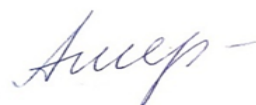


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Амерханова Гульнара Ильхамовна

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА,
НАПОЛНЕННЫЕ БАЗАЛЬТОВЫМ ВОЛОКНОМ

2.6.17. Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Зенитова Любовь Андреевна

Казань, 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	17
1.1 Литьевые полиуретаны: свойства, область применения, компоненты синтеза	20
1.2 Пенополиуретаны, основные виды и свойства	21
1.3 Химия полиуретанов	23
1.4 Исходные вещества для получения полиуретанов	27
1.4.1 Полиэфиры	27
1.4.2 Изоцианаты	29
1.5 Горение полиуретанов	31
1.6 Базальтовое волокно	33
1.6.1 Модификация базальтового волокна	35
1.6.2 Составы и свойства базальтовых композиционных материалов	38
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	47
2.1 Используемые материалы	47
2.2 Методики модификации базальтового волокна	53
2.2.1 Методика плазменной обработки базальтового волокна	53
2.2.2 Методика обработки базальтового волокна водно-полиуретановой дисперсией	54
2.3 Методики получения композиционных материалов	54
2.3.1 Методика получения литевых полиуретановых композиционных материалов	54
2.3.2 Методика получения композиционных материалов на основе пенополиуретана	55
2.4 Методы исследования исходных компонентов для получения	

полиуретановых композиционных материалов	55
2.5 Методы исследования исходных и наполненных полиуретановых композиционных материалов	59
ГЛАВА 3 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВ И БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА	65
3.1 Исследование базальтового волокна	65
3.2 Исследование композиционных материалов на основе литьевого полиуретана, наполненных измельченным базальтовым волокном	76
3.2.1 Исследование композиционных материалов на основе литьевого полиуретана, наполненных базальтовым волокном, модифицированным водно-полиуретановой дисперсией	79
3.2.2 Полиуретановые композиционные материалы, наполненные модифицированным плазмой измельченным базальтовым волокном	83
3.2.3 Исследование влияния модификации измельченного базальтового волокна на эффективную плотность сетки полиуретановых композиционных материалов	92
3.2.4 Исследование термического поведения полиуретановых композиционных материалов, наполненных базальтовым волокном	94
3.2.5 Исследование стойкости к набуханию полиуретановых композиционных материалов, наполненных измельченным базальтовым волокном	100
3.3 Исследование композиционных материалов на основе пенополиуретана	106
ГЛАВА 4 ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	115
4.1 Технология производства композиционного материала на	

основе полиуретана, наполненного измельченным базальтовым волокном	115
4.2 Обоснование экономической эффективности производства композиционного материала, наполненного измельченным модифицированным базальтовым волокном	119
4.3 Технология производства полужесткого пенополиуретана, наполненного измельченным базальтовым волокном	127
4.4 Обоснование экономической эффективности производства полужесткого пенополиуретана, наполненного измельченным базальтовым волокном	130
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	136
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	140
Приложение А	153
Приложение Б	155
Приложение В	182
Приложение Г	205

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

КМ – композиционный материал

БВ – базальтовое волокно

ВЧЕ – высокочастотная емкостная

ПУ – полиуретан

ППУ – пенополиуретан

ИБВ – измельченное базальтовое волокно

ВПД – водно-полиуретановая дисперсия

ПЭ – полиэтилен

ПЭНП – полиэтилен низкой плотности

ПЭВП – полиэтилен высокой плотности

ПБТ – полибутилентерефталат

АБС – акрилонитрил-бутадиен-стирол

ПП – полипропилен

ПА – полиамид

ТДИ – 2,4-толуилنديизоцианат

ВЧ – высокочастотный

НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

В последнее десятилетие наблюдается устойчивый рост использования экологически чистых минеральных волокон в качестве армирующей составляющей для изготовления композиционных материалов (КМ). Возрастает спрос на изделия, полученные с применением базальтовых волокон (БВ) и тканей, в связи с экономичностью технологии получения и относительной доступностью сырья для их производства по сравнению с органическими волокнистыми материалами. Относительно распространенных на рынке стеклопластиковых материалов, композиты с использованием БВ отличаются лучшими прочностными показателями, пониженной абразивностью, повышенными термической стойкостью, сопротивлением горению и т.д.

Композиты с БВ находят применение в оборонной и авиакосмической промышленности, строительстве, транспорте, энергетике, нефтехимии, противопожарной защите, автомобиле- и судостроении, водосбережении и гидро-энергетике, океанической инженерии и т. д. Частичное или полное использование КМ, наполненных БВ в качестве элементов конструкций различного назначения значительно повышает их безопасность и устойчивость. Они демонстрируют высокое соотношение производительности и стоимости по сравнению с углепластиком, материалами на основе арамида и стали.

Базальтовые волокна широко используются для армирования композитов на основе полимерных матриц, включая эпоксидные, полиэтиленовые и полиамидные, с целью повышения прочности на разрыв, изгиб, ударной вязкости, термической стабильности и негорючести. Однако, остается необходимость увеличения прочностных показателей за счет повышения адгезии БВ к матрицам путем химических (ПАВы) и физических

воздействий (низкотемпературная высокочастотная емкостная плазма (ВЧЕ)) в связи с исходной инертностью его поверхности. При этом основные исследования в области получения ПКМ с использованием БВ проводятся за рубежом: S.K. Kirthika, S.K. Singh (Индия), H. Zhang, Y. Yao (Китай). В нашей стране известны работы П.Бредихина, Ю.Кадыковой. Кроме того, в литературе отсутствуют сведения об использовании БВ в качестве армирующего материала для полиуретана (ПУ), в то время как он характеризуется легкостью переработки, низкой плотностью, высокой эластичностью, достаточной морозостойкостью, прочностью, а в случае с пенополиуретанами (ППУ) еще и высокой теплоизоляцией. При этом, для использования ППУ в качестве быстросъемных теплоизоляционных чехлов для трубопроводов и химического оборудования, испытывающих знакопеременные нагрузки, требуется полужесткий ППУ, наполненный БВ с высокими теплоизоляционными показателями.

Таким образом, исследования по разработке композиционного материала на основе полиуретана, армированных модифицированным базальтовым волокном, являются актуальными и целесообразными.

Цель и задачи исследования.

Целью работы являлась разработка композиционных материалов на основе полиуретана и базальтового волокна, отличающихся комплексом улучшенных физико-механических свойств, термической стабильностью и стойкостью к горению с сохранением эластичности и высокими теплоизоляционными свойствами.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие основные задачи:

1. Разработать способ получения композиционного материала на основе литьевого полиуретана, армированного базальтовым волокном и оценить влияние базальтового волокна на физико-механические и температурные характеристики полученных композиционных материалов.

2. Модифицировать базальтовое волокно с применением плазменной технологии и обработки водно-полиуретановой дисперсией, а также исследовать влияние данных способов на физико-механические и термические характеристики созданных композиционных материалов.

3. Разработать способ получения композиционных материалов на основе полужесткого пенополиуретана, армированного базальтовым волокном. Необходимо провести оценку физико-механических свойств, а также огнестойкости новых композиционных материалов.

4. Разработать технологию для производства композитов: первый – из литьевого полиуретана с добавлением измельченного, модифицированного базальтового волокна в потоке ВЧЕ-разряда пониженного давления, второй – из полужесткого пенополиуретана, армированного измельченным базальтовым волокном. Провести апробацию технологии композитных материалов с различными типами полиуретанов и базальтовым наполнителем на площадках ООО «Доркомтехника» (Москва) и ООО «Пенополиуретан» (Казань), а также подготовить технико-экономическое обоснование для обоих проектов.

Научная новизна работы.

1. Выявлены закономерности влияния количества армирующего наполнителя, в виде измельченного базальтового волокна, на комплекс основных физико-механических показателей композиционных материалов на основе литьевых полиуретанов. Результаты показали, что композиционные материалы, содержащие 1,0 % мас. измельченного базальтового волокна, демонстрируют повышение прочностных характеристик.

2. Установлено, что модификация базальтового волокна 15%-ым водным раствором полиуретановой дисперсии значительно повышает механические характеристики композита. Высокая адгезионная прочность соединения базальтового волокна с полимерной матрицей обусловлена бифильностью

адгезива, характеризующегося высоким сродством как к волокнам, так и к полимеру.

3. Выявлено, что обработка базальтового волокна плазмой высокочастотного емкостного разряда пониженного давления в среде аргон-воздух приводит к увеличению капиллярности и гидрофильности материала, не снижая его прочности. Модификация плазмой базальтового волокна создает благоприятные условия для адгезии между волокном и полимерной матрицей, что в итоге существенно улучшает механические свойства композитов.

4. Предложен новый способ модификации состава пенополиуретана, при котором армирование 10 % мас. базальтового волокна длиной 6 ± 1 мм не только улучшает прочность образцов, но и в четыре раза увеличивает их стойкость к горению.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Выявлены закономерности процесса взаимодействия гидроксильных групп на поверхности БВ с NCO-группами изоцианатного компонента, что приводит к дисбалансу соотношения NCO/ОН-групп и, соответственно, влияет на прочность материала.

2. Разработаны технологии изготовления высокопрочного композиционного материала на базе литьевого полиуретана, армированного измельченным, плазмой модифицированным базальтовым волокном, рекомендованного для изделий работающих в широком диапазоне температур, и композитов на основе пенополиуретана и измельченного базальтового волокна, применяемых в виде быстросъемных теплоизоляционных кожухов для труб и химического оборудования.

3. Разработан полужесткий пенополиуретановый композит, армированный термостойким базальтовым волокном, который обладает теплоизоляционной способностью, сравнимой с показателями классических

жестких пенополиуретанов, что расширяют область его применения и повышает эффективность использования подобных конструкций.

4. Осуществлено технико-экономическое обоснование производства композиционного материала из литьевого полиуретана, наполненного модифицированным измельченным базальтовым волокном, которое подтвердило прибыльность проекта для акционеров (FCFE) при окупаемости в течение 2 лет и чистом приведенном доходе в размере 24 908 543,61 рубля.

