа (15.23-15.29) позволяет осуществлять прогноз установившегося значения контактного скачка температуры и термосопротивления клеевых соединений. Общая модель (15.1-15.22)

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

предназначена для описания динамического изменения термосопротивления клеевых соединений в нестационарных процессах теплопередачи с учетом изменения структурных характеристик зоны контакта при механическом нагружении.

## ГЛАВА 16. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ И ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 16.1 Снижение расхода коагулирующего агента в процессе выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса, подвергнутого воздействию магнитным полем

В последнее время технология выделения синтетических каучуков из латексов активно совершенствуется и развивается в направлении повышения производительности процесса. Известно [271], что бутадиен-стирольные каучуки находят широкое применение в шинной и резинотехнической промышленности, поскольку изделия на их основе обладают целым набором положительных свойств.

До настоящего времени в технологии выделения этих каучуков из латексов используются такие соли, как хлорид натрия, хлорид магния, при попадании которых в водоемы приводит к необратимому засолению и естественно ухудшает региональную экологическую обстановку. Таким образом разработка новых технологий выделения каучуков из латексов является актуальной.

Достаточно перспективным в области коагуляции латексов показало использование в качестве коагулянтов четвертичных солей аммония. Однако высокая стоимость данных солей сдерживает их использование при получении синтетического каучука. Единственная возможность положительного решения проблемы – это снижение расхода коагулирующего агента. Специальными исследованиями процесса модифицирования бутадиен-стирольного латекса СКС-30 АРК путем воздействия постоянным магнитным полем в течение 5 мин и более установлено снижение расхода коагулянта N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид (ДМДААХ) почти в 2 раза [272, 273]. Этот эффект объясняется тем, что в процессе магнитной обработки происходит частичная десорбция стабилизатора с поверхности частиц в водную фазу латексной системы.

Положительный результат от обработки в магнитном поле ДМДААХ для выделения каучука из латекса позволил предположить, установленные закономерности будут действовать и для других азотосодержащих органических соединений, таких как полимерная четвертичная соль аммония, полученная на основе ДМДААХ.

Установлено, что обработка латекса магнитным полем перед введением коагулянтов ДМДААХ и серной кислоты приводит к снижению расхода коагулянта с 3...4 до 2...3 кг/т каучука. Это можно объяснить тем, что в процессе магнитной обработки происходит частичная десорбция стабилизатора с поверхности латексных частиц в водную фазу латексной системы, что приводит к слиянию латексных глобул по гидрофобизированным участкам на поверхности частиц их поверхности. Вследствие этого происходит частичная агломерация латексных глобул, что облегчает коагулирующее воздействие полимерного электролита и серной кислоты и как следствие выражается в уменьшении его расхода на выделение каучука.

Установлено, что вулканизаторы, полученные на основе каучука, выделенного из латекса, обработанного в магнитном поле, имеет более высокие прочностные показатели в сравнении с контрольными образцами. Также позитивным следует считать, что повышение напряженности магнитного поля приводит к меньшему расходу коагулянта. Так, повышение напряженности поля с 8 до  $22 \cdot 10^4$  А/м приводит к снижению расхода N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида в 1,5...2 раза.

## 16.2. Повышение эффективности работы термоэлектрических генераторов

В целях удовлетворения постоянно растущих потребностей в электрической энергии в отечественной и зарубежной практике разрабатываются принципиально новые источники ее производства. Особенно перспективным считаются термоэлектрические методы преобразования тепловой энергии в электрическую, реализуемые с помощью термоэлектродгенераторов [274].

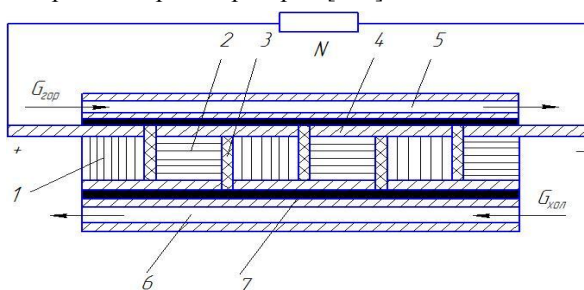


Рис. 16.1. Схема плоской термоэлектрической батареи:  
1 – термоэлемент n – типа; 2 – термоэлемент p-типа; 3 – межэлементная



## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

изоляция; 4 – коммутационная пластина; 5 – горячий теплопровод;  
6 – холодный теплопровод; 7 – электроизоляционный теплоконтактный  
переход

Основу современных термогенераторов составляют термоэнергетические батареи (рис. 16.1), набранные из полупроводниковых термостолбиков, изготовленных из термоэлектрических материалов, один из которых  $p$ -, а другой  $n$ -проводимости.

Термостолбики электрически при помощи коммутационных элементов соединены последовательно. К коммутационным элементам присоединена полезная нагрузка. В процессе функционирования термоэлектрогенератора на спаях термоэлемента с температурами  $T_1$  и  $T_2$  образуется температурный переход  $\Delta T = T_1 - T_2$ , за счет чего согласно закону Зибекка возникает термо-ЭДС, которая описывается выражением

$$E = (\alpha_p + \alpha_n)\Delta T \quad (16.1)$$

Здесь  $\alpha_p, \alpha_n$  – соответственно термо ЭДС термостолбиков  $p$ - и  $n$ -типов.

Для создания температурного перепада  $\Delta T$  на спаях термоэлектробатареи необходимо подвести и отвести тепло с помощью теплопроводов, которые монтируются в контакте с поверхностью коммутационных пластин через электроизоляционную прокладку, через которую проходит основной тепловой поток, обуславливающий выходную мощность термоэлектрогенератора.

Полное термосопротивление на пути теплового потока создается электроизоляционной прокладкой и суммируется с сопротивлением в зоне контакта прокладки с коммутационной пластиной, т.е.

$$R_{\Pi} = \frac{\delta_{из}}{\lambda_{из}} + R_{\kappa} \quad (16.2)$$

где  $R_{\kappa}$  – контактное термосопротивление между электроизоляционной прокладкой и коммутационной пластиной;  $\delta_{из}$  – толщина электроизоляционной прокладки;  $\lambda_{из}$  – коэффициент теплопроводности материала прокладки.

Экспериментами установлено, что полное тепловое сопротивление прокладки  $R_{\Pi}$  составляет порядок 15...20 % от общего термосопротивления термоэлектрогенератора. Отсюда значительное снижение  $R_{\Pi}$  может заметно повысить электрическую мощность термогенератора.

Таким образом выходная мощность термоэлектрогенератора в значительной степени зависит от теплофизических свойств материала

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

прокладок тепло- и коммутационной пластиной. В настоящее время применяются прокладки из стеклоткани, пропитанной лаком, слюдопласта, материала СТАМ с герметиком, т.е. прокладки, имеющие максимальное термосопротивление и максимальное электросопротивление.

Используя разработанную технологию модифицирования клеевых прослоек предлагается применять в качестве прокладок для термоэлектрогенераторов теплоустойчивый клей ВС-10Т с наполнителем в виде порошка окиси цинка. для повышения теплопроводности прокладки рекомендуется проводить предварительную обработку прокладки в неотвержденном состоянии в постоянном электрическом поле.

Предварительно проведенными исследованиями установлены результаты, приведенные в табл. 16.1.

Таблица 16.1

Зависимость коэффициента теплопроводности прокладок из клея ВС-10Т о напряженности ЭП и концентрации окиси цинка

Концентрация наполнителя С, % по массе	Коэффициент теплопроводности прокладки теплопроводности $\lambda$ , $\frac{Вт}{м \cdot К}$ при напряженности поля E, В/см						
	0	120	200	430	650	800	1200
10	0,36	0,54	0,61	0,75	0,86	0,92	0,98
20	0,39	0,69	0,75	0,85	0,98	1,06	1,19
30	0,43	0,75	0,83	0,94	1,12	1,28	1,39

Как видно из табл. 16.1, предлагаемое использование модифицированных обработкой в электрическом поле клеевых прокладок с порошком окиси цинка позволит снизить термосопротивление прокладки, обеспечить хорошее электроизоляционные свойства и таким образом повысить выходную мощность термоэлектрогенераторов.

В процессе эксплуатации электронного оборудования для создания нормального теплового режима зачастую требуется интенсивный отвод тепла на радиатор. Можно полагать, что наличие малотеплопроводной клеевой прослойки создает на пути теплового потока термическое сопротивление, которое может минимизировать наличие радиатора в процессе теплоотвода от охлаждаемого объекта. Применение дисперсионнаполненных металлическими порошками клеев, как отмечалось ранее не решает проблемы. Более эффективного теплоотвода от электронного устройства можно добиться, применяя предложенную выше технологию модифицированную выше

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

технологии модифицирования наполненных клеевых прослоек физическим полем.

Для установления эффективности предлагаемого метода повышения теплопроводности в зоне раздела электронный прибор-радиатор проведены специальные исследования контактного термосопротивления  $R_k$  для различных условий крепления.

На установке по исследованию контактного теплообмена [275] по ранее разработанной методике находилось термосопротивление  $R_k$  в зоне контакта поверхностей из сплава Д16Т, обработанных шлифованием. В зоне контакта находились воздух, глицерин +20 % графитового порошка по массе, лей ВС-10Т, клей ВС-10Т с наполнителем в виде алюминиевого порошка с  $\bar{d} \approx 12,6$  мкм концентрацией 20 % и объему полимера и прокладки из клея ВС-10Т с алюминиевым порошком с концентрацией 20 % по объему обработкой в течение 20 мин электрическим полем с напряженностью 1820 В/см. Результаты исследований проведены в табл. 16.2.

Таблица 16.2

Контактное термосопротивление в зоне раздела для контактной пары из Д16Т при различной межконтактной среде

Удельная нагрузка Р, МПа	Температура в зоне раздела Т, К	Межконтактная среда	Контактное термосопротивление $R_k \cdot 10^4, \frac{m^2 \cdot K}{Вт}$
3	353	воздух	2,3
6	353	воздух	1,8
3	353	глицерин+20% графита	0,9
6	353	глицерин+20% графита	0,71
3	353	клей ВС-10Т	0,72
6	353	клей ВС-10Т	0,67
3	353	клей ВС-10Т с алюминиевым порошком	0,61
6	353	клей ВС-10Т с алюминиевым порошком	0,58
3	353	клей ВС-10Т с алюминиевым порошком, обработанный в ЭП	0,43
6	353	клей ВС-10Т с	0,41

		алюминиевым порошком, обработанный в ЭП	
--	--	---	--

Данные из табл. 16.2 свидетельствуют о значительном снижении термосопротивления в зоне крепления электронного устройства на радиаторе, когда используется клей ВС-10Т с алюминиевым порошком, модифицированный воздействием электрического поля.