Технико-экономическое обоснование производства материала из пенополиуретана с добавлением фибры базальтового волокна, также продемонстрировало экономическую выгоду, при этом период окупаемости составил 2 года 2 месяца, а чистый приведенный доход 46 984 779,51 руб.

Методология и методы исследований.

В ходе выполнения диссертационной работы использовали стандартные и специальные методики испытаний композиционных материалов, аналитические методы физико-химических исследований.

В качестве полимерной матрицы использовали два вида ПУ: литьевые полиуретаны типа СКУ-ПФЛ, наполненные измельченным базальтовым волокном. Получен СКУ-ПФЛ, на основе СКУ-ПФЛ-100 – продукта взаимодействия полиокситетраметиленгликоля с 2,4-толуилendiизоцианатом (ТУ 38.103-137-78), отверждаемого 4,4'-метилен-бис-(о-хлоранилином) – МОКА или диамет Х, (ТУ 6-14-9-80) и полужесткий ППУ, изготовлен на основе компонента А для жестких пенополиуретанов (Изолан А-131, «Дау Изолан», ТУ 20.16.40-565-97445105-18) и компонента Б для эластичных ПУ (ЭППУ) - полимерный дифенилметандиизоцианат («Дау Изолан», ТУ 113-03-38-106-90). В качестве наполнителя использовали базальтовое волокно производства ПАО «Новгородский стекольный завод», измельченное (ТУ 5769-004-80104765-2008), базальтовую ленту (ООО «Графит-про», г.Москва). С целью увеличения технологичности процесса введения БВ, снижения вязкости композиции использовали диоктилсебацинат (ДОС) ГОСТ 8728-88.

Для модификации базальтового волокна использовали раствор водно-полиуретановой дисперсии (ВПД) на основе полиэтиленбутиленадипината (ТУ 38.103582-85), толуилендиизоцианата (ТУ 113-38-95-90) и 1,6-гександиола (Acros 12061), изготовленная на кафедре ТСК ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Для исследования применяли методы ИКС, ТГА. Для проведения исследования морфологии базальтового волокна использовали микро- и нанофокусную исследовательскую рентгеновскую систему для компьютерной томографии General Electric V|tome|X S 240.

Эффективную плотность сетки исходных и наполненных полиуретанов определяли по измененному методу Клаффа-Глэдинга на релаксометре осевого сжатия.

Образцы композиционного материала на основе литьевого полиуретана исследовали на прочность (ГОСТ 270-75), эластичность по отскоку (ГОСТ 27110-86), твердость по Шору (ГОСТ 263-75), стойкость к истиранию (ГОСТ 12251). Химическую и гидролитическую стойкость образцов оценивали по ГОСТ 9.030-74 в воде и гексане.

Полученные образцы на основе пенополиуретана исследовали по технологической пробе при свободном вспенивании (ТУ 6-55-32-89); теплопроводность (ГОСТ 23630.2-79); коэффициент теплопроводности (ГОСТ 7076-99); огнестойкость (ГОСТ 28157-89); прочность на сжатие (ГОСТ 23206-78); эластичность (ГОСТ 27110-86); остаточную деформацию (ГОСТ 18268-72); кажущуюся плотность (ГОСТ 409-77).

Для исследований влияния высокочастотной емкостной (ВЧЕ) плазменной обработки на базальтовое волокно применяли опытно-промышленную ВЧЕ плазменную установку (мощность 3 кВт), разработанную на базе Казанского национального исследовательского технологического университета. Базальтовое волокно измельчали, помещали в мягкий контейнер из хлопчатобумажной ткани и обрабатывали при

параметрах: расход смеси газа воздух-аргон $g = 0,04$ г/с, давление в вакуумной камере $P = 20$ Па, мощность разряда $W = 0,6 \div 1,5$ кВт, время обработки составляло от 5 до 15 мин. Исследование капиллярности базальтовой ленты после высокочастотной (13,56 МГц) емкостной (ВЧЕ) плазменной обработки при пониженном давлении определяли по ГОСТ 3816-81. Эксперимент проводили по измерению краевого угла смачивания (контактного угла жидкости) при помощи прибора EASYDROP с программным обеспечением DSA1, снабженного микрометрической насадкой.

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты экспериментальных данных модификации базальтового волокна различными способами.
2. Результаты экспериментальных исследований по оценке механических, термических характеристик новых композиционных материалов на основе полиуретана, наполненных базальтовым волокном.
3. Технология получения композиционного материала на основе полиуретана, наполненного измельченным модифицированным базальтовым волокном.
4. Технология получения полимерного композиционного материала на основе пенополиуретана и измельченного базальтового волокна для изготовления быстросъемных теплоизоляционных чехлов трубопроводов и химического оборудования.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена применением современных аналитических методов, стандартных и специальных методик испытаний, согласованностью данных, полученных при использовании комплекса методов исследования и в сопоставлении полученных результатов с известными теоретическими и экспериментальными данными других авторов.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Работа соответствует паспорту научной специальности ВАК 2.6.17-Материаловедение: по п.1 – Разработка новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, в том числе капиллярно-пористых, с заданным комплексом свойств путем установления фундаментальных закономерностей влияния дисперсности, состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и иных факторов на функциональные свойства материалов. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры металлических, неметаллических материалов и композитов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности деталей, изделий, машин и конструкций (химической, нефтехимической, энергетической, машиностроительной, легкой, текстильной, строительной); п.4 – Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, биомедицинскими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой.

Апробация работы и публикации.

Основные положения работы обсуждались и докладывались на: Международной научно-практической конференции «Пром-инжиниринг» (г. Сочи, 2019), XV Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (г. Казань, 2021); II Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы современной науки» (г. Саратов, 2021), Научно-практической конференции «Жить в XXI веке-2021» (г. Казань, 2021), Международном научном форуме «Наука и

инновации современные концепции» (г. Москва, 2022), Межвузовском международном конгрессе «Высшая школа: научные исследования» (г. Москва, 2022), Девятой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-24» (г. Москва, 2024).

Личный вклад автора. В опубликованных в соавторстве работах состоит в выборе и обосновании объектов и методов исследований; в проведении экспериментов; анализе, обработке и обобщении полученных экспериментальных данных; в разработке рекомендаций по производству композиционных материалов на основе полиуретана, наполненных базальтовым волокном.

Внедрение в практику.

Разработанная технология производства полимерного композиционного материала КМ-БВ на основе полиуретана СКУ-ПФЛ, наполненного измельченным базальтовым волокном с положительным заключением от ООО «Доркомтехника» (г.Москва) в качестве элементов снегоуборочных машин, а технология производства полужесткого пенополиуретана, наполненного измельченным базальтовым волокном ППУ-БВ, апробирована на ООО «Пенополиуретан» (г. Казань).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций, 1 статья в журнале, входящем в реферативную базу Scopus, 5 статей в других журналах, 7 тезисов докладов в сборниках научных трудов Российских и международных конференций.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ Г03-76-18 от 08 ноября 2018 г. «Теоретические основы и практические аспекты прогнозирования прочностных свойств композиционных материалов на основе волокон для аэрокосмической техники».

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы и 4 приложений. Основное содержание изложено на 209 страницах машинописного текста, включающих 38 рисунков и 61 таблицу. В тексте представлены ссылки на 134 литературных источников.

Выражаю глубокую благодарность доценту кафедры ТСК ФГБОУ ВО «КНИТУ» Кияненко Е.А. за участие в постановке задач исследования и обсуждении результатов работы.

Содержание работы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, поставлены цели и определены задачи диссертационного исследования, изложена научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, представлена структура диссертационной работы.

Первая глава диссертации содержит аналитический обзор научной и патентной литературы по производству и переработке полиуретанов, наполненных, а также базальтового волокна, текущие тенденции развития полиуретановых материалов, преимущества и недостатки существующих композитов на основе полиуретана. На основании проведенного обзора сформирована цель диссертационного исследования.

Вторая глава посвящена описанию объектов и методов исследования.

Третья глава посвящена получению композиционного материала на основе литьевого полиуретана и базальтового волокна с оценкой их технологических и физико-механических свойств. Также здесь изучены вопросы химической и физической обработки измельченного базальтового волокна с целью увеличения адгезионного взаимодействия полимер-наполнитель.

Рассмотрено получение композиционного материала на основе полужесткого пенополиуретана, наполненного измельченным базальтовым

волокном, используемого в качестве быстросъемных теплоизоляционных чехлов химического оборудования и КИПа.

В четвертой главе приводятся технологические схемы получения высоконагруженного композиционного материала на основе литьевого полиуретана, наполненного измельченным модифицированным базальтовым волокном, а также композиционного материала на основе полужесткого пенополиуретана, наполненного измельченным базальтовым волокном для изготовления теплоизоляционных чехлов химического оборудования и средств контроля. На разработанные материалы представлены технологические регламенты и приведено их экономическое обоснование.

В приложении приведены разработанные технологические регламенты и таблицы данных технико-экономического обоснования.

ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

В данной главе проводится аналитический обзор научной и патентной литературы по производству и переработке полиуретанов, наполненных, а также базальтового волокна, текущие тенденции развития полиуретановых материалов, преимущества и недостатки существующих композитов на основе полиуретана. На основании проведенного обзора сформирована цель диссертационного исследования. Результаты, приведенные в главе, опубликованы в работах [1-3, 5, 7].

В последнее десятилетие наблюдается устойчивый рост использования экологически чистых минеральных волокон в качестве армирующей составляющей для изготовления композитов [1-3]. При этом возрастает спрос на изделия с применением базальтовых волокон и тканей в связи с экономичностью технологии получения и относительной доступностью сырья для их производства по сравнению с органическими волокнистыми материалами. Относительно распространенных на рынке стеклопластиковых материалов, композиты с использованием БВ отличаются лучшими механико-физико-химическими свойствами, пониженной абразивностью и так далее.

Композиционные материалы на основе БВ используются для строительной отрасли, дорожного строительства, базовых отраслей промышленности, энергетики, нефтяной и газовой отрасли, коммунального и водного хозяйств [4-6]. В последнее время, в связи с развитием технологии производства базальтового волокна увеличился спектр производства композиционных материалов, наполненных БВ [7, 8].

Рынок БВ в России активно развивается – появляются новые производства и проекты по выпуску БВ и продукции на его основе. По

оценке «Инфолайн», в период 2010-2019 гг. производство непрерывного БВ в России увеличилось в 2,4 раза, при этом его потребление выросло за это же время в 3 раза. Известны компании по производству БВ: завод БВ «НПО Вулкан» производительностью 1800÷2000 тонн в год в Пермском крае, компания «Каменный век», которая выпускает БВ по запатентованной технологии «Basfiber» и пр. [9]. В ряде научных исследований приводятся результаты по наполнению термореактивных, термопластичных и биоразлагаемых полимерных матриц с помощью БВ для улучшения механических и термических свойств [10, 11].

В качестве полимерной матрицы используются различные смолы, такие как полиэфирная, эпоксидная, полиуретановая и т.д. Пропитка базальтовых волокон существенно влияет на физико-механические характеристики композиционных материалов. Прочностные показатели композитов связаны как с природой используемого материала, так и с методологией получения композитов.

На основе полиуретанов можно получать армированные, наполненные, вспененные материалы [12]. Полиуретаны являются высокомолекулярными соединениями, которые содержат большое количество уретановых групп. Обладают повышенным комплексом прочностных свойств, высокой адгезией, масло- и бензостойкостью. Также большим плюсом уретановых материалов является тот факт, что их можно перерабатывать различными технологическими методами, включая литье, экструзию, прессование и т.д.

Крупнейшими потребителями полиуретанов являются: автомобилестроение (22%), изготовление мебели (35%), строительство (21%), трубопроводный транспорт (8%), производство холодильного оборудования (7%), сельское хозяйство, электроника, обувная промышленность, производство бытовых товаров. Объем мирового производства полиуретанов составляет примерно 3,5 млн.т., при этом доля пенополиуретанов составляет около 87%.

Начало химии полиуретанов было положено в 1849 году. Вюрц и Хофманн первыми описали реакцию образования уретана – взаимодействие между гидроксилсодержащими соединениями и соединениями, содержащими изоцианатные группы [13].

Промышленное применение процесс получения полиуретана нашел уже в 1937 году. Химик Отто Байер явился первым, кто изучил реакцию образования уретана, его свойства и сделал вывод, что это материал, который может быть конкурентным полиамамидам и нейлону.

В период Второй Мировой войны полиуретан, благодаря совокупности свойств и спектру различных продуктов на его основе (волокна, пенополиуретаны, покрытия) оказался очень востребован, что послужило толчком к развитию технологий на его основе. Первыми в области производства полиуретанов явились США (разработки компаний Dupont), а также Германия (BASF, Dow Chemical) и Англия. Это были работы в области взаимодействия между диизоцианатами и сложными полиэфирами. Однако технология их производства была довольно сложной, имеющая к тому же высокую себестоимость и недостаточные характеристики показателей продукции. Все это сподвигло на синтез упрощенных систем с улучшенными характеристиками, вследствие чего были получены простые полиэфиры [14].

В России полиуретаны начали разрабатывать в 60-е годы прошлого столетия. Здесь можно отметить Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических каучуков им. акад. С.В. Лебедева, Институт химической физики РАН, химико-технологические институты г. Москвы и г. Казани, научно-исследовательский институт г. Владимира и др. [15].

За этот период в России создано большое количество полимерных композиционных материалов с уникальным комплексом физико-механических характеристик, которые оказались очень востребованными на рынке.

1.1 Литьевые полиуретаны: свойства, область применения, компоненты синтеза

Наибольшее распространение в промышленности получили литьевые полиуретаны, благодаря таким свойствам, как:

- устойчивость к воздействию агрессивных химических сред, масло- и бензостойкость;
- способность восстанавливать начальную форму при механических деформациях;
- повышенный комплекс прочностных свойств (прочность при растяжении, высокая твердость, абразивная стойкость);
- высокая адгезия к различным поверхностям.

Композиция литьевого полиуретана обладает высокой текучестью, что позволяет изготавливать изделия сложной формы. К тому же степень усадки материала после отверждения в форме составляет всего $0,1 \div 0,3\%$, что позволяет изготовить изделие высокой точности.

Благодаря высоким физикомеханическим свойствам (прочность при растяжении, твердость и др.) литьевые полиуретаны имеют широкую область применения в качестве различных деталей и конструкционных изделий. Это такие отрасли промышленности, как машиностроение, авиационная, строительная, нефтегазодобывающая и многие другие.

В таблице 1.1 приведены некоторые марки литевых полиуретанов российских производителей. Все указанные марки (таблица 1.1) обладают высокими диэлектрическими свойствами. Также характеризуются высокой стойкостью к маслам, растворителям, микроорганизмам и плесени, не подвергаются озоновому старению.

Таблица 1.1 – Основные характеристики полиуретанов разных марок

Наименование показателя	Марка полиуретана			
	СКУ-ПФЛ	СКУ 7Л	ЛУР-СТ	НИЦ ПУ-5
Условная прочность при растяжении, кгс/см ²	450÷500	350÷450	400÷450	320÷450
Относительное удлинение при разрыве, %	350÷400	550÷650	650÷750	450÷580
Твердость по Шору А, усл.ед.	90÷95	76÷86	70÷80	88÷93
Сопротивление раздиру, кН/м	140÷160	100÷140	100÷130	75÷100

1.2 Пенополиуретаны, основные виды и свойства

В настоящее время 87% объема реализации полиуретанов приходится на рынок пенополиуретанов.

Пенополиуретан представляет собой вспененный материал, который состоит на 85-90 % объема из пузырьков воздуха.

Пенополиуретаны можно условно разделить на группы [16]:

- а) по твердости или значению модуля упругости – жесткие, полужесткие и эластичные;
- б) по способу получения – блочные и формованные;
- в) по степени замкнутости ячеек – открыто- и закрытоячеистые.

Эластичные пенополиуретаны применяются в основном в автомобилестроении, в мебельной промышленности, для изготовления обуви [17, 18].

Наибольшее применение в качестве строительных материалов получили жесткие и полужесткие пенополиуретаны [19-23] благодаря небольшой плотности (от 32 до 300 кг/м³), при этом имеющие низкую теплопроводность, небольшую паропроницаемость, высокую адгезию к большинству матриц (металл, штукатурка, древесина и т.д.). Благодаря небольшой плотности, гидролитической стойкости и низкому коэффициенту теплопроводности (от 0,019 Вт/мК) пенополиуретан используют в качестве теплоизоляционных материалов (холодильных камер, зданий, трубопроводов и др.) [24-28].

Известно, что утечка тепла из зданий происходит через крыши и стены. Благодаря высокой адгезии пенополиуретаны применяют для изоляции с помощью технологии напыления [29]. При этом напыление осуществляют непосредственно на месте применения, а слой пены схватывается мгновенно [30]. При этом создается бесшовное покрытие, а также отсутствуют крепежные материалы. Срок гарантии таких покрытий составляет 20-25 лет. Этот метод используется в странах Западной Европы, Саудовской Аравии, Кувейте, США, Канаде, Китае [31]. В связи с недостаточной светостойкостью покрытия из пенополиуретана его предохраняют от воздействия ультрафиолета с помощью лакокрасочного покрытия, пленки, металла, цементного раствора и т.д. [32-34].

Пенополиуретан также используется для изоляции трубопроводов. При этом может использоваться несколько методов. Одним из методов является изготовление теплоизоляционной скорлупы из жесткого пенополиуретана, которая представляет собой полуцилиндры, выполненные по размерам трубы, закрепляющиеся с помощью хомутов или других приспособлений.

Для изоляции трубопроводов пенополиуретан можно также ввести в пространство между трубой и обкладкой, что соединит оба слоя и обеспечит хорошую теплоизоляцию [35].

Одним из методов изоляции труб также является применение полужесткого ППУ, изготовленного в виде мата, крепящегося на трубу с

помощью ремней, хомутов и т.д. Данный метод проще в отличие от скорлуп ППУ, которые необходимо изготавливать под определенный диаметр труб.

Технология производства полиуретана предусматривает смешение жидких компонентов – А (полиол) и Б (диизоцианат). В ходе синтеза происходит вспенивание и увеличение в объеме, с дальнейшим отверждением.

1.3 Химия полиуретанов

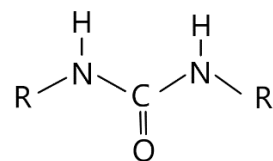
Основной химической реакцией получения полиуретанов является взаимодействие между соединениями, содержащими активный атом водорода и изоцианатные группы.

Соединения, содержащие изоцианатные группы ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$), называют изоцианатами.

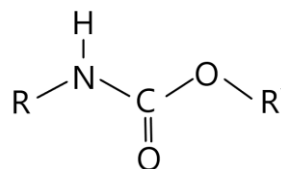
Далее представлены вещества, имеющие активные атомы водорода, способные к взаимодействию с изоцианатом [34-36].