### **16.3 Интенсификация процессов охлаждения электронных приборов**

Среди проблем, стоящих перед проектировщиками авиационных и космических систем, особое место занимают вопросы интенсификации процессов охлаждения электронных приборов и в целом электронных узлов [276]. Для создания приемлемых условий теплового режима функционирования этих объектов применяются радиаторы. Имеют место различные виды крепления радиоэлектронных устройств к поверхности радиаторов, в том числе и с помощью клеевых соединений рис. 16.2.



Рис. 16.2 Схема крепления электронного прибора.  
1 – прибор; 2 – радиатор; 3 – контактный переход.

### **16.4 Улучшение физико-механических свойств стоматологических полимерных материалов под воздействием физических полей**

Несмотря на достижения современной стоматологии уровень заболеваемости остается достаточно высоким. Отсюда логичным представляется поиск новых эффективных методов лечения кариеса

зубов в направлении создания новых пломбировочных материалов с повышенными адгезионными свойствами [277, 278].

Поскольку восстановительные материалы, используемые при пломбировании кариеса зубов, состоят, в частности, из мономеров и олигомеров, есть основания утверждать о позитивном влиянии физических полей на структуру материала в направлении его уплотнения и повышения адгезионных свойств.

Специально для применения в терапевтической стоматологии разработан способ приготовления пломбировочного материала путем поэтапного смешивания порошка и жидкости до определенной консистенции, при этом перед смешиванием жидкость подвергается обработке постоянным электрическим полем напряженностью до 75 В/см. Полученную массу обрабатывают током при тех же условиях. В результате реализации этого способа получают цементы с улучшенными антибактериальными свойствами, повышенной в 1,5...3,5 раза адгезией к тканям зуба и на 15...30 % большей микротвердости [279].

Улучшение адгезионных свойств пломбировочного материала и его микроструктуры при воздействии, в частности, магнитным полем объясняется уплотнением материала за счет увеличения размера микрочастиц щелей и просветов между частицами [280]. Исследовались адгезивная система Primes Bond NT, Dentslu, США и композитный пломбировочный материал Charisma фирмы Heraeus Kulter, Германия. Микроструктура контрольных образцов и обработанных в течение 20 мин в магнитном поле напряженностью  $20 \cdot 10^4$  ...  $24 \cdot 10^4$  А/м образцов изучались методом сканирующей электронной микроскопии с помощью низковольтного растрового электронного микроскопа модели "Jeol JSM-6380LV" (Япония) при увеличении  $\times 100000$ .

### **16.5 Повышение износоустойчивости сборных токарных резцов**

При обработке материалов резанием в зоне контакта резца с заготовкой и стружки с резцом идет процесс интенсивного тепловыделения, приводящий к росту температуры режущей кромки резца, снижению ее прочности и соответственно к затуплению. Для снижения температуры в зоне резания как правило, искусственное внешнее охлаждение инструмента [281, 282]. Однако, при больших скоростях резания, малом сечении срезаемого слоя, при обработке хрупких металлов и особенно полимерных материалов внешнее

охлаждение малоэффективно или вообще не применяется. В связи с этим в последнее время находит применение метод охлаждения инструмента, при котором отвод тепла из зоны резания осуществляется в режущий клин и далее в державку инструмента. Для интенсификации этого процесса применяют державки с полостями, по которым циркулирует охлаждающий агент (вода) [283] (рис. 16.3).



Рис. 16.3 Сборный токарный резец с механическим креплением ножа-вставки и внутренним охлаждением. 1 – державка резца; 2 – зона контакта ножа с державкой; 3 – нож-вставка

Использование внутреннего охлаждения в таких резцах сдерживается проявлением такого негативного эффекта как формированием термического сопротивления на пути теплового потока из зоны резания через воздушную прослойку в местах контакта ножа с державкой.

Для снижения термосопротивления в соединении нож-державка предлагается использовать клеевые прослойки на основе наполненного алюминиевым порошком клея из смолы ЭДП отвердителя ПЭПА с одновременной обработки прослойки электрическим полем напряженностью 1400 В/см. Толщина клеевой прослойки составляла 0,8 мм. Концентрация наполнителя поддерживалась на уровне 40 %.

Исследовался износ по глубине лупки у сборного токарного резца с державкой из стали марки 45 и режущими пластинами из сплава ВК-8. Державка резца имела внутреннюю полость диаметром 5 мм для циркуляции воды с расходом 4,8 л/мин.

Обработке подвергались заготовки из стали марки 30 на токарно-винторезном станке. Скорость резания составляла 40 л/мин, глубина резания 0,7 мм, подача инструмента 0,14 мм, подача инструмента 0,14 мм/об. Сравнивалась интенсивность износа ножа по глубине лунки при механическом креплении и креплении с помощью клеевого соединения. Для резца, у которого нож крепится к державке с помощью клеевого соединения, на основе модифицированного клея, износ лунки значительно меньше (на 25...30 %), чем для резца с механическим креплением ножа.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Рассмотрено влияние физических и акустических воздействий на процесс выделения каучуков из латексов и показатели клеевых композиций.

Показано, что обработка латекса в процессе коагуляции магнитным, электрическим и ультразвуковым воздействием приводит к снижению общего расхода коагулирующих агентов. Температура и концентрация дисперсной фазы не оказывают существенного влияния на изменение расхода коагулирующего агента. Показано, что обработка латекса в магнитном, электрическом, ультразвуковом полях, в исследуемых интервалах, не оказала влияния на молекулярную массу получаемых каучуков. Установлено, что в присутствии магнитного и электрического поля повышаются прочностные показатели вулканизатов. Акустическая обработка не оказала влияния на показатели получаемых вулканизатов.

Для создания клеевых соединений повышенной прочности предлагается использовать полимерные клеи, предварительно подвергнутые воздействию магнитными, электрическими, а также комбинированными физическими полями с дополнительным ультразвуковым или волновым воздействием.

Показано, что в процессе воздействия на клеи физическими полями в полимерной матрице клея протекают процессы структурных изменений в сторону упорядочения в ориентации макромолекул, сопровождаемые повышением микротвердости модифицированного клея.

На запатентованных установках получены экспериментальные данные по зависимости прочности клеевых соединений от напряженности физических полей и частоты ультразвука, времени обработки клеев, температурных условий. Установлено также влияние физических полей на формирование внутренних напряжений клеевых соединений, напрямую влияющих на прочность соединений, на вязкость клеев, смачиваемость поверхностей субстратов различной природы модифицированным клеем.

Установлены оптимальные режимы модифицирования полимерных клеев для склеивания металлов и неметаллических материалов. Применение предложенных технологий позволяет создавать клеевые единения с прочностью на 30...80 % выше, чем соединения, полученные при реализации обычной технологии склеивания на клеях, изготавливаемых по стандартной технологии.

Для создания клеевых соединений с клеевыми прослойками повышенной теплопроводности разработаны методы



модифицирования соединений на основе дисперснонаполненных клеевых композиций.

Определены режимы магнитной, электрической и комбинированной обработки клеевых прослоек с наполнителями ферромагнитной и неферромагнитной природы. Экспериментально установлены зависимости клеевых прослоек от концентрации наполнителя, его дисперсности, напряженности физических полей и частоты механических и ультразвуковых колебаний.

Проведено математическое моделирование процесса теплоконтактного переноса тепла в модифицированных клеевых прослойках соединений, позволяющее осуществлять прогнозирование по формированию температурных полей в теплонапряженных клеевых соединениях.

Разработана модель процесса теплопроводности в стержневых структурах из частиц введенного в клей наполнителя, образовавшихся в процессе воздействия на дисперснонаполненные клеевые прослойки физическими полями с использованием аналитического метода быстрых разложений.

Рекомендуемые методы повышения теплопроводности клеевых прослоек соединений позволяют увеличивать их теплопроводность в два-три раза при сохранении прочности соединений.

Предложенные методы и технологии по созданию клеевых соединений повышенной прочности, а также соединений с клеевыми прослойками повышенной теплопроводности рекомендуется использовать для улучшения технологии получения бутадиен-стирольного каучука, повышения эффективности работы термоэлектрических генераторов, интенсификации процессов охлаждения электронных приборов, улучшения физико-механических свойств стоматологических полимерных материалов. Области практического применения предложенных в монографии методов модифицирования полимерных клеев не ограничиваются приведенными выше.

Перед проектировщиками и эксплуатационниками открываются дополнительные возможности создания соединений на клеях с заранее заданными повышенными механическими и теплофизическими свойствами.

### **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Пугачева И., Никулин С. Композиционные материалы на основе эмульсионных каучуков. Получение, свойства и применение. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017. 219 с.
2. Итоги совещания производителей бутадиен-стирольных каучуков, отраслевых научно-исследовательских организаций и Казанского национального исследовательского технологического университета: сб. докладов семинара представителей производителей каучуков эмульсионной полимеризации, латексов, эмульгаторов в рамках российско-американской летней научной школы КНИГУ (РОССИЯ) - УНИВЕРСИТЕТ LENOVA (США). Эмульсионные полимеры / М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. Казань: Изд-во КНИГУ, 2013. 128 с.
3. Измайлов А.Н. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1966. 576 с.
4. Никулин С.С., Вережников В.Н., Пояркова Т.Н. Галогениды аммония - коагулирующие агенты для выделения эмульсионных каучуков из латексов // Производство и использование эластомеров. 1997. № 4. С.10-12.
5. Вережников В.Н., Никулин С.С., Пояркова Т.Н. Выделение эмульсионных каучуков из латексов коагулирующими агентами на основе галогенидов аммония // Тез. докл. III-й регион. науч.- техн. конф. «Вопросы региональной экологии». Тамбов. 1998. С. 42-43.
6. Пат. 234018 А 1 ГДР. 1986, МКИ С 08 С 1/15/ Verfahren zur salzfreien koagulation von lattices / W. Hufenreuter, H. Albrecht, D. Kormann, E. Munch // Оpubл. 1986г.
7. Пат. 221739 ГДР. 1985, МКИ С 08 С 1/15/ Verfahren zur salzfreien sauren koagulation von elastiatics / H. Flbrecht, W. Hufenreuter, D. Kormann, W. Zill // Оpubл. 1985г.
8. Patent 235069 GDR. 1986, МКИ С 08 С 1/15/ Method of receipt of rubber crumb / H.J.Richter, B.Rothenhauber, F.Steffers // Publ.1986.
9. Пат. 139264 ГДР. МКИ С 08 С 1/15/ Verfahren zur salzfreien koagulation von lattices / W. Hufenreuter, H. Albrecht, D. Kormann, E. Munch // Оpubл. 1979г.
10. Patent 3350371 USA. МКИ С 08 С 1/15/ Method of receipt of rubber crumb // 1975.
11. A request is 59-98101 Japan, 1984, МКИ С 08 С 1/15/ The coagulant for latex / Fundzisancy Yocitery // Publ.1984.
12. Разработка способа бессолевого выделения эмульсионных каучуков каучуки эмульсионной полимеризации / И.В. Пономарева, О. П. Царев, А. В. Подолинский, Т.Е. Юрчук // Синтез и модификация: Материалы I Всесоюз. конф. по эмульсионным