Первичные амины	$\text{R}-\text{NH}_2$
Вторичные амины	R_2NH
Первичные спирты и вода	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$ и $\text{H}-\text{O}-\text{H}$
Вторичные спирты	$\text{R}_2\text{CH}-\text{OH}$
Третичные спирты	$\text{R}_3\text{C}-\text{OH}$
Карбоновые кислоты	$\text{R}-\text{COOH}$

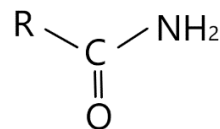
Производные мочевины



Уретаны

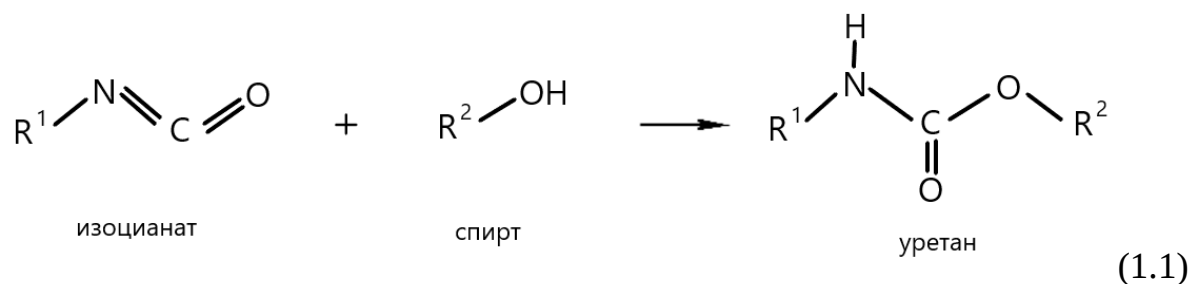


Амиды

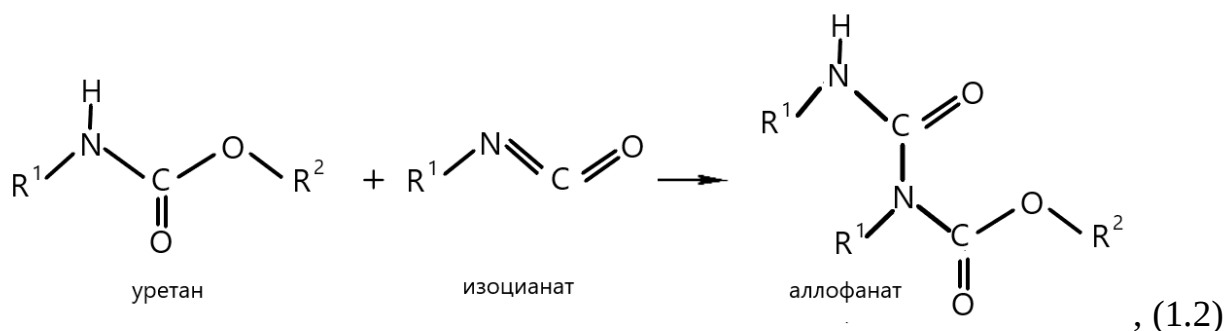


Группы R и R' в основном представлены алкилами и арильными группами.

Реакция взаимодействия между изоцианатом и спиртами – это частный случай поликонденсации, называемой полиприсоединением или гелеобразованием, имеет общий вид (1.1). В результате взаимодействия образуются уретановые группы, обуславливающие образование полимера.

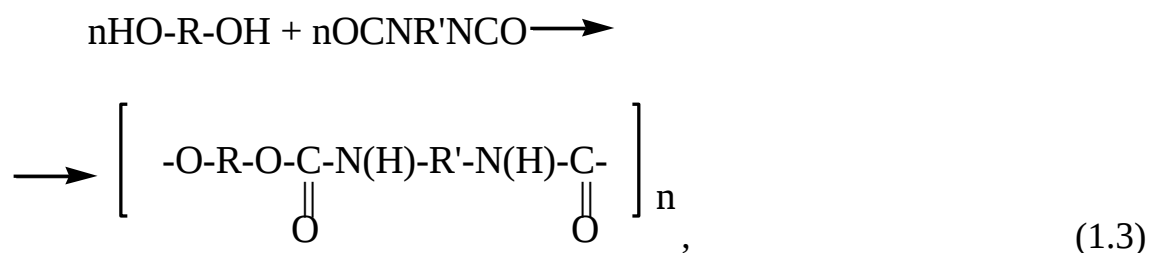


В данном случае реакция (1.1) проходит при нормальных условиях (температура 23 ± 5 °C). При повышенной температуре образовавшиеся уретановые группы могут вступать в реакцию с изоцианатными группами, что приведет к образованию аллофанатов (1.2):

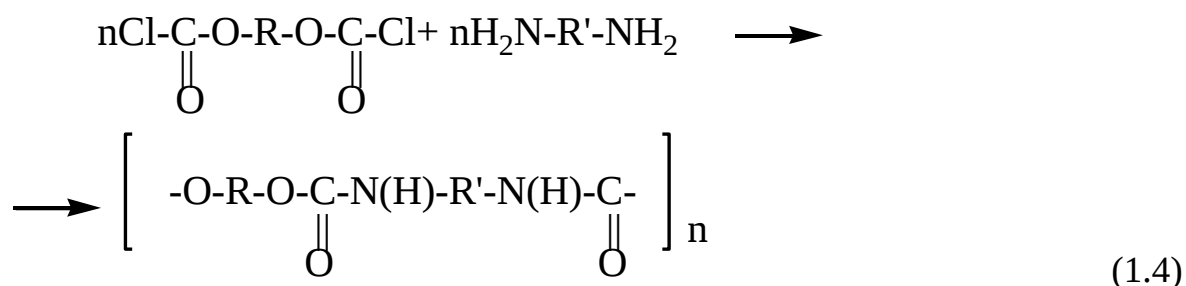


Синтез линейных полиуретанов протекает по следующей схеме [39]:

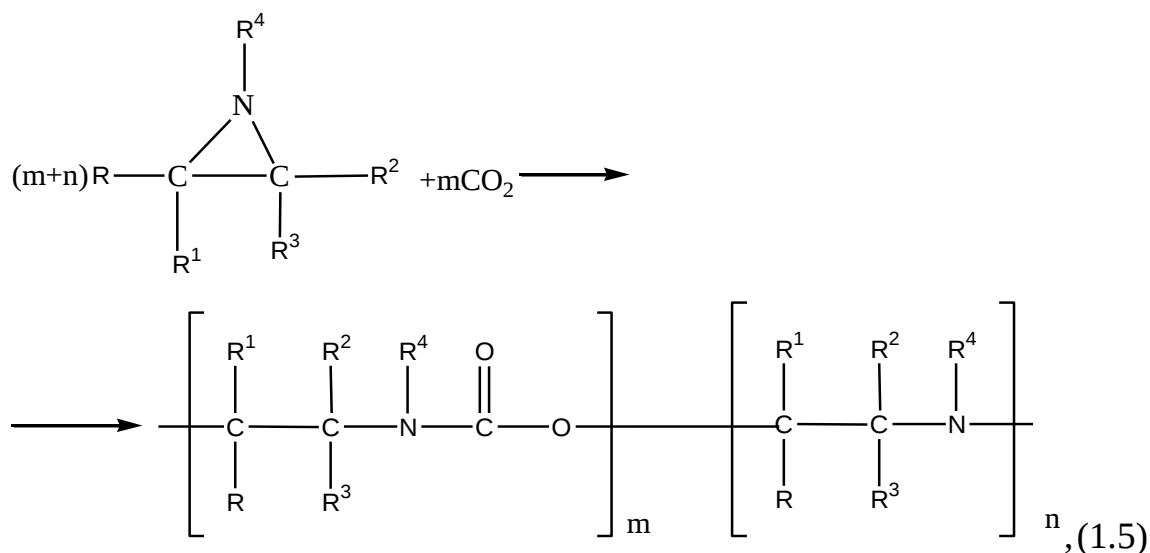
1. На основе полиола и диизоцианата:



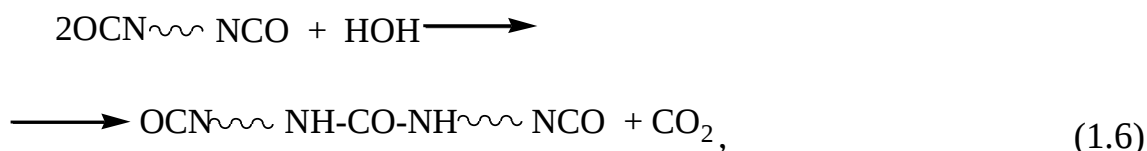
2. На основе бисхлорформиата с диамином:



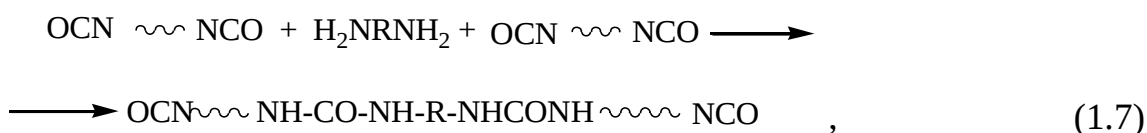
С точки зрения практики интерес представляют методы синтеза полиуретанов без использования изоцианатов, в качестве примера можно привести сополимеризацию азирдина с диоксидом углерода:



Основным недостатком безизоцианатного метода получения полиуретанов является его относительно высокая себестоимость. Вследствие этого наиболее востребованным является синтез полиуретана путем взаимодействия полиольного компонента и диизоцианата (1.6).



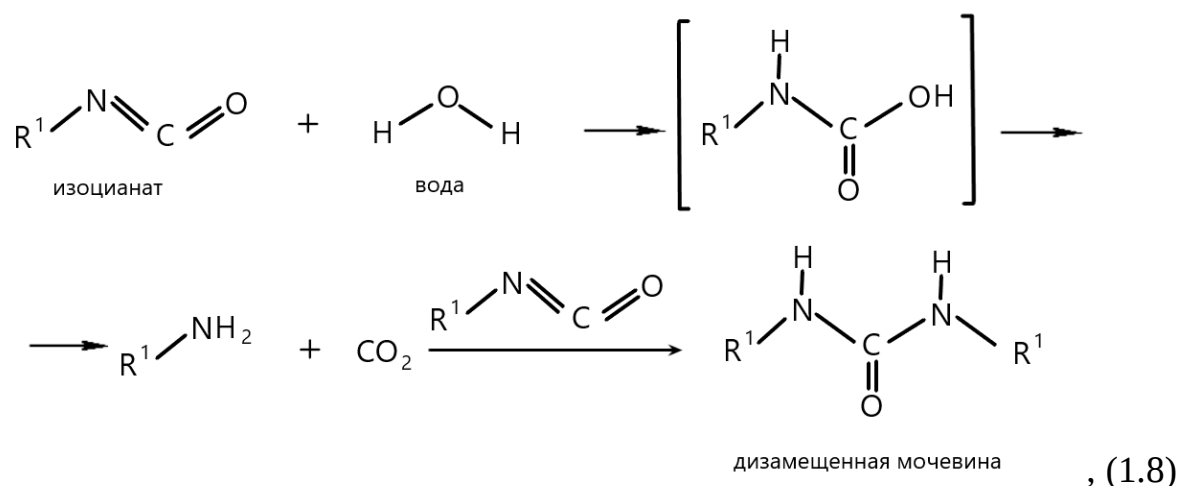
При взаимодействии полиуретанов с диаминами также происходит удлинение полимерной цепи с образованием мочевиновых групп [38]:



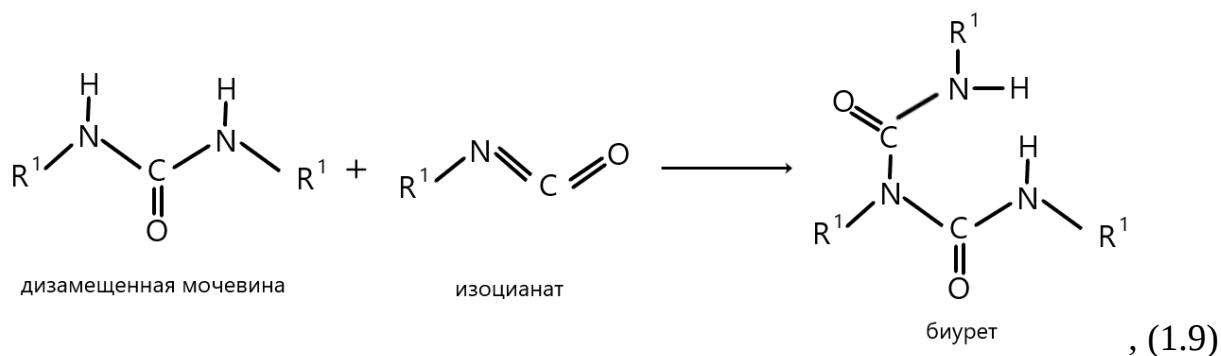
Для получения пенополиуретана необходимо образование пузырьков, которое происходит в процессе гелеобразования. Это можно достичь при использовании следующих веществ:

1. Физический газообразователь – растворитель, испаряющийся под воздействием температуры.

2. Химический газообразователь – при взаимодействии с изоцианатными группами выделяется газообразное соединение. Обычно в качестве такого агента выступает вода. При этом, при взаимодействии молекул воды с изоцианатной группой образуется мочевиная. Карбаминовая кислота является промежуточным продуктом, а также нестабильным, который разлагается на первичный амин и углекислый газ при воздействии температуры [41].



При взаимодействии дизамещенной мочевины и изоцианата образуется биурет:



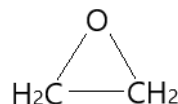
1.4 Исходные компоненты для получения полиуретанов

1.4.1 Полиэфиры

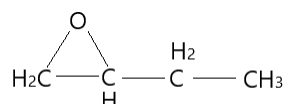
В настоящее время самым востребованным сырьем получения полиуретанов являются простые полиэфиры, которые содержат активные атомы водорода [42, 43]. Они имеют фрагменты эфирных групп (C–O–C) [44].

При синтезе полиэфиров используются следующие оксиды олефинов:

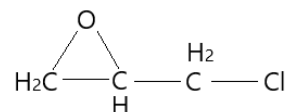
Этиленоксид



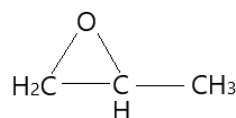
1,2-Бутенксид



Эпихлоргидрин



Пропиленоксид



Известно довольно большое количество промышленно выпускаемых марок простых полиэфиров. Приведем некоторые из них.

Лапромол 294 (ТУ 2226-010-10488057-94) – продукт взаимодействия окиси пропилена с водным раствором этилендиамина. Используется для получения жестких полиуретановых материалов в качестве основных полиольных компонентов и катализаторов.

Лапрол 3603 (ТУ 2226-015-10488057-94) – продукт алкоголятной полимеризации окиси пропилена и окиси этилена с глицерином. Используется для получения эластичных блочных пенополиуретанов.

Лапрол 373 (ТУ 2226-017-10488057-94) – продукт щелочной полимеризации окиси пропилена с глицерином с последующей фосфатно-сорбентной очисткой. Используется в качестве полиольного сырья для получения различных типов пенополиуретанов.

Лапрол 5003 (ТУ 2226-023-10488057-95) – продукт алкоголятной полимеризации окиси пропилена с глицерином с последующей блок - полимеризацией с окисью этилена. Используется для получения эластичных пенополиуретанов.

Лапрол 6003 (ТУ 2226-020-10488057-94) – получают алкоголятной полимеризацией окиси пропилена с глицерином с последующей блок-сополимеризацией с окисью этилена. Применяется для получения микроячеистых ударопоглощающих пенополиуретанов.

В таблице 1.2 представлены основные технические характеристик некоторых марок простых полиэфиров.

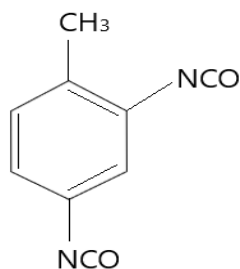
Таблица 1.2 – Характеристики простых полиэфиров

Показатель	Лапрол 373	Лапрол 5003	Лапрол 6003	Лапрол 3603
Гидроксильное число, мг КОН/г, в пределах	430–480	32–36	25–29	45–50
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,2	0,1	0,1	0,1
рН, в пределах	5,5–7,5	5,5–7,5	5,5–7,5	5,5–7,5
Вязкость динамическая при 50 °С, мПа•с, в пределах	400–500	700–950	1000–1300	500–650

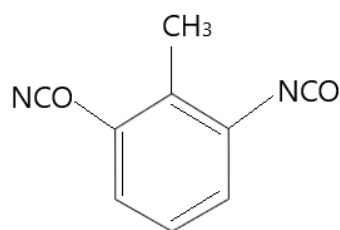
1.4.2 Изоцианаты

Одним из основных компонентов получения полиуретанов являются изоцианаты, имеющие формулу $R-N=C=O$. Наиболее распространенными в производстве полиуретанов являются 4,4'-метандифенилдиизоцианат (МДИ) и толуилنديизоцианат (ТДИ) [43]. Изоцианаты имеют высокий класс опасности, могут вызывать раздражение кожи, слизистых оболочек, дыхательных путей. Используются при производстве клеев, лаков, полимерных покрытий, пенополиуретанов и т.д.

Толуилنديизоцианат (ТДИ) чаще всего используется в виде структурных изомеров, среди которых наиболее распространенными являются 2,4 и 2,6 изомеры:



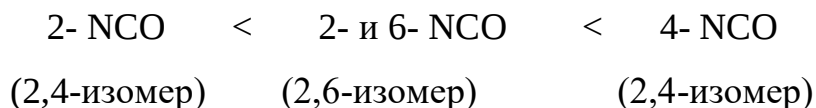
2,4-толуилنديизоцианат



2,6-толуилنديизоцианат , (1.10)

Наиболее распространенные ТДИ с коммерческими наименованиями: ТДИ 80/20 – смесь 80 % 2,4-изомера и 20% 2,6-изомера; ТДИ 65/35 – смесь 65% 2,4-изомера и 35% 2,6 изомера [45].

Реакционная способность изоцианатных групп возрастает в следующем порядке:

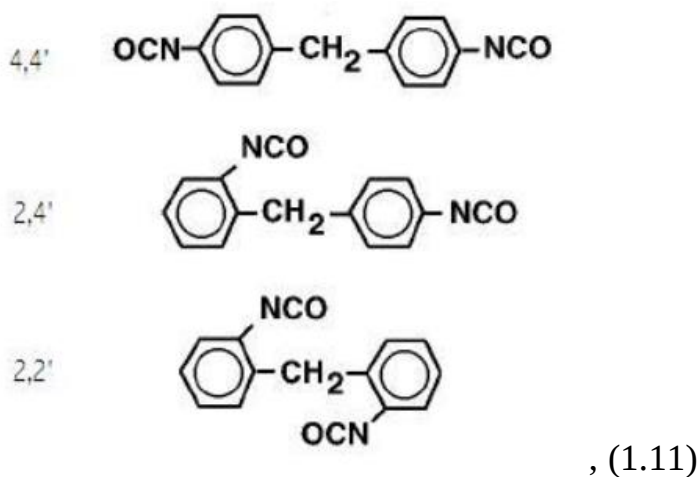


Таким образом, группа 4-NCO имеет наибольшую активность [42].

ТДИ-80/20 получил более широкое распространение, поскольку себестоимость его ниже, чем ТДИ-65/35. Применяется он, в основном, в производстве эластичных полиуретанов, в том числе пен [43, 45].

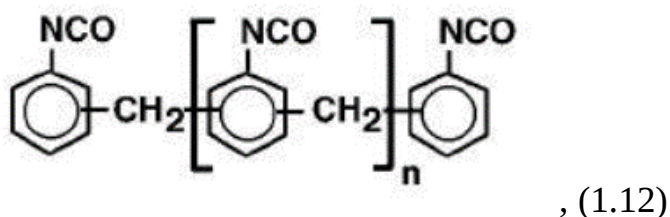
Очень широкое применение в производстве полиуретанов получил метандифенилдиизоцианат (МДИ).

В промышленности МДИ производится в виде нескольких изомеров:



4,4'-изомеры являются наиболее распространенной формой.

Также широко используется в производстве полиуретанов полиизоцианат (ПИЦ), содержащий МДИ – 55%, 25% триизоцианатов и 20 % полиизоцианатов:



ПИЦ используется очень часто, поскольку он имеет наименьшую себестоимость. На его основе производят большинство жестких и полужестких пенополиуретанов [43].

1.5 Горение полиуретанов

Полиуретаны широко применяются в качестве конструкционных материалов, в строительстве, теплоизоляции, в связи с чем, как и к любым строительным материалам, к ним предъявляются повышенные требования по огнестойкости [46, 47]. При воздействии повышенных температур полимер разлагается, при этом выделяются токсичные вещества, содержащие диоксид и монооксид углерода, пары изоцианатов, метан, этан, бутан, цианистый водород и др.

В исследовании процесса пиролиза ППУ [50] выявлено, что при определенной температуре меняется состав летучих компонентов, содержащих диоксид углерода, цианистого водорода и оксида углерода (таблица 1.3). К выделению большего количества токсичных соединений приводит присутствие антипиренов.