- каучукам. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1983. С. 29-31.
13. А. С. 1700007 А1 СССР. МПК С08F236/06. Способ выделения эмульсионного каучука из латекса / В.В. Моисеев, П.Т. Полуэктов, А.В. Молодыка, В.А. Привалов, В.С. Ненахов // опубл. 20.04. 1991 г.
  14. Пат. 2065450 РФ, МПК С08F236/06. Способ выделения эмульсионного каучука из латекса / В.В. Моисеев, П.Т. Полуэктов, Н.А. Гуляева, А.В. Молодыка, В.А. Привалов, В.С. Ненахов // Заявитель и патентообладатель: в/ф НИИСК; опубл. 20.08. 1996 г.
  15. Пат. 2028305 РФ. МПК С08С1/15. Способ выделения бутадиен-альфаметилстирольного каучука из латекса / В. В. Моисеев, Н. А. Гуляева, Л. М. Коган, И. Т. Полуэктов, О.К. Попова, А.С. Шестаков, А. Е. Корчевская, Т.И. Есина, В.В. Косовцев // Заявитель и патентообладатель: в/ф НИИСК; опубл. 20.08. 1995 г.
  16. Никулин С. С. Вережников В. Н., Шаталов Г. В. Снижение техногенных загрязнений в производстве эмульсионных бутадиен-( $\alpha$ -метил) стирольных каучуков // Проблемы химии и химической технологии: Тез. докл. Четвертая регион. конф. «Проблемы химии и химической технологии». Тамбов. 1996. С.123-124.
  17. 2-Метилимидазол - коагулирующий агент в производстве каучуков эмульсионной сополимеризации / С.С. Никулин, В. Н. Вережников, А. П. Гаршин, А. А. Рыльков, Н. Н. Шаповалова // Производство и использование эластомеров. 1996. N 8. С. 2-4.
  18. Вережников В. Н., Никулин С. С., Гаршин А. П. 2-Метилимидазол - коагулянт для выделения бутадиенстирольного каучука из латекса // ЖПХ. 1997. Т. 70. № 12. С. 2052-2055.
  19. N,N-диацетилэтилендиамин в качестве коагулянта эмульсионных каучуков / С. С. Никулин, Г. В. Шаталов, А. П. Гаршин, А.А. Рыльков, А.И. Дмитренков // Тез. докл. регион. науч.-техн. конф. «Проблемы экологии и экологической безопасности Центрального Черноземья». Липецк. 1996. С. 41.
  20. Коагуляция полибутадиенового латекса гидрохлоридом 2,2,4-три метил-1,2-дигидрохинолина / С.С. Никулин, В.Н. Вережников, Т.Н. Пояркова, Ж.В. Шмырева // ЖПХ. 2000. Т. 73. № 1. С. 144-148.
  21. Масловой И.П. Химические добавки к полимерам. Справ. Под ред. И.П.Масловой. М.: Химия, 1984. 264 с.
  22. Перспективы использования в производстве эмульсионных каучуков четвертичных солей аммония / С.С. Никулин, В.Н. Вережников, Т.Н. Пояркова, А.А. Рыльков // Труды VI Регион. конф. «Проблемы химии и химической технологии». Воронеж. 1998. Т. 3. С. 42-46.

23. Никулин С.С., Вережников В.Н., Пояркова Т.Н. Коагулирующий агент на основе тетраэтиламмоний бромида в производстве эмульсионных бутадиен стирольных каучуков // ЖПХ. 1999. Т. 72. № 7. С. 1188-1191.
24. А.С. N 1065424 СССР МПК С 08 С 1/15. Способ выделения синтетических каучуков из латексов / В.В. Моисеев, В.А. Косовцев, О.К. Попова, З.Н. Маркова, В.А. Сапронов, Л.В. Масагутова, И.Ф. Сотников, А.П. Троицкий, В.Н. Полуместный, В.С. Ненахов, Н.Г. Сосновская, И.Л. Плуталова, Ф.Е. Куперман, Ф.С. Кантор // опубл. 1984.
25. А.С. N 1131883 СССР. МПК С08С1/15. Способ выделения синтетических диеновых каучуков / В.В. Моисеев, В.В. Косовцев, Л.Д. Кудрявцев, В.Н. Полуместный, В.И. Тамонов, В.А. Самарин, Ю.И. Тебекин, О.К. Попова, З.Н. Маркова, В.С. Ненахов // опубл. 1984.
26. А.С. N 1151541 СССР. МПК С 08 С 1/15. Способ получения белкового коагулянта латексов синтетических каучуков / В.В. Моисеев, В.В. Косовцев, О.К. Попова, Н.Р. Дон, Т.Я. Кормильчикова, М.Е. Абдрахманов, Ф.О. Кисилева, Н.А. Гуляева // опубл. 1985.
27. Моисеев В.В., Косовцев В.В., Попова О.К. Бессолевым способ коагуляции эмульсионных бутадиен- (альфаметил)стирольных каучуков // Каучук и резина. 1984. N 7. С. 39-41.
28. Моисеев В.В., Косовцев В.В., Попова О.К. Влияние белковых продуктов на стабильность каучуков и состав серума при бессолевым выделении каучуков // Промышленность СК. 1985. N 12. С. 5-7.
29. Исследование процесса выделения бутадиен- $\alpha$ - метилстирольных каучуков полимерными аммонийными четвертичными солями (сообщение 1) / А.П. Гаршин, С.С. Никулин, Н.Н. Шаповалова, С.Л. Сидоров, Ю.М. Наумова // Производство и использование эластомеров. 1994. N 11. С. 2-6.
30. Выделение бутадиен-( $\alpha$ -метил)-стирольных каучуков полимерными аммонийными четвертичными солями / С.С. Никулин, В.Н. Вережников, В.М. Мисин, Т.Н. Пояркова // МНТС: Конструкции из композиционных материалов. 1998. № 1-2. С. 44-46.
31. Перспективы выделения синтетических каучуков из латексов органическими коагулянтами / В.Н. Вережников, С.С. Никулин, Т.Н. Пояркова, А.П. Гаршин // Вестн. Тамбовск. ун-та. 1997. Т.2. №1. С. 47-52.

32. Никулин С.С., Вережников В.Н., Пояркова Т.Н. Влияние дозировки и концентрации полимерного коагулянта на основе полидиметилдиаллиламмонийхлорида на полноту выделения каучука из латекса // Каучук и резина. 2000. № 5. С. 2-4.
33. Nikulin S.S., Verezhnikov V.N., Misin V.M., Effekt of polydimetyldiallammoniumchloride concentration and consumption on the rubber separation from latexes // Rus. Polym. News. 2002. V. 7. N 1. P. 1-6.
34. Влияние концентрации дисперсной фазы на закономерности флокуляции латекса катионным полиэлектролитом / В.Н. Вережников, Т.Н. Пояркова, С.С. Никулин, Н.А. Курбатова // Коллоид. ж. 2000. Т. 62. № 1. С. 26-30.
35. Polymer precipitation from latexes by cationic polyelectrolytes of different molecular mass / V.N. Verezhnikov, S.S. Nikulin, V.M. Misin, T.N. Poyarkova // Rus. Polym. News. 1999. V. 4. N 4. P. 36-41.
36. Вережников В.Н., Никулин С.С., Пояркова Т.Н., Вострикова Г.Ю. Флокулирующая способность поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида различной молекулярной // ЖПХ. 2002. Т. 75. № 3. С. 472-476.
37. Verezhnikov V.N., Nikulin S.S., Misin V.M. Plasticization of industrialrubber bythe modified production wastes of this // In: Essential Results in Chemical Physics and Physical Chemistry, Nova Sci. Publ. Inc. NY. 2005. Chapter 10. P. 123-134.
38. Исследование процесса выделения бутадиен- $\alpha$ - метилстирольных каучуков полимерными аммонийными четвертичными солями / А.П. Гаршин, С.С. Никулин, Н.Н. Шаповалова, С.Л. Сидоров, Ю.М. Наумова // Производство и использование эластомеров. 1994. № 11. С. 2-6.
39. Кашлинская П.Е., Вережников В.Н., Пояркова Т.Н. Взаимодействие лейканола с катионными полиэлектролитами – коагулянтами синтетических латексов // ЖПХ. 1991. Т.64. № 1. С. 218-220.
40. Нефелометрическое исследование кинетики флокуляции латекса катионным полиэлектролитом / В.Н. Вережников, С.С. Никулин, М.Ю. Крутиков, Т.Н. Пояркова // Коллоид. ж. 1999. Т. 61. № 1. С. 37-40.
41. Влияние продуктов взаимодействия полидиметилдиаллиламмоний хлорида с эмульгаторами на свойства каучука и вулканизатов / А.П. Гаршин, С.С. Никулин, З.Д. Слукина, Н.Н. Шаповалова, А.А. Рыльков // Производство и использование эластомеров. 1996. № 9. С. 14-19.
42. Выделение эмульсионного полибутадиена из латекса

- полиэлектролитом ВПК-402 / С.С. Никулин, В.Н. Вережников, Т.Н. Пояркова, В.А. Данковцев // ЖПХ. 2000. Т. 73. Вып. 5. С. 833-836.
43. Особенности взаимодействия катионного полимерного флокулянта с анионными стабилизаторами в латексе / В.Н. Вережников, С.С. Никулин, Т.Н. Пояркова, В.М. Мисин // ЖПХ. 2001. Т.74. № 5. С.1191-1194.
44. Никулин С.С., Пояркова Т.Н., Мисин В.М. Применение сополимера N,N-диметил-N,N- диаллиламмоний хлорида с малеиновой кислотой для выделения бутадиен- стирольного каучука из латекса // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 8. С. 1382-1388.
45. Изучение эффективности флокулирующего действия сополимера N,N,-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с малеиновой кислотой при выделении бутадиен-стирольного каучука из латекса / Т.Н. Пояркова, С.С. Никулин, Ю.С. Бологова, В.М. Мисин // Конденсированные среды и межфазные границы. 2008. Т. 10. № 4. С. 261-265.
46. Исследование влияния различных факторов на коагулирующую способность сополимера диметилдиаллиламмонийхлорид-акриламид при выделении синтетического каучука / Т.Н. Пояркова, С.С. Никулин, В.М. Мисин, С.В. Молодкин // III Межд. конференция по коллоидной химии и физико-химической механике. Москва. 2008. С. 89.
47. Никулин С.С., Пояркова Т.Н., Мисин В.М. Перспектива применения сополимера N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида с акриламидом в производстве бутадиен-стирольного каучука // ЖПХ. 2011. Т.84. № 5. С. 853-858.
48. Никулин С.С., Пояркова Т.Н., Мисин В.М. Коагуляция бутадиен-стирольного латекса поли-N,N- диметил-2-оксипропиленаммонийхлоридом // ЖПХ. 2004. Т.77. № 6. С. 996-1000.
49. Куренкова О.В., Славинская Г.В. Исследование механизма кинетики сорбции дибутилнафталинсульфоната натрия // 11 Межд. симпоз. по сорбции и экстракции (Владивосток, Россия, 2009). Тезисы. Владивосток 2009. С.59-60.
50. Вережников В.Н., Никулин С.С., Пояркова Т.Н. Коагуляция латексов органически катионными реагентами/ Матер. докл. IX регион. науч.-техн. конф. «Проблемы химии и химической технологии». Тамбов. 2001. С. 191-193.
51. Кашлинская П.Е., Вережников В.Н., Пояркова Т.Н. Взаимодействие лейканола с катионными полиэлектролитами // ЖПХ. 1991. Т. 64. Вып. 1. С. 218-220.