При сравнении различных материалов по критической температуре, при которой возникает смерть подопытных животных, выявлено, что пенополиуретаны находятся на более высоком уровне по сравнению с другими композитами, и соответственно менее опасны [51].

Таблица 1.3 – Содержание токсичных веществ в продуктах пиролиза ППУ

Вид ППУ	Температура, °С	Содержание газов, %		
		Диоксид углерода	Цианистый водород	Оксид углерода
Горючий	500	9,8	0,50	1,04
	800	10,2	0,26	1,44
Огнезащищенный	500	9,7	0,65	1,60
	800	10,4	0,45	2,80

Горение полиуретанов представляет собой сложный процесс, включающий реакции, которые протекают в конденсированной и газовой фазах [52-55].

Для создания полиуретанов пониженной степени горючести существуют различные технологии:

- полиуретаны повышенной термостабильности;
- применение компонентов, способствующих снижению содержания летучих веществ;
- применение ингибиторов реакций, вызывающих распространение процесса горения полиуретанов [56, 57].

Ранее одним из широко распространенным антипиреном являлись хлорорганические соединения. Это оправдано относительно низкой стоимостью и эффективностью использования [58-60]. Более эффективными антипиренирующими свойствами обладают бромсодержащие вещества [58, 59].

В настоящее время в качестве антипиренов применяют галогенорганические вещества, такие как ароматические бромсодержащие соединения [61, 62], аддукты гексахлорциклопентадиена, гексабромбутен-2, хлорэндиковая кислота [63] и др. Для снижения дымообразования при горении ППУ синтезировано соединение на основе бромированного пентаэритрита и полиоксиалкилированной сахарозы [64]. В качестве антипиренов используют также хлорпарафины, полифенилхлорид и т.д. [65].

На процесс горения ингибирующее влияние оказывают также соединения металлов и неметаллов (Mg, Cr, Mn, Ba, Sn, Ca, Sb, Pb, Ti, Si и др.) [66-72].

В последнее время наблюдается рост применения фосфоросодержащих соединений, поскольку они способствуют образованию карбонизированного слоя, который оказывает препятствие распространения пламени [74].

Для получения огнезащитенного ПУ содержание фосфора должно составлять примерно 2,2 % мас. [75]. В качестве фосфорсодержащих веществ используют фосфонаты, фосфаты, фосфиты, аминоэтилфосфонаты [76] и др. Распространено использование трис(трихлорэтил)фосфата и трис (2,3-дибромпропил) фосфата, предложен 2,2-бис(бромметил)-3-оксипропилфосфат [77, 78].

Известен также трихлорэтилфосфат (ТХЭФ) [79]. Он хорошо замедляет горение полимеров, но при этом образуются канцерогенные вещества [80, 81].

Большую нишу занимают азотсодержащие анипирены, которые являются галоген-, фосфорсодержащими соединениями [82, 83].

Комплексные соединения аминов с солями Cu, Ni, Pb, Co, Mn, Zn, Cr также способствуют увеличению термостабильности полимеров [84, 85].

1.6 Базальтовое волокно

Базальтовое волокно по праву занимает четвертое место в мире по применению, наряду с такими волокнами, как углеродное, арамидное и высокомолекулярное полиэтиленовое, в связи с его высокой технологичностью.

Оно имеет повышенные прочностные свойства, широкий диапазон рабочих температур, высокие гидролитическую стойкость, изоляционные свойства и др. [86].

БВ имеет химическую структуру аналогичную стекловолокну, при этом отличается более высокой прочностью, термо- и химической стойкостью. Производится термохимическим процессом из вулканической базальтовой породы, диаметром от 10 до 20 мкм и длиной от 3 до 130 мм.

На поверхности БВ имеются силанольные группы, связанные с водородом, образующие активные адсорбционные центры.

В состав БВ входят такие соединения, как SiO_2 (44÷46 % мас.), Al_2O_3 (11÷12 % мас.), CaO (11÷12 % мас.), MgO (9÷11 % мас.) и другие оксиды (менее 6 % мас.) [87].

В таблице 1.4 приведены физико-механические свойства волокон [88], из которой видно, что БВ имеет наибольшую плотность, его прочность при растяжении близка к органическому высокопрочному арамидному волокну, при этом модуль упругости выше, чем у натуральных и стекловолокон, а также достаточно высокие показатели удлинения при разрыве.

Таблица 1.4 – Физико-механические показатели различных волокон

Вид волокна	Плотность, г/см ³	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Прочность при растяжении, ГПа	Удлинение при разрыве, %
Базальт	2,80	89,0	2,8	3,15
Стекло	2,56	76,0	1,4÷2,5	1,8÷3,2
Углерод	1,40	230÷240	4,0	1,4÷1,8
Лен	1,50	27,6	0,5÷1,5	2,7÷3,2
Арамид	1,44	70÷112	2,9÷3,0	1,8÷3,0
Джут	1,30	26,5	0,3÷0,7	1,5÷1,8

Композиты с БВ, благодаря высоким технологическим и прочностным характеристикам широко применяются в автомобилестроении, авиастроении, судостроении, строительстве и т.д. Их используют в качестве конструкционных материалов, которые имеют более низкую себестоимость по сравнению с арамидными материалами, углепластиком и сталью [87-89].

БВ также используют для армирования бетонов, при этом улучшается их структура, а также комплекс физико-механических показателей [89-91].

Одним из недостатков БВ является его невысокая адгезия по отношению к полимерным матрицам, вследствие чего может возникнуть отслаивание волокна и нарушение прочностных свойств композита. В связи с этим большой практический интерес представляет повышение адгезии БВ путем модификации его поверхности [92, 93].

1.6.1 Модификация базальтового волокна

В последнее десятилетие проведен ряд исследований, направленных на модификацию поверхности БВ с целью улучшения адгезии между волокном и полимером, что способствует повышению прочностных показателей композита [94]. При этом рассмотрены различные методы, включающие: атмосферное и электрохимическое окисление, функционализацию поверхности, обработку силаном, покрытие нано-материалами, плазменную обработку и прочие [95, 96].

Увеличение количества активных функциональных групп на поверхности волокна способствует повышению межфазной адгезии между БВ и полимерной матрицей.

Известен метод модификации БВ при его обработке кислотой, при этом отмечено повышение прочности на разрыв композита. Это связано с

формированием на поверхности БВ ОН-групп, которые участвуют в образовании ковалентной связи между концевыми группами полимеров, а также водородной связи с карбонильной группой [97]. Также, содержащийся в составе БВ оксид железа ($4,0 \div 4,5\%$) реагирует с серной кислотой, образуя сульфаты железа. Последние вступают в реакцию с полиэфирной смолой, также способствуя повышению адгезии в системе волокно-полимер [98].

Другим методом модификации БВ является применение силанольной обработки (этанольный раствор с силанольным связующим), которая способствует снижению гидрофильности волокна и увеличению липофильности без снижения прочностных показателей.

При этом силанол вступает в реакцию с ОН-группой БВ, что приводит к образованию на поверхности волокна ковалентных связей, которые хемосорбируются, что способствует повышению прочностных свойств КМ [99, 100].

Из недостатков обработки волокна силанами можно выделить небольшую производительность, а также недостаточную эффективность.

Обработка плазмой очень активно применяется с целью модификации волокон, особенно в среде таких газов, как кислород и аргон [100].

При использовании плазменной полимеризации плазма переводит поверхность волокна в высокоактивное метастабильное состояние, а функциональный мономер осаждается и прививается на активированный слой БВ. Этот метод предотвращает ухудшение прочности БВ в случае длительного воздействия плазмы; облегчает физическое, химическое и реактивное связывание между БВ и матричным полимером за счет введения функциональных мономеров на поверхность БВ; обеспечивает рост прочности и ударной вязкости композитов.

Так, плазменная полимеризация 3-аминопропилтриэтоксисилана на поверхности БВ повысила межфазную прочность сдвига на 50% по сравнению с необработанным БВ. Это привело к увеличению прочности на

разрыв композита ПА66-БВ на основе плазменно-полимеризованного БВ на 32% по сравнению с композитом на основе необработанного БВ (таблица 1.5). Соответственно, плазменная полимеризация – эффективный метод обработки поверхности для повышения механических свойств композитов [101].

Таблица 1.5 – Физико-механические свойства композитов БВ/ПА66 [100]

Физико-механические свойства		ПА 66	БВ-ПА66 без обработ ки	Силанольная обработка				
				Погру жение в ра створ	Врем плазменной полимеризации, мин.			
					3	5	7	9
Свойст- ва меж- фазной адгезии	Вытягиваю- щая нагрузка, F (Н)	–	6,21	7,43	7,63	8,69	9,34	9,17
	Прочность сдвига, τ , МПа	–	25,88	30,96	31,8	36,2	38,92	38,21
Свойств а при растя- жении	σ_p (МПа)	65,38	85,33	98,25	102	108,5	113,1	109,6
	E_p (МПа)	2,25	2,86	3,21	3,34	3,39	3,41	3,41
	ϵ_p (%)	5,56	5,21	4,62	4,86	4,64	4,55	4,46

Еще один способ модификации БВ в композитах – обработка БВ с помощью наноматериалов. Было продемонстрировано, что покрытие из полидофамина на БВ и затем прививка amino-функционализированного оксида графена на поверхность БВ с полидофамином (в качестве моста) улучшает механические свойства в целом и износостойкость композитов.

В исследовании [102] непрерывный и плотный слой оксида графена (ОГ) был привит на поверхность БВ с использованием биомиметического полидофамина для улучшения механических и трибологических свойств ПА6. Ударная прочность и прочность на изгиб композитов ПА6, наполненных прививочным БВ-ОГ (ОГ – полидофамин – БВ/ПА6), показали, что введение ОГ привело к большому улучшению характеристик межфазного связывания между БВ и матрицей ПА6. Испытания на трение и износ

показали, что скорость износа композита ОГ – полидофамин – БВ/ ПА6 снизилась на 51% по сравнению с композитами БВ/ПА6. Также КМ показал лучшую износостойкость и несущую способность при различных приложенных нагрузках и скоростях скольжения, что объясняется улучшенным межфазным соединением между ОГ – полидофамин – БВ и матрицей ПА6. Результаты демонстрируют перспективы улучшения межфазной совместимости между армирующим волокном и полимерной матрицей для эффективного улучшения комплексных характеристик базальтовых КМ [102].