52. Пат. 2042644 РФ, МКИ С02Б 1/58. Способ очистки воды от сероводорода / Л.Н. Фесенко, Ю.И. Федькушов, А.А. Бабаев // Заявлено 05.01.94; Опубл. 27.08.95 Бюл. №24.
53. Заявка 57-135100, Японии, МКИ С 02 F 11/18 Тепловая обработка органического осадка электромагнитными микроволнами / Оно Мэгуму, Киевара Такаси, Мицуи дзосен к.к. // заявл. 10.02.81, № 56-20378, опубл. 20.08.82.
54. Пат. 4226720, США, 210/220, С 02 F 1/48 Устройство для обработки горячей воды в домашних условиях / Brigante Miguel F. // заявл. 5.02.79, № 9669, опубл. 7.10.80.
55. Пат. 373569, Австрии, МКИ С 02 F 001/48 Устройство для удаления накипи / Fibl Franz // заявл. 05.04.82, № 1332/82, опубл. 10.02.84.
56. Манековская, П.Е. Магнитная обработка сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов // Деп. в УкрНИИНТИ 1991 /№ 3349-Ук91.
57. Буденкова, Н.М. Применение метода магнитной обработки для регулирования карбонатных отложений из высокоминерализованных вод внутренней поверхности трубопроводов // Деп. в УкрНИИНТИ 15.12.1989, № 2936-Ук89 / РЖхим. 1990. 9И278 Деп.
58. Curran J., Swiewtek R.J. Способ очистки сточных вод в промышленности // Food Proc. 1982. V. 43. № 6. P. 137-138.
59. Ширшов А.Н. Влияние магнитной обработки на очистку вод от нефтепродуктов // Тр. Моск.ин-та нефтехим. и газ. прети. 1979. № 141. С. 155-159.
60. Душкин С.С. Современные методы очистки воды и пути их интенсификации // Бюл. НТИ ЦНИИТЭИчермет. 1982. № 23. С. 45-46.
61. Михалева Э.Ф. Опыт эксплуатации отечественных поглотителей сероводорода при повышенном содержании сернистых соединений в природном газе // Хим.пром. 1981. № 7. С. 425-427.
62. Табаков Д., Димитров Р. Върху някоп основни тенденции при пречисването на промышлените отпадъчни води от млекопреработването // Науч.тр. Пловдив, ун-т. Химия. 1979. Т. 16. № 3. С. 349-359.
63. Фридман Р.А. Неводные растворы в технике и технологии // Пласт.массы. 1981. № 3. С. 50.
64. Grumeza N., Klep G.C. Rezultate experimentale privind tratarea magnetic a apelor // Hidrotehnica. 1984. V. 29. № 1. P. 21-23.
65. Appelman I.I. Способ очистки сточных вод // Tijdschr. Water voorz. en afvalwaterbe handel. 1993. V. 26. № 19. S. 535-539.

66. Пат. 5247179 США МКИ Н 01 J 37/00 Устройство для использования электромагнитного излучения для очистки воды или в медицинских целях / Tachibana Hiroshi // заявл. 17.10.91, опубл. 21.09.93.
67. Заявка 3433417 ФРГ МКИ С 02 F 1/48 Способ улучшения качества технической воды с помощью магнитных полей / Stutke A. // заявл. 12.09.84, № Р3433417.3, опубл. 20.03.86.
68. Лебковска М. Влияние постоянного магнитного поля на биodeградацию органических соединений // Pr.nauk. organ. I zagz. Przem. 1990. № 12. С. 3-82.
69. Швец Т.М. Влияние механической и термической обработок солей на их структуру и закономерность протекания твердофазных // Электронная обработка материалов. 1981. № 3. С. 65-66.
70. Механизм воздействия электрического поля на прочность клеевых соединений / С.С. Никулин, В.М. Попов, А.В. Латынин, М.А. Шендриков // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 4. С. 643-646.
71. Молчанов Ю.М., Кисис Э.Р., Родин Ю.П. Структурные изменения полимерных материалов в магнитном поле / Ю.М. Молчанов, // Механика полимеров. 1973. №4. С. 737-738.
72. Кестельман В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов М.: Химия. 1980. 224с.
73. Заявка 350824/23 МКИ С 02 F 1/48 Способ очистки промышленных стоков / В.С. Крючков // заявл. 12.01.83, опубл. В Б.И. 1984. № 16.
74. Рубежанский К.А. Применение магнито-вибрационной обработки для интенсификации процесса кристаллизации солей // Химическая промышленность. 1981. № 9. С. 554-556.
75. Кривцов В.В. Омагничивание водных систем // Химия и технол. воды. 1982. № 4. С. 308-311.
76. Сулганов Ю.И. Альтернативные источники энергии // Математический советско-итальянский симимпозиум. М. 1982. М. 1983. Ч.3. С. 83-88.
77. Страшевский Е.Л., Сагань И.И., Резник С.И. Особенности антинакипного действия магнитных полей на водно-дисперсные системы // Деп. в УкрНИИТИ 1984 № 1170Ук-84 Деп.
78. А.с. 1416488 СССР МКИ С 02 F 1/48 Способ очистки воды / Т.Ф. Яковенко // заявл. 18.02.833, № 3554255/23 -26, опубл. в. Б.И. 1986.
79. А.с. СССР 226154 С 02 F 1/48 Способ получения синтетического каучука / В.Б. Смирнов // заявл. 12.05.66, № 2564824/21-25, опубл. Б.И. 1987. № 11.
80. Горленко Н. П., Сафронов В. Н., Абзаев Ю. А. Магнитное поле как



- фактор управления свойствами и структурой цементных систем. Часть 1. Теоретические предпосылки влияния магнитного поля на физико-химические процессы // Вестн. ТГАСУ. 2015. № 3. С. 134-150.
81. Magnetfeld und Laser emlocken Graphen ein Geheimnis // Galvanotechnik. 2015. 106. № 2. С. 382-383.
82. Performance of physical treatment method and different commercial antiscalants to control scaling deposition in desalination plant / Salman M. A., Al-Nuwaibit G., Safar M., Al-Mesri A. // Desalination: International Journal of the Science and Technology of Water Desalting. 2015. 369. С. 18-25.
83. Azamat J., Khataee A., Joo S. W. Removal of heavy metals from water through armchair carbon and boron nitride nanotubes: A computer simulation study // RSC Adv.: An International Journal to Further the Chemical Sciences. 2015. 5, № 32. С. 25097-25104.
84. Буренок Я. С. Перспективы применения биметаллических наночастиц для защиты экосистемы // Труды Международной научной конференции «Экология водных бассейнов и водного транспорта», Москва, дек., 2013. М., 2014. С. 13-18.
85. Zhou Zhengshou, Dai Mingyang, Shen Zhiyuan, Hu Jing. Новая технология ускоренной нитроцементации в поле прямого электрического тока. A novel rapid D.C. salt bath nitrocarburizing technology // Vacuum. 2014. 109. С. 144-147.
86. Способ получения водорода из воды и устройство для его осуществления: Пат. 2496917 Россия, МПКС25В 1/04 (2006.01); Багич Г. Л. № 2012111143/02; Заявл. 26.03.2012; Опубл. 27.10.2013.
87. Удаление мышьяка из воды магнитными наночастицами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>. Removal of arsenic from aqueous systems by use of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> nanoparticles / Lan Jing // Res. Chem. Intermediates [Электронный ресурс]. 2015. 41, № 6. С. 3531-3541.
88. Effect of magnetic field on properties of AuPt particles magneto-electrodeposited on carbon paper / Zhang Jin-qiu, Li Da, Chen Miaomiao, An Mao-zhong, Yang Pei-xia, Wang Peng // Chin. J. Chem. Phys. 2014. 27, № 6. С. 704-710.
89. Горшков А. М. Влияние физических полей на процесс агрегации асфальтенов // Геология и нефтегазоносность Западно-Сибирского мегабассейна (опыт, инновации): Материалы 8 Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения В. И. Муравленко, Тюмень, 24 дек., 2012. Т. 1. Тюмень, 2012. С. 25-29.
90. Халафова И. А., Исмаилов Э. Г., Мирзоева Л. М. Влияние

- магнитного поля на состояние вакуумного газойля, мазута и их смесей // Мир нефтепродуктов. 2013. № 2. С. 17-21.
91. Макаревич А. В., Банный В. А. Методы борьбы с АСПО в нефтедобывающей промышленности: Обзор. Ч. II // Экол. пром. пр-ва. 2013. № 2. С. 2-9.
  92. Амерханова Ш. К., Шляпов Р. М., Уали А. С. Применение электрического переменного тока в переработке тяжелой каменноугольной смолы // Вестн. Тамб. ун-та. Сер. Естеств. и техн. н. 2013. Т. 18. № 5. С. 2350-2352.
  93. Souri Dariush, Ghasemi Raziye, Shiravand Mahdiyeh. The study of high-dc electric field effect on the conduction of V[2]O[5]-Sb-TeO[2] glasses and the applicability of an electrothermal model // J. Mater. Sci. 2015. 50, № 6. С. 2554-2560.
  94. Левчук О. М., Левин А. М. Влияние постоянного магнитного поля на электропроводность аммиачных растворов, содержащих ионы вольфрама (VI) и рения (VII) // Металлы. 2015. № 1. С. 25-29.
  95. Wu Chundu, Jiang Zhihui, Xie Qingjie, Zheng Kun. Разложение красителя метиленовой голубой при совмещении фотокатализа и магнитного поля // Jiangsu daxue xuebao. Ziran kexue ban J. Jiangsu Univ. Natur. Sci. 2014. 35, № 4. С. 488-492.
  96. Юдин С. Ю., Галяс А. Г., Вшивков С. А. Влияние магнитного поля на релаксационные свойства системы этилцеллюлоза этанол при сдвиговом течении // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докладов 24 Российской молодежной научной конференции, посвященной 170-летию открытия химического элемента рутений, Екатеринбург, 23-25 апр., 2014 Екатеринбург, 23-26 апр., 2013. Екатеринбург, 2014. С. 33-34.
  97. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. 9-е изд. М.: Химия, 1973. 750 с.
  98. Эльпинер И.Е. Биофизика ультразвука. М.: Наука, 1973. 384 с.
  99. Агранат Б.А. Основы физики и техники ультразвука. М.: Высшая школа, 1987. 352 с.
  100. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминисценция. М.: Химия, 1986. 300 с.
  101. Молчанов, Г.И. Ультразвук в фармации. М.: Медицина, 1980.
  102. Кардашев Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии. М.: Химия, 1990. 208 с.
  103. Теумин И.И. Ультразвуковые колебательные системы. М.: Машгиз, 1959. 331 с.
  104. Кикучи Е. Ультразвуковые преобразователи. М.: Мир, 1972. 424 с.
  105. Акопян В.Б, Ершов Ю.А. Основы взаимодействия ультразвука с

- биологическими объектами. Ультразвук в медицине, ветеринарии и экспериментальной биологии. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. 225 с.
106. Khmelev V.N. System of Phase-Locked-Loop Frequency Control of Ultrasonic Generators // Siberian Russian Student Work- shops and Tutorials on Electron Devices and Materials EDM'2001: Workshop Proceedings / NSTU. Novosibirsk, 2001. P. 56-57.
  107. Экнадиосянц О.К. Получение аэрозолей // Физические основы ультразвуковой технологии / под ред. Л.Д. Розенберга. М.: Наука, 1970. С. 337-395.
  108. Келлер, О.К. Кротыш Г.С., Лубяницкий Г.Д. Ультразвуковая очистка. Л.: Машиностроение, 1977. 325 с.
  109. Акоюян В.Б, Ершов Ю.А. Основы взаимодействия ультразвука с биологическими объектами. Ультразвук в медицине, ветеринарии и экспериментальной биологии. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. 225 с.
  110. Хмелев В.Н., Барсуков Р.В., Цыганок С.Н. Ультразвуковая размерная обработка материалов. Барнаул: АлтГТУ, 1999. 123 с.
  111. Панов А. К., Анасова Т. А., Панов А. А Экструзия расплавов полимеров под воздействием ультразвуковых колебаний. Уфа : Гилем : Башк. энцикл., 2014. 148 с.
  112. Двойная ультразвуковая обработка горючих сланцев в сепарационной технологии / Fu Lipei, Zhang Guicai, Ge Jijiang, Zhang Jianguo, Pei Haihua, Liao Kaili // Shenzhen daxue xuebao. Ligong ban J. Shenzhen Univ. Sci. and Eng. 2014. 31, № 4. С. 436-440.
  113. Benli Huseyin, Bahtiyari Muhammed Ibrahim. Use of ultrasound in biopreparation and natural dyeing of cotton fabric in a single bath // Cellulose. 2015. 22, № 1. С. 867-877.
  114. Исследование комплексного воздействия депрессорной присадки и ультразвука на температуру застывания нефтей различного состава / Фьонг Лин Хоай, Чернышева Е. А., Кожевникова Ю. В., Безгина А. М., Черемискин А. Л. // Технол. нефти и газа. 2012. № 5. С. 14-18.
  115. Пат. 2328788 РФ, МПК H01F 13/00. Способы и устройства для намагничивания или размагничивания / В. М. Попов, А. В. Иванов, В. С. Мурзин, А. П. Новиков, В. В. Шестакова, А. В. Латынин // заявл. 25.04.07, опубл. 10.07.2008 г.
  116. Практикум по коллоидной химии латексов / Т.Н. Пояркова, С.С. Никулин, И.Н. Пугачева, Г.В. Кудрина, О.Н. Филимонова, М.: Издательский дом «Академия Естествознания», 2011. 124 с.
  117. Особенности выделения каучука из латекса N,N-диметил-N,N-

- диаллиламмонийхлоридом при воздействии магнитным полем / С.С. Никулин, Ю.Е. Шульгина, Т.Н. Пояркова, В.М. Попов, А.В. Латытнин // ЖПХ. 2014. Т. 87. Вып. 7. С. 974-979.
118. Никулин, С.С. Коагулирующее действие N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида при выделении бутадиен-стирольного каучука из латекса / С.С. Никулин, Т.Н. Пояркова, В.М. Мисин, О.В. Карманова // ЖПХ. 2010. Т. 83, Вып. 1. С. 130-136.
119. Шульгина, Ю.Е. Применение в технологии выделения каучуков из латексов магнитного поля при использовании в качестве коагулирующего агента N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида / Ю.Е. Шульгина Никулина, Н.С., Никулин, С.С.// *Materialy X Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji «Dynamika naukowych badan - 2014» Volum 7. Medycyna. Nauk biologicznych. Chemia i chemiczne technologie. Ekologia. Geografia i geologia. Rolnictwo. Weterenaria.: Przemysl. Nauka I studia.* 2014. С. 61-64.
120. Влияние воздействия магнитного поля на процесс коагуляции бутадиен-стирольного латекса СКС-30 АРК в присутствии поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида / С.С. Никулин, Ю.Е. Шульгина, Т.Н. Пояркова, В.М. Попов, А.В. Латытнин // ЖПХ. 2014. Т. 87. Вып. 11. С. 89-92.
121. Никулин С.С., Вережников В.Н. Применение азотсодержащих соединений для выделения синтетических каучуков из латексов // *Химическая промышленность сегодня.* 2004. № 4. С. 26-37.
122. Шульгина Ю.Е. Никулин С.С., Никулина Н.С. Исследование процесса выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса совокупным воздействием катионного полиэлектролита и магнитного поля // *Сборник по результатам XXXIII заочной научной конференции Research Journal of International Studies.* 2014. №11. Часть 1. С. 55-57.
123. Шульгина Ю.Е. Никулин С.С., Никулина Н.С. Снижение загрязнения сточных вод промышленности синтетического каучука с применением магнитных полей различной интенсивности // *Экологические проблемы промышленных городов. Сборник научных трудов по материалам 7-й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Часть 1.* Под ред. Проф. Е.И. Тихомировой. Саратов. 2015. С. 130-131.
124. Шульгина Ю.Е., Никулин С.С. Получение эмульсионного бутадиен-стирольного каучука под действием магнитного поля при использовании в качестве коагулирующего агента поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида // *V Международная*

- научно-практическая конференция «Современные концепции научных исследований». Москва, 2014. Часть 3. №5. С. 159-160.
125. Шульгина Ю.Е., Никулина Н.С., Никулин С.С. Выделение бутадиен-стирольного каучука из латекса комплексным воздействием катионного полиэлектролита в сочетании с магнитным полем // IV Международная научно-практическая конференция «Научные перспективы XXI века. Достижения и перспективы нового столетия» Новосибирск. 2014(9) Часть 2. № 4. С. 154-156.
126. Шульгина Ю.Е. Разработка технологии выделения каучука из латекса и исследование влияния физических полей на данный процесс // Научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов Воронежской области в сфере промышленности и высоких технологий. Сборник докладов. - Воронеж: Воронежский ЦНТИ филиал ФГБУ «РЭА» Минэнерго РФ, 2014. С. 195-197.
127. Шульгина Ю.Е. Никулин С.С., Никулина Н.С. Экологические особенности выделения эмульсионных каучуков из латексов с применением низко- и высокомолекулярных четвертичных солей аммония под действием магнитной обработки // Материалы VII Научно-практической конференции «Экологические проблемы XXI века» / Сост. В.А. Сулименко, Л. К. Исаева, А. И. Карнюшкин, Т.Г. Грушева, Под общ. Ред. Грушевой Т.Г. М.: Академия ГПС МЧС России, 2015. С. 39-41.
128. Влияние концентрации дисперсной фазы на закономерности выделения каучука из латекса / В.Н. Вережников, С.С. Никулин, Т.Н. Пяркова, Г.Ю. Востирова // ЖПХ. 2000. Т.73. №10. С. 1720-1724.
129. Корнехо Туэрос Х.В. Свойства композиций на основе эмульсионного каучука, содержащего анизотропные добавки: Автореферат дис. канд. техн. наук / Корнехо Туэрос Хосе Владимир. Воронеж: ВГУИТ, 2014. 18 с.
130. Комплексная утилизация текстильных и нефтехимических отходов в многофункциональные добавки для композитов / И.Н. Пугачева, М. А. Провоторова, Ю.Е. Шульгина, С.С. Никулин // Актуальные вопросы в научной работе и образовательной деятельности: сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции 30 апреля 2014 г.: в 11 частях. Часть 2. Тамбов: ООО «Консалтинговая компания Юком». 2014. С. 103-104.
131. Пугачева И.Н., Шульгина Ю.Е., Никулин С.С. Переработка отходов и побочных продуктов нефтехимии в многофункциональные добавки для эластомеров // Международный журнал