1.6.2 Свойства полимерных композиционных материалов с базальтовым волокном

Поскольку БВ является перспективным материалом, как с точки зрения цены, так и с точки зрения прочности, достаточное число исследований посвящено свойствам КМ на основе базальтовых волокнистых материалов [103]. Рассмотрим различные варианты КМ с БВ.

Композиты БВ-эпоксидная смола

Эпоксидная смола в настоящее время является наиболее распространенным матричным материалом, используемым в сочетании с БВ [104]. Было продемонстрировано, что пропитка волокон оказывает существенное влияние на механическое и химическое связывание БВ с полимерной матрицей. Значения прочности на изгиб, модуля упругости при изгибе и прочности на межслойный сдвиг зависят не только от системы материалов, но также от используемого метода производства, который включает введение смолы под вакуумом, ламинирование вручную и формование с переносом смолы.

В работе [105] композиты БВ ткань – эпоксидная смола были изготовлены с использованием вакуумной инфузии смолы. В других исследованиях использовалось ручное ламинирование с применением пропиточного ролика с последующим использованием прессы для горячей формы [106] и другие методы пропитки. Указанные значения прочности на изгиб варьировались от ~229 МПа [105] до 505 МПа [106]. Модуль упругости при изгибе изменялся в пределах от ~ 4,8 ГПа [105] до 23 ГПа [106] для вакуумной инфузии смолы и ручного ламинирования, соответственно. Регистрируемыми видами разрушения композита БВ/эпоксидная смола при изгибающих воздействиях были выдергивание волокна на внешней стороне изгиба, расслоение волокна и матрицы, коробление волокна, полосы перегиба на стороне сжатия и обрыв волокна на стороне растяжения [107].

Прочность на межслойный сдвиг в базальто-эпоксидном КМ охарактеризована в работе [107]. Прочность на межслойный сдвиг двунаправленного тканого базальт/эпоксидного композита составила 60 МПа. Слоистые материалы были изготовлены с использованием инфузии при давлении 1,0 МПа в пресс-форме с фиксированной полостью и отверждены под давлением в вакууме в течение 2 часов при 50 °С и 2 часа при 80 °С [107].

В исследовании [108] использовалась чистая эпоксидная смола вместе с пятью различными составами наполнителей из БВ от 1,0 до 5,0 % мас. с шагом 1,0 % мас. Морфологические исследования показали, что при однородном диспергировании БВ в термореактивной матрице из эпоксидного полимера, обеспечивается рост механических и термических свойств. Отмечено постепенное улучшение прочности на растяжение при различных вариантах армирования. Прочность при растяжении чистой эпоксидной смолы составляет 42 МПа, это значение увеличивается до 162, 223 и 318 МПа при введении 1, 2 и 3 % мас. БВ соответственно.

При дальнейшем увеличении содержания БВ до 4 и 5 % мас. в эпоксидной матрице предел прочности снижается до 258 и 138 МПа соответственно. Оптимальное усиление механических свойств наблюдается при 3 % мас. БВ. Более высокое содержание наполнителя в эпоксидной матрице приводит к неравномерной дисперсии, которая обуславливает агломерацию наполнителей. Это снижает прочность межфазного сцепления, тем самым уменьшая предел прочности композитов на разрыв. Чрезмерное добавление наполнителя приводит к образованию агломерированных пучков, которые, в свою очередь, снижают термомеханические свойства [108].

В работе [109] изучали механические свойства КМ с БВ и эпоксидной смолы при четырех различных объемных долях волокна ($0,6 \div 1,5$ % об.). За счет использования БВ значительно улучшаются прочность на разрыв, модуль упругости и предельная деформация КМ с применением эпоксидной смолы. Результаты показывают, что, если угол ориентации волокон постоянен, то прочность на разрыв, модуль упругости и предельная деформация данного КМ возрастает с увеличением объемной доли волокна. Так, при угле ориентации БВ в эпоксидной матрице 0° и с повышением массового содержания БВ – 0,6; 0,9; 1,2; 1,5% предел прочности при растяжении возрастает – 18,54; 23,56; 30,37; 33,26 МПа, соответственно (таблица 1.6). Определенная степень кластеризации волокон появляется в эпоксидной смоле, когда объемная доля БВ составляет более 1,2%.

Таблица 1.6 – Механические свойства композиционных материалов БВ-эпоксидная смола [108]

№ образца	Угол ориентации БВ, θ , ($^\circ$)	Содержание БВ (% мас.)	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль Юнга, МПа
1	2	3	4	5
0	0	0,0	16,13	8576,0
1-1	0	0,6	18,54	13638,0
1-2	15	0,6	17,35	11530,0
1-3	30	0,6	16,12	10918,0

Окончание таблицы 1.6

1	2	3	4	5
2-1	0	0,9	23,56	14741,0
2-2	15	0,9	21,78	11868,0
2-3	30	0,9	19,62	11257,0
3-1	0	1,2	30,37	16568,0
3-2	15	1,2	29,05	13330,0
3-3	30	1,2	25,13	11360,0
4-1	0	1,5	33,26	19226,0
4-2	15	1,5	32,01	15302,0
4-3	30	1,5	28,60	11675,0

В работе Zhang et al. [110] представлены механические свойства армированного БВ полимера при растяжении с различными скоростями деформации и температурами. Эти композиты были изготовлены с использованием вакуумной инфузии смолы.

Испытания на динамическое растяжение образцов КМ проводились при скоростях деформации от 19 до 133 с⁻¹ с использованием гидравлической высокоскоростной испытательной системы. Дополнительно было изучено влияние температуры от минус 25 до плюс 100 °С при скорости деформации 19 с⁻¹. Результаты показали, что предел прочности на разрыв, ударная вязкость и максимальная деформация увеличились на 45,5%, 17,3% и 12,9%, соответственно, при повышении скорости деформации с 19 до 133 с⁻¹. Кроме того, предел прочности при растяжении не зависел от изменения температуры до 50 °С, но снижался при 100 °С, что может быть вызвано размягчением эпоксидной матрицы и ослаблением границ раздела между волокнами и матрицей при превышении температуры стеклования.

Sim V. и Jung W. [111] исследовали сопротивление продольному изгибу панели, изготовленной из полимера, армированного БВ, в зависимости от температуры. С помощью численного анализа были изучены характеристики системы заполнения сэндвич-панелей из армированного БВ полимера при диагональном сжатии. Результаты анализа показывают, что общая

производительность панели БВ-эпоксидная смола была на 15% выше, чем у системы панели стекловолокно-эпоксидная матрица.

БВ – полиацетали

Армированные БВ полиацетальные композиты получают пултрузией расплава с БВ. Композиты БВ и полиацетала демонстрируют увеличение предела прочности на разрыв, износостойкости и ударной вязкости. Модификация поверхности БВ силанами несколько улучшает механические свойства. Динамический механический анализ полученного композита свидетельствует, что температура стеклования композита не меняется, что говорит о слабом физическом или химическом взаимодействии между базальтом и сополимером полиацетала. Наблюдается заметное снижение коэффициента трения и объема изнашивания полученных композитов по сравнению с чистым полиацетальным сополимером из-за присутствия БВ [112].

Механические свойства композитов после армирования сополимера полиацетала короткими и длинными БВ представлены в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Механические свойства композитов полиацеталь - короткие и длинные БВ [112]

Свойства	Полиацеталь	Полиацеталь + 30% БВ короткие волокна	Полиацеталь + 30% БВ длинные волокна
Предел прочности при разрыве, МПа	59,84 ± 2,62	105,53	162,35 ± 5,21
Прочность при изгибе, МПа	72,65 ± 3,16	–	185,61 ± 7,28
Модуль при изгибе, МПа	2550 ± 120	–	6840 ± 268
Ударная вязкость, КДж/м ²	5,21	5,18	12,21 ± 0,24

БВ – полиэтилен

Волокно вводилось в полиэтиленовую (ПЭ) матрицу с целью повышения износостойкости труб, используемых в строительной отрасли. Измельченное БВ без обработки было смешано с ПЭ низкой плотности (НП) для получения композита ПЭНП с БВ. Полученные композиты имели повышенную твердость, более высокую износостойкость [113]. Однако композиты ПЭНП-БВ характеризовались более низкими значениями прочности на растяжение, деформацией и трещиностойкостью из-за недостаточной межфазной адгезии матрицы с волокном [113].

Для лучшей адгезии компонентов в КМ используется силанольная обработка. При обработке БВ винилтриэтоксисиланом формируются водородные связи силанов с поверхностью БВ. Это обеспечивает лучшую адгезию полимер-наполнитель.

У композитов ПЭ-БВ, содержащих 4% обработанного БВ, прочность на разрыв и модуль упругости возрастают примерно на 9%, а прочность на изгиб повышается практически на 14%.

В работе [114] введение силанольнообработанного БВ в количестве 40 % мас. в матрицу из ПЭНП и ПЭ высокой плотности (ПЭВП) обеспечивает рост предела прочности на разрыв и ударной вязкости полученных ПК, что связано с лучшей адгезией полимера с БВ. Механические свойства полученных образцов приведены в таблице 1.8.

Таблица 1.8 – Прочность на изгиб и ударная вязкость композитов на основе ПЭНП и ПЭВП, наполненных БВ [111]

Показатели	Содержание БВ, % мас.			
	0	10	30	40
Предел прочности при изгибе, МПа	15	17	24	28
Ударная вязкость, Дж/м ²	2	3	8	13

Разработка модифицирующих добавок для лучшей адгезии между ПЭ и БВ привела к новому семейству КМ на основе ПЭ-БВ, которые имеют потенциал применения в областях, требующих сочетания высоких механических свойств и износостойкости, особенно в агрессивных химических средах, где традиционные металлы подвергаются коррозии.