- экспериментального образования. 2014. № 5, часть 2. С. 104-105.
132. Смирнова Е.В., Засова В.А., Новосельцев П.В. Сырье для производства асбестовых технических изделий. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. 81 с.
133. Шульгина Ю. Е., Никулин С. С. Экологический аспект получения эмульсионного бутадиен-стирольного каучука в присутствии четвертичных солей аммония // European Social Science Journal (Европейский журнал социальных наук). 2014. № 3. Том 2. С. 539-543.
134. Получение эластомерных композиций на основе бутадиен-стирольного каучука, содержащего добавки многофункционального действия / И.Н. Пугачева, С.С. Никулин, М. А. Провоторова, Ю.Е. Шульгина // Фундаментальные исследования. 2014. № 820. С. 327-330.
135. Шульгина Ю.Е., Никулин С.С. Применение комбинированного коагулянта на основе катионного полиэлектролита и волокнистой добавки в сочетании с магнитным полем в процессе выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса // IV Международная Научная Экологическая Конференция на тему: «Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства». Краснодар. Кубанский госагроуниверситет, 2015. Часть 1. С. 542-544.
136. Петров, В.П. Труды института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии. М.: Изд. АН СССР, 1963, вып.95, с. 7-28.
137. Минеральные наполнители резиновых смесей / Р.А. Горелик, Р.Ш. Какабадзе, Л.А. Мейлахс, И.Б. Сулимова, М.Л. Уральский. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. 55 с.
138. Афанасьев С.В., Чугунов А.Ф. Когезионнопрочные герметизирующие композиции на основе бутилкаучука растворной полимеризации // Каучук и резина. 2001. №5. С.9-11.
139. Озерова Н.В. Утилизация текстильных отходов // Экономика природопользования и природоохраны. Сб. мат. V Междунар. науч.- практ. конф. Пенза. 2002. С.210.
140. Садов Ф.И. Корчагин М.В., Матецкий В.И. Химическая технология волокнистых материалов. М.: Легкая индустрия, 1968. 784с.
141. Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон. М.: Химия, 1974. Т.1. 520 с.
142. Применение солей олова и алюминия в технологическом процессе получения эмульсионных каучуков / И.Н. Пугачева, О.Н. Черных, С.С. Никулин, Ю.Е. Шульгина, Д.В. Бурцева, И. А. Логинова //

- Народное хозяйство. Вопросы инновационного развития. Всероссийская научно-практический журнал. Т 1. Изд. «МИИ Наука» Москва, 2013. С. 138-142.
143. Экологический аспект процесса коагуляции латекса бутадиен-стирольного каучука в присутствии хлорида цинка / И.Н. Пугачева, О. Н. Черных, С.С. Никулин, Ю.Е. Шульгина, Д.В. Бурцева, И. А. Логинова // Экологические проблемы промышленных городов. Сборник научных трудов по материалам 6й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Под ред. Проф. Е. И. Тихомировой. Часть 1. Саратов. 2013. С. 100-103.
144. Шульгина, Ю.Е. Никулин С.С. Влияние ультразвукового воздействия на процесс выделения каучука // Вопросы образования и науки: теоретический и методический аспекты: сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции 31 мая 2014 г.: в 11 частях. Часть 9. Тамбов: ООО «Консалтинговая компания Юком». 2014. С. 177-178.
145. Шульгина Ю.Е., Никулин С.С., Никулина Н.С. Изучение влияния ультразвука и магнитного поля на процесс выделения каучука из латекса // Современные наукоемкие технологии. 2015. №7. С. 74-76.
146. Onsager L. // Ann. N. Acad. Sci. 1949. V. 51. P. 627.
147. P. J. Flory // See other Royal Society journals.: London. 1956. V. 234. N 1. 60 p.
148. Di Marzio E. A. // J. Chem. Phys. 1979. V. 20. P. 679.
149. Zwanzig R. // Ibidem. 1963. V.39. P. 1741.
150. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под. Ред. А. Я. Малкина. С. П. Папкова. М.: Химия, 1980. 325 с.
151. Снежков, В.В. Полимерные композиты, содержащие ферромагнитные наполнители / В.В. Снежков. Минск., 1988. 43 с.
152. Marte, M.G. Pongratz // Macromol. Chem. Rapid Commun. 1983. Vol.4. №10. p. 649–652.
153. Кестельман, В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов: моногр./ В.Н. Кестельман. М.: Химия, 1980. 224с.
154. Кваша, А.Н. Влияние магнитного поля на полимеры / А.Н. Кваша, Б.П. Бабченко, В.К. Верховод // Механика полимеров. 1979. №5. С. 922-923.
155. Молчанов, Ю. М. Структурные изменения полимерных материалов в магнитном поле / Ю. М. Молчанов, Э. Р. Кисис, Ю. П. Родин // Механика полимеров. 1973. № 4. С. 737-738.
156. Гуль, В.Е. Исследование электропроводящих анизотропных структур в полимерных материалах / В.Е. Гуль, М.Г. Голубева //

- Коллоидный журнал, 1968. Т. 30. № 1. С. 13-18.
157. Ван Кливерн, Д. В. Свойства и химическое строение полимеров / Д. В. Ван Кливерн. М.: Мир, 1976. 416 с.
158. Marte, M.G., Schalter. R., Yummel, K. //Macromol. Chem. Rapid Common. 1983. Vol.4. №10. p. 649-652.
159. Молчанов, Ю. М. Влияние неоднородного магнитного поля на структуру эпоксидного компаунда / Ю. М. Молчанов, О.П. Мартыненко, Ю. П. Родин // Механика полимеров. 1978. № 3. С. 537- 539.
160. Дорфман, Я. Г. Диамагнетизм и химическая связь: моногр. / Я.Г. Дорфман. М.: Химия, 1961. 232с.
161. Воронежцев, Ю. И. Электрические и магнитные поля в технологии полимерных композитов: моногр. / Ю.И. Воронежцев, В.А, Гольдаде, Л. С. Пинчук, В. В. Снежков. Мн.: Навука і тэхніка, 1990. 263 с.
162. Родин, Ю. П. Влияние магнитного поля на свойства полимеров / Ю. П. Родин, Ю. М. Молчанов. Механика композитных материалов, 1982. №4 С. 671-673.
163. Най, Дж. Физические свойства кристаллов: моногр. / Дж Най. М.: Мир, 1960. 385 с.
164. Джейл, Ф. Х. Полимерные монокристаллы: моногр. / Ф. Х. Джейл Л.: Мир, 1968. 552 с.
165. Цветков, В. Н. Структура макромолекул в растворах: моногр. / В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель. М.: Химия, 1967. 720 с.
166. Сажин, Б.И. Электрические свойства полимеров / Б.И. Сажин, А.М. Лобанов, О.С. Романовская, и др. Л.: Химия, 1986. 224 с.
167. Иванов, П.И. Изучение природы релаксационных процессов в карборансодержащих полиарилатах / П.И. Иванов, А.И. Калачев и др. // Высокомолекулярные соединения. А. 1976. № 6. С. 1264-1270.
168. Михайлов, Г.П. Диелектрические потери и поляризация полимеров / Г.П. Михалов // Успехи химии. 1955. Т. 24. № 7. С. 875-900.
169. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров / А.А. Тагер. М.: Химия, 1978. 554 с.
170. Ванников, Д.В. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства / Д.В. Ванников, В.К, Матвеев, В.П. Сичкарь, А.Т. Тютчев. М.: Наука, 1982. 272 с.
171. Adams E.P. // Journal. Franklin Inst. 1927. Vol. 204. P. 469-486.
172. Swann W.F.G. // Journal. Franklin Inst. Vol. 250. № 3. P. 219-248.
173. Губкин А.Н. К вопросу о феноменологической теории электретов / А.Н. Губкин // Журнал технической физики. 1957. Т. 27. № 9. С. 1954-1928.



174. Губкин А.Н. Электреты / А.Н. Губкин. М.: Наука, 1978. 192 с.
175. Вакула, В.Л. Физическая химия адгезии полимеров / В.Л. Вакула, Л.М. Притыкин. М.: Химия, 1984. 224 с.
176. Белый, Ю.В. Ю.В. Белый, А.А. Овчинников. Письма в ЖЭТФ. 1986. Т.43. № 6. С. 309-311.
177. Сесслер Г. Электреты / Г. Сессер, Й. Ванн Тюрнхаут, Б. Гросс. М.: Мир, 1983. 486 с.
178. Davies G.T., Mc Kinney I. E, Broadhurst M.G., Roth S.C. // I. Appl. Phys. 1978. Vol. 49. № 10. P. 2754-2762.
179. Белый В.А, Прочность полимеров в склейках разнородных металлов / В.А, Белый, В.А, Гольдаде, А.С. Неверов, Л.С, Пинчук // Механика полимеров. 1977. № 4. С. 74-742.
180. Егоренков, Н.И. Контактное соединение и адгезия к стали полиэтиленовых покрытий / Н.И. Егоренков, А.И. Кузовков, В.А. Докторова // Высокомолекулярные соединения. А. 1982. Т.24. № 12. С. 2475-1481.
181. Артеменко, С.Ф. Смачивание химических волокон различными олигомерами / С.Ф. Артеменко, Н.В. Луговец, Ю.А. Горбаткина, В.С. Котыкин // Пластические массы. 1981. № 6. С. 26-27.
182. Fitzer, E. Geigl R.H., Huettner W., Weiss R. // Carbon. 1980. Vol. 18. № 6. P. 389-393.
183. Лущейкин, Г.А. Механические свойства полимерных материалов / Г.А. Лущейкин, В.Е. Гуль, В.К. Шаталов и др. // Докл. АН СССР 1975. Т. 225. № 4. С. 801-803.
184. Белый, В.А. Прочность полимерных композитов, сформированных в контакте с металлами / В.А, Белый, И.М. Ветрячный, Ю.И. Воронезцев и др. // Докл. АН БССР. 1984. Т. 275. № 3. С. 639-641.
185. Лущейкин, Г.А. Релаксация механических напряжений в полимерных электретах / Г.А. Лущейкин, В.Н. Шестаков, Г.А. Цой // Высокомолекулярные соединения. Б. 1975. Т. 17 С. 25-26.
186. Негматов, С.С. Технология получения полимерных покрытий: моногр. / С.С. Негматов. Ташкент, 1976. 315 с.
187. Basinski A., Crjinski Polimery, 1977, V. 2, №12, p. 447-450.
188. Введенский, Е.М. VI Всесоюзная акустическая конференция., М., 1968, разд. IV, 9, с. 5.
189. Пат. 2328788 МПК H01F13/00. Устройство для намагничивания / В.М. Попов, А.В. Иванов, В.С. Мурзин, А.П. Новиков, В.В. Шестакова, А.В. Латынин; заявитель и патентообладатель ВГЛТА. № 2007115746/09; заявл. 25.04.2007; опубл. 10.07.2008, Бюл. № 19. – 4с.

190. Кремер, Н.Ш. Теория вероятностей и математическая статистика: моногр. / Н.Ш. Кремер. М.: ЮНИТИ. ДАНА, 2001. 543с.
191. Адлер, Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий: моногр. / Ю.П. Адлер. – М.: Наука, 1976. – 279с.
192. Патуроев, В.В. Испытание синтетических клеев: моногр. / В.В. Патуроев М.: Лесная пром-сть. 1969. 119с.
193. Пат. 2373248 МПК С09J/00. Способ склеивания древесных материалов / В. М. Попов, А. В. Иванов, А. П. Новиков, В.С. Мурзин, А. Д. Платонов, А. В. Латынин, М. А. Шендриков; заявитель и патентообладатель ВГЛТА. - № 2008122792/04; заявл. 05.06.2008; опубл. 20.11.2009, Бюл. № 32. 4с.
194. Пат. 2439115 РФ, МПК С09J5/00. Способ склеивания древесных материалов / С. С. Никулин, В. М. Попов, А. В. Латынин; патентообладатель ГОУ ВПО "ВГЛТА". № 2010100618/05 ; заявл. 11.01.2010; опубл. 20.07.2011, Бюл. № 20. - 5 с.
195. Пат. 2324591 РФ, МПК В27G11/00, В05D1/26, В05С9/06, В05С5/00, С09J5/04, С09J5/00, С09J7/00. Способ склеивания древесных материалов / А. В. Иванов, В. М. Попов, В. С. Мурзин, А.П. Новиков, А. В. Латынин; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО "ВГЛТА" - № 2007110560/04; заявл. 22.03.2007; опубл. 20.05.2008.
196. Влияние магнитного поля на физико-механические свойства клеевых соединений / А. П. Новиков, В. М. Попов, И.Ю. Кондратенко, В. В. Шестакова, М. В. Ловчиков // Лесотехнический журнал. 2011. № 4 (4). С. 38-42.
197. Попов, В.М. Влияние магнитной обработки полимерных клеев на прочность клеевых соединений на их основе / В.М. Попов, А.П. Новиков, А.В. Иванов // Механика композиционных материалов и конструкций. 2012. Т. 18. № 3. С. 414-421.
198. Попов, В.М. Влияние времени обработки клея в магнитном поле и температуры на прочность клеевых соединений древесины [Электронный ресурс] / В.М. Попов // Политематический сетевой электронный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2012. № 75 (01).
199. Создание высокопрочных клеевых соединений металлических конструкций / В. М. Попов, А. В. Латынин, А. П. Новиков, А.Н. Швырев // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2011. № 6. С. 160-162.
200. Пат. на полезную модель. 89758 МПК Н01F 13/00. Устройство для поляризации: В. М. Попов, А. В. Иванов, М. А. Шендриков, Н.В. Мозговой, Д. В. Попов, С. И. Мышьяков; заявитель и

- патентообладатель ВГЛТА. № 2008149665/22; заявл.16.12.2008; опубл. 10.12.2009, Бюл. № 34. 3 с.
201. Попов, В.М. Способ получения клееной древесины повышенной прочности /В.М. Попов, А.Д. Платонов, А.В. Иванов, М.А. Шендриков/ Вестник МГУЛ, Лесной вестник. 2007. №6. С. 123-125.
202. Пат. 2382806 РФ, МПК С09J5/00. Способ склеивания древесных материалов / В. М. Попов, А. В. Иванов, А. П. Новиков, В.С. Мурзин, А. Д. Платонов, А. В. Латынин, М. А. Шендриков; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО "ВГЛТА". № 2008126804/04; заявл. 01.07.2008; опубл. 27.02.2010.
203. Пат. 2382806 РФ, МПК С09J5/00. Способ склеивания древесных материалов / В. М. Попов, А. В. Иванов, А. П. Новиков, В.С. Мурзин, А. Д. Платонов, А. В. Латынин, М. А. Шендриков; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО "ВГЛТА". № 2008126804/04; заявл. 01.07.2008 ; опубл. 27.02.2010.
204. Попов, В. М. Влияние магнитных и электрических полей на прочность клееной древесины / В.М. Попов, А. В. Иванов, М.А. Шендриков, А.В. Жабин // Вест. МГУЛ. – Лесной вестник. 2009. №4. С. 122-126.
205. Шрейнер, С.А. Определение внутренних напряжений при склеивании твердых поверхностей / А.С. Шрейнер, П.И. Зубов//Докл. АН СССР. 1959. Т. 124. №5. С. 211- 214.
206. Санжаровский, А.Т. Внутренние напряжения в полимерных прослойках / А.Т. Санжаровский // Высокомолекулярные соединения. 1968. Т. 2. №11. С. 211-214.
207. Зубов, П.И. Определение внутренних напряжений при формировании желатиновых пленок / П.И. Зубов, Л.А. Лепилкина // Коллоидный журнал. 1961. Т.23. № 4. С. 418-422.
208. Гриб, А.Е. Особенности определения остаточных напряжений полимеров на древесине / А.Е. Гриб// Изв. Вузов. Строительство и архитектура. 1976. №5. С.18-22.
209. Иволгин, В.Я. Определение напряжений в клеевом слое, возникающих вследствие усадочных явлений при склеивании металлов / В.Я. Иволгин// Механика полимеров. 1970. № 1. С. 53-57.
210. Пат. 2456586 РФ, МПК G01N27/22. Способ определения внутренних напряжений / В. М. Попов, А. В. Иванов, А.П. Новиков, М. А. Шендриков, А. В. Латынин; патентообладатель ГОУ ВПО "ВГЛТА". - № 2011109552/28; заявл. 14.03.2011; опубл. 20.07.2012, Бюл. № 20. - 5 с.

211. Попов, В.М. Метод контроля качества композиционных материалов класса «препег» / В.М. Попов, Н.Е. Песков, Е.Н. Лушникова // Дефектоскопия, 1994. № 1. С. 50-51.
212. Горюнов, Ю.В. Смачивание: моногр./ Ю.В. Горюнов, Б.Д. Сумм. М.: Знание, 1972. 64с.
213. Негматов, С.С. Адгезионные и прочностные свойства полимерных материалов и покрытия на их основе: моногр./ С.С. Негматов, Ю.М. Евдокимов, Х.У. Садыков. Ташкент, 1979. – 168 с.
214. Яковлев, А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: моногр. / А.Д. Яковлев. Л. Химия, 1981. 352 с.
215. Попов, В.М. Модифицированные клеевые соединения клеевой древесины повышенной прочности / В.М. Попов, А.В. Иванов // Воронеж: ВГЛУ, 2015. – 79 с.
216. Пат. 2402059 РФ, МПК G05D24/02. Способ снижения вязкости клея / В. М. Попов, А. В. Иванов, А. П. Новиков, Д. В. Попов, В.С. Мурзин; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО "ВГЛТА". № 2009125400/28; заявл. 02.07.2009; опубл. 20.10.2010.
217. Пат. 2403611 РФ, МПК G05D24/02. Способ снижения вязкости клея / В. М. Попов, А. В. Иванов, А. П. Новиков, М. А. Шендрик, А. Д. Платонов; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО "ВГЛТА". - № 2009122199/28; заявл. 09.06.2009; опубл. 10.11.2010.
218. Effect of magnetic field on coagulation of SKS-30 ARK butadiene-styrene latex in the presence of poly -N, N-dimethyl - N, N-diallylaammonium choride / S.S. Nikulin, Y.E. Schul'gina, T.N. Poyarkova, V.M. Popov. A.V. Latynin, N.S. Nikulina // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2014. – Vol. 87, Issne 11. – P. 1777-1780.
219. Попов, В.М. Клеевые соединения повышенной прочности в авиационных конструкциях [Электронный ресурс] / В.М. Попов // Известия высших учебных заведений. Авиационная техника. 2013. № 4. С. 74-78.
220. Popov, V.M. High-Strength adhesive Joints in aircraft parts // Russian Aeronautics. 201. Vol. 56. № 4. Pp. 423-430.
221. Ганиев, Р.Ф. Некоторые особенности формирования свойств полимерных композиционных материалов при волновом воздействии / Р.Ф. Ганиев, А.А. Берлин, Е.Б. Малюкава, В.Н. Фомин // Докл. АН СССР Химическая технология. 2003. Т. 391. № 6. С. 791-793.
222. Новиченок, Л.Н. Теплофизические свойства полимеров / Л.Н. Новиченок, З.П. Шульман // Минск: Наука и техника, 1971. 120 с.
223. Годовский, Ю.К. Теплофизические методы исследования

- полимеров / Ю.К. Годовский // М.: Химия, 1976. 216 с.
224. Волькенштейн, В.С. Скоростной метод определения теплофизических характеристик материалов / В.С. Волькенштейн // Л.: Энергия, 1971. 145 с.
225. Липатов, Ю.С. Физико-химические основы наполненных полимеров // Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1991. 259 с.
226. Козлов, Т.В. Модель аморфного состояния полимеров / Г.В. Козлов, В.И. Новиков // Успехи физических наук, 2001. Т. 171. № 7. С. 717-764.
227. Шлыков, Ю.П. Контактное термическое сопротивление / Ю.П. Шлыков, Е.А. Ганин, С.Н. Царевский // М.: Энергия, 1977. 328 с.
228. Jovanovich, M.M. Thermal Contact Resistance Across Elastically Deformed Spheres. *Journal of Spacecraft and Rockets*. Vol. 4. № 1, 1967. Pp. 119-122.
229. Каганер, М.Г. Контактный теплообмен в вакуумированном зернистом материале / М.Г. Каганер // Инженерно-физический журнал, 1956. Т. 11. №1. С. 30-36.
230. Дунский, В.Д. О теплопроводности засыпки дисперсного материала в вакууме / В.Д. Дунский, А.И. Самарин / Сб. «Тепло- и массообмен в дисперсных системах». АН БССР. Инст-т тепло- и массообмена. Минск, 1965. С. 160-164.
231. Chan, C.K., Tien, C.L. Conductance of Packed Spheres in Vacuum. *ASME – ALCHÉ*. Atlanta, 1973. Pp. 14-21.
232. Новопавловский, В.С. Вероятностная модель контактной проводимости наполненных полимеров при неплотной упаковке частиц наполнителя / В.С. Новопавловский // Инженерно-физический журнал, 1977. Т. 32. №1. С. 137-138.
233. Иованович, М.М. Термическое сопротивление между контактирующими металлическими параболами в применении к подшипникам приборов / М.М. Иованович // Теплообмен и тепловой режим космических аппаратов. М.: Мир, 1974. С. 259-279.
234. Чернышев, А.Д. Быстрые ряды Фурье / А.Д. Чернышев // Актуальные проблемы прикладной математики, информатики и механики: сборник трудов Международной конференции. Воронеж: Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2010. С. 388-394.
235. Чернышев, А.Д. Метод расширения границ для задач теплопроводности в телах подвижной формы / А.Д. Чернышев // Инженерно-физический журнал, 2010. Т. 83. № 5. С. 989-994.
236. Муллер, В.М. Связь между устойчивостью и потенциалом

- поверхности сферических коллоидных частиц / В.М. Муллер // Коллоидный журнал. 1969. Т. 3.1. № 4. С. 47-49.
237. Яхнин, Э.И. Исследование контактного взаимодействия между твердыми частицами в условиях адсорбции на их поверхности молекул полимеров / Е.Д. Яхнин, Э.И. Авербах // ДАН СССР. 1971. Т. 198. № 6. С. 1386-1388.
238. Михалев, И.И. Технология склеивания металлов / И.И. Михалев, З.Н. Колобова. В.П. Батизат // М.: Машиностроение, 1965. 321 с.
239. Новиков, А.П. Влияние физических полей на теплофизические свойства дисперснонаполненных полимеров [Электронный ресурс] А.П. Новиков, В.М. Попов, И.Ю. Кондратенко // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 6.
240. Андрианов, К.А. Теплостойкий клей на основе элементоорганических соединений / К.А. Андрианов, В.А. Кудишина, А.А. Жданов // Машиностроитель, 1967. № 12. С. 23-26.
241. Шавырин, В.Н. Клеемеханические соединения в технике / В.Н. Шавырин, Н.Х. Андреев, А.А. Ицкович. М.: Машиностроение, 1968. 296 с.
242. Берлин, А.А. Принципы соединения композиционных полимерных материалов / А.А. Берлин, С.А. Вольфсон, В.Г. Ошмян, Н.С. Ениколонов // М.: Химия, 1990. 238 с.
243. Вонсовский, С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский. М.: Наука, 1971. 1032 с.
244. Черкасова, Л.Н. Влияние структуры на теплопроводность полимеров / Л.Н. Черкасова // Журнал физической химии. 1959. Т. 33. № 9. С. 137-139.
245. Биль, В.С. Температурные зависимости теплопроводности некоторых ненаполненных полимеров/ В.С. Биль, Н.Д. Автократова // Теплофизика высоких температур, 1964. Т.2. № 2. С. 211-214.
246. Гуль, В.Е. Исследование электропроводящих анизотропных структур в полимерных материалах / В.Е. Гуль, М.Г. Голубева // Коллоидный журнал, 1967. Т. 29. № 1. С. 62-68.
247. Гиндин Л.Г. Структурообразование в суспензиях под влиянием электрического поля / Л.Г. Гиндин, И.Н. Путилова // Тр. III Всес. конф. по колл. химии. 1956. С. 182-196.
248. Гиндин, Л.Г. Об электрическом пробое суспензий металлов в жидких диэлектриках / Л.Г. Гиндин, Л.М. Мороз, И.Н. Путилова, Я.И. Френкель, О.А. Шпанская // Докл. АН СССР. 1950. Т. 62. № 4. С. 671-674.
249. Попов, В.М. Влияние магнитного и электрического полей на

- теплопроводность клеевых прослоек на основе наполненных полимерных композиций / В.М. Попов, А.П. Новиков, А.Н. Швырев, И.Ю. Кондратенко, М.Н. Остроушко // Матер. IV Росс. национ. конф. по теплообмену. М.: МЭИ. 2006. Т. 7. С. 56-59.
250. Соломко В.П. Влияние наполнителей на твердость и структурную упорядоченность полимеров / В.П. Соломко, В.В. Нижник // Механика полимеров. 1986. № 6. С. 1077-1081.
251. Попов, В.М. К созданию полимерных композиционных материалов с повышенными теплофизическими и механическими свойствами / В.М. Попов, А.П. Новиков, Э.Н. Бусарин, Е.Н. Лушникова // Вестник ВГТУ. 2012. Т. 8. № 4. С. 78-84.
252. Новиков, А.П. Влияние пульсирующего магнитного поля на теплопроводность дисперснонаполненных полимерных материалов [Электронный ресурс] / А.П. Новиков, В.М. Попов, Е.Н. Лушникова // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 2. С. 210.
253. Ганиев, Р.Ф. О влиянии волновых эффектов на полимерные композиционные материалы / Р.Ф. Ганиев, А.А. Берлин, В.Н. Фомин // Докл. АН. Химическая технология, 2002. Т. 385. № 4. С. 517-520.
254. Попов, В.М. Теплопроводность клеевых прослоек на клеях, модифицированных воздействием комбинированных физических полей / В.М. Попов, О.Р. Дорняк // Инженерно-физический журнал. 2015. Т. 88. № 2. С. 511-515.
255. Popov.V.M. Heat Conductivity of Adhesive interlayers of Composites with Adhesives Modified by the Action of Combined Physical Fields / V.M. Popov, O.R. Dornyak // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2015. Vol. 88. Issue 2. P. 531-536.
256. Дульнев, Г.Н. Перенос тепла через твердые дисперсные системы / Г.Н. Дульнев // Инженерно-физический журнал, 1965. Т. 9. № 3. С. 583-587.
257. Зарубин, В.С. Эффективный коэффициент теплопроводности композита при неидеальном контакте шаровых включений и матрицы / В.С. Зарубин, Г.Н. Кувыркин, И.Ю. Савельева // Вестник МГТУ им Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2012. Спец. выпуск «Прикладная математика и механика». С. 84-94.
258. Кувыркин, Г.Н. Эффективный коэффициент теплопроводности композита при неидеальном контакте матрицы и анизотропных шаровых включений / Г.Н. Кувыркин // Инженерный журнал: наука и инновации. 2013. Вып. 4.
259. Дульнев Г.Н. Теплопроводность смесей и композиционных

- материалов: моногр. / Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. М.: Энергия, 1974. 264 с.
260. Новиков, А.П. Влияние вибрационного поля на теплопроводность клеевых прослоек в соединениях на клеях [Электронный ресурс] / А.П. Новиков, В.М. Попов, И.Ю. Кондратенко // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 3 (47).
261. Попов, В.М. Теплопроводность клеевых прослоек на клеях, модифицированных воздействием магнитоультразвуковым полем / В.М. Попов, А.П. Новиков // 6я Российская национальная конференция по теплообмену. Тезисы докладов. Москва. 2014. Т. 3. С. 217-218.
262. Мозговой Н.В. Теплопроводность дисперсно-наполненных полимерных материалов, обработанных в комбинированном физическом поле / Н.В. Мозговой, Д.В. Попов // Вестник ВГТУ, 2008. Т. 4. № 12. С. 7-9.
263. Попов, В.М. Теплообмен через соединения на клеях / В.М. Попов // М.: Энергия, 1974. 304 с.
264. Лыков, А.В. Тепломассообмен / А.В. Лыков М.: Энергия, 1971. 560 с.
265. Павлюкевич, Н.В. Введение в теорию тепло- и массопереноса в пористых средах. / Н.В. Павлюкевич // Минск: Ин-т тепло- и массообмена им. А.В.Лыкова НАНБ, 2003. 140 с.
266. Рудобашта, С.П., Диффузия в химико-технологических процессах / С.П. Рудобашта, Э.М. Каргашов // М.: Колос, 2010. 478 с.
267. Нигматулин, Р.И. Основы механики гетерогенных сред / Р.И. Нигматулин // М.: Наука, 1978. 336 с.
268. Дорняк О.Р. Тепломассоперенос в ненасыщенных коллоидных капиллярно-пористых анизотропных материалах / О.Р. Дорняк // Автореф. дис. докт. техн. наук. Воронеж: Вгту, 2007. 32с.
269. Лыков, А.В. Явления переноса в в капиллярно-пористых телах / А.В. Лыков // М.: Гос. изд-во техн.-теор. Литер., 1954. 296 с.
270. Патанкар, С. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости / С. Патанкар // М.: Энергопромиздат, 1984. 152 с.
271. Аверко-Антонович, И.Ю. Синтетические латексы / И.Ю. Аверко-Антонович // М.: Альфа-М, 2005. 125 с.
272. Никулин, С.С. Влияние воздействия магнитного поля на процесс коагуляции бутадиен-стирольного латекса СКС-30 АРК в присутствии поли-N,N-диметил-N,N'- диаллиламмоний хлорида / С.С. Никулин, Ю.Е. Шульгина, Т.Н. Пояркова, В.М. Попов, А.В. Латынин, Н.С. Никулина // Журнал прикладной химии. 2014.



- Т. 87. Вып. 11. С. 1689-1692.
273. Охотин, А.С. Термоэлектрические генераторы / А.С. Охотин, А.А. Ефремов, В.С. Охотин // М.: Атомиздат, 1971. 288 с.
274. Попов, В.М. Теплообмен в зоне контакта разъемных и неразъемных соединений / В.М. Попов // М.: Энергия, 1971. 2016 с.
275. Дульнев, Г.Н. Теплообмен в радиоэлектронных устройствах / Г.Н. Дульнев // М.: Госэнергоиздат, 1963. 218 с.
276. Нидзельский, М.Я. Улучшение прочностных характеристик вкладок, фотополяризуемых непрямым методом с помощью электромагнитного поля / М.Я. Нидзельский, В.Л. Которецкая-Зинкевич // Стоматология. 2014. Т. 93. № 2. С. 7-9.
277. Kunin, A.A. Predictive research methods detection [Электронный ресурс] / A.A. Kunin, I.A. Belenova, Y.A. Ippolitov, N.S. Moiseeva, D.A. Kunin // Springer EPMA-Journal. 2013. Vol. 4, Suppl. 19.
278. Пат. 2080853 РФ, МПК А61К6/033. Способ приготовления пломбировочного материала / Н. Н. Гринчин, В. П. Савицкий, В. А. Кукареко, С. В. Козлов, В. Дудзяк, М.И. Римжа; заявитель и патентообладатель Савицкий В.П. Подача заявки: 1991-02-01. Публикация патента: 10.06.1997.
279. Кунин, А.А. Изменение структурных характеристик стоматологических полимерных восстановительных материалов с помощью электромагнитного поля с целью улучшения их физико-механических свойств / А.А. Кунин, Н.С. Моисеева, В.М. Попов // Моделирование, оптимизация и информационные технологии. Научный журнал. 2016. № 2(13). С. 21-28.
280. Резников, А.Н. Теплообмен при резании и охлаждении инструментов / А.Н. Резников // М.: Машигиз, 1963. 347 с.
281. Резников, А.Н. Теплофизика резания / А.Н. Резников // М.: Машиностроение. 1969. 242 с.
282. Попов, В.М. Токарные резцы с внутренним охлаждением / В.М. Попов // Машиностроитель. 1969. № 3. С. 18-20.

## **МОНОГРАФИЯ**

Грядунова Ю. Е.  
Никулин С. С.  
Попов В. М.  
Дорняк О. Р.  
Никулина Н. С.

### **ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Монография

Subscribe to print 21/09/2018. Format 60×90/16.  
Edition of 300 copies.  
Printed by “iScience” Sp. z o. o.  
Warsaw, Poland  
08-444, str. Grzybowska, 87  
info@sciencecentrum.pl, <https://sciencecentrum.pl>



ISBN 978-83-949403-8-6