БВ – полиэфиры

В ряде работ исследовались композиты БВ - полибутилентерефталат (ПБТ), создаваемые для повышения общих механических характеристик композита. Было установлено, что модуль упругости при растяжении и модуль изгиба возрастает с введением в состав БВ [115]. При проведении силанольной обработки БВ механические свойства композита увеличиваются из-за улучшения межфазной адгезии волокна с ПБТ (таблица 1.9).

Свойства КМ на основе БВ с ПП и ПА66 рассмотрены выше, при обобщении вариантов модификации БВ.

Таблица 1.9 – Механические свойства композитов ПБТ – БВ (необработанное и обработанное силаном) [109]

Показатели	ПБТ – 20% БВ	ПБТ – 20% БВ, обработанного силаном
Предел прочности при растяжении, МПа	47,6 ± 0,89	62,0 ± 0,92
Относительное удлинение, %	3,1 ± 0,23	4,3 ± 0,4
Модуль упругости при растяжении, ГПа	3,6 ± 0,1	3,6 ± 0,2
Предел прочности при изгибе, МПа	95,3 ± 1,29	106,4 ± 2,30
Модуль упругости при изгибе, ГПа	4,4 ± 0,02	4,5 ± 0,21
Ударная вязкость по Шарпи без надреза, кДж/м ²	20,0 ± 0,31	20,5 ± 0,31

БВ-акрилонитрил-бутадиен-стирол (АБС)

Акрилонитрил-бутадиен-стирольная композиция, армированная измельченным БВ, была разработана для изготовления плавленых волокон

(3D-печать) для использования в строительстве [115]. В исследовании подробно описывается процесс производства материала, экспериментальные результаты механических испытаний и предварительные характеристики защиты от рентгеновских лучей. Добавление рубленых 3-миллиметровых БВ к стандартному материалу АБС увеличило прочность и жесткость композитного материала. При добавлении 25 % мас. базальтового волокна к АБС прочность на разрыв улучшилась почти на 40% с 36,55 МПа до 50,58 МПа, в то время как модуль упругости возрос на 120% с 2,15 ГПа до 4,79 ГПа. Прочность на изгиб увеличилась на 20% с 56,94 МПа до 68,51 МПа, а модуль упругости при изгибе повысился на 70% с 1,81 ГПа до 3,05 ГПа.

Несмотря на то, что результаты сжатия не показали значительного улучшения прочности, добавление волокон не привело к ее снижению. Важным свойством БВ в данном случае является их способность к защите от излучения. В предварительном тестировании цифровой рентгенографией установлено, что 77% рентгеновских лучей были экранированы с добавлением 25% БВ (по сравнению с чистым АБС). В приложениях для 3D-печати введение в АБС до 25% волокна является оптимальным, обеспечивающим надежную печать.

Таким образом, развитие использования БВ в КМ связано с экологичностью, безопасностью, высокими показателями физико-механических свойств и термостойкости, что обуславливает применение базальтовых КМ в строительстве, энергетике, автомобильной, авиационной промышленности, благодаря хорошим механическим, химическим и термическим характеристикам. Систематизированы свойства БВ, эффекты его применения в цементных композитах, как наиболее распространённого направления их использования. Отмечено, что механические свойства композитов, наполненных БВ, существенно возрастают [116].

Отмечена проблема инертности поверхности БВ, что затрудняет получение устойчивых к воздействию различных нагрузок КМ и требует

выбора вариантов модификации поверхности. Показаны возможности химической активации БВ, способствующей формированию функциональных групп на его поверхности, необходимых для повышения прочности связи волокно-полимер. Приведены преимущества и эффекты использования плазменной модификации с применением инертных и активных газов, возможности полимерно-плазменной активации поверхности и нанокomпонентов для активации поверхности БВ.

Систематизация публикаций по созданию базальтовых КМ демонстрирует преимущественное использование эпоксидной смолы как полимерной матрицы. Выявлено, что механические свойства композитов термопласты-БВ существенно зависят от прочности и устойчивости межфазного взаимодействия матрица-волокно. При этом необходимость переработки КМ в экономике замкнутого цикла повышает привлекательность применения композитов на основе полипропилена (ПП), ПЭ, полиамида ПА 6/66, полиэфиров и полиацетала. Отмечено, что обработка силанами, кислотами, компатибилизаторами, плазмой и так далее улучшает межфазную адгезию компонентов КМ, в том числе не имеющих изначально функциональных групп, что позволяет получать базальтовые КМ с улучшенными свойствами.

В то же время, практически отсутствуют сведения об использовании БВ в качестве армирующего наполнителя в полиуретановой матрице. При этом полиуретаны обладают широким спектром свойств, среди которых уникальное сочетание прочности, твердости и эластичности, стойкость к истиранию, растворителям и тому подобное. При этом КМ на основе ПУ выгодно отличаются от широко применяемых эпоксидных полимеров стойкостью к знакопеременным и ударным нагрузкам. В этой связи целесообразно исследовать возможность получения КМ на основе полиуретанов, армированных базальтовым волокном в различной форме: ткани, волокна, фибры и тому подобное.

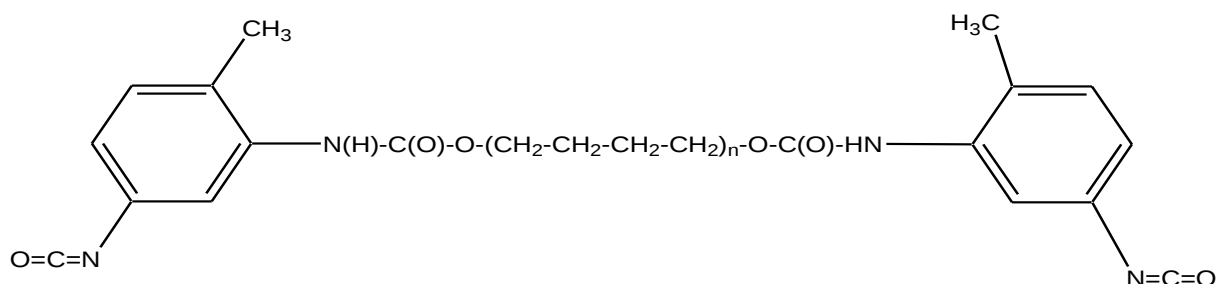
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной главе приведен выбор объектов исследования, описание их главных характеристик и применяемых методов исследования.

2.1 Используемые материалы

Для синтеза литьевого полиуретана использовались следующие компоненты:

Форполимер – продукт взаимодействия полиокси-тетраметиленгликоля с 2,4-толуилендиизоцианатом (ТДИ) СКУ-ПФЛ-100 (ТУ 38.103-137-78).



Основные технические характеристики СКУ-ПФЛ-100 представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Основные технические характеристики СКУ-ПФЛ-100 в соответствии с ТУ 38.103-137-78

Наименование показателя	Нормируемые показатели
Внешний вид при 25 °С	Твердая белая масса, при температуре выше +30 °С – прозрачная жидкость
Содержание NCO-групп, мас. %	$6,0 \pm 0,3$
Вязкость при 30 °С, Па*с	$6,5 \pm 2,0$

Отверждающим агентом являлся 4,4'-метилен-бис-(о-хлоранилин) (МОКА), диамет Х, ТУ 6-14-9-80. Основные технические характеристики МОКА представлены в таблице 2.2.

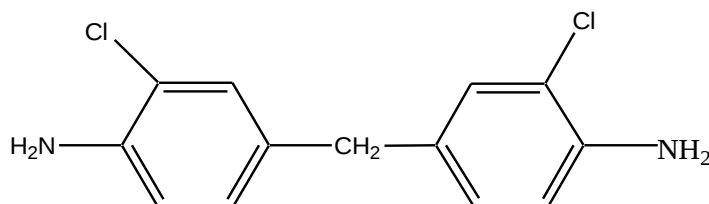


Таблица 2.2 – Основные технические характеристики МОКА, в соответствии с ТУ 6-14-9-80

Наименование показателя	Нормируемые показатели
Внешний вид	Гранулы желто-серого цвета
Запах	специфический
Эквивалентный вес, г/моль	133,5
Плотность, кг/м ³	1440,0
Температура вспышки, °С	113,0
Растворимость в воде при 20 °С	не растворяется

С целью увеличения технологичности процесса введения БВ, снижения вязкости композиции использовали диоктилсебагинат (ДОС) ГОСТ 8728-88 (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Основные технические характеристики диоктилсебагината (ДОС) в соответствии с ГОСТ 8728-88

Наименование показателя	Нормируемые показатели
1	2
Внешний вид	Прозрачная жидкость без механических примесей
Цветность по платинокобальтовой шкале, ед.Хазена, не более	50

Окончание таблицы 2.3

1	2
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,913÷0,919
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,12
Число омыления, мг КОН/г	261÷270
Температура вспышки, °С, не ниже	215
Массовая доля летучих веществ, % не более	0,10

Для получения полужесткого пенополиуретана использовали следующие компоненты:

- Компонент А – полиэфирный компонент SPECFLEX NF 675 производства «Дау Изолан», г. Владимир, Россия (таблица 2.4). Компонент А представляет собой смесь полиэфиров, катализаторов, стабилизаторов пенообразования и воды.

Таблица 2.4 – Основные технические характеристики полиэфирного компонента А SPECFLEX NF 675, производства «Дау Изолан», г. Владимир, Россия (ТУ 2226-235-97445105-10)

Наименование показателя	Нормируемые показатели
Внешний вид	Темно-желтая жидкость, однородная без крупных воздушных выключений
Гидроксильное число, мг КОН/г	38,0
Массовая доля воды, %	3,5÷4,1

- Компонент Б – полимерный дифенилметандиизоцианат для получения эластичных ППУ, производства «Дау Изолан», г. Владимир, Россия (ТУ 113-03-38-106-90).

Компонент Б содержит NCO-групп в количестве (29,4÷30,8) % мас.

В качестве наполнителя использовали базальтовое волокно и измельченное базальтовое волокно (ИБВ). Основные характеристики

базальтового волокна производства ПАО «Новгородский стекольный завод» представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Основные технические характеристики базальтового волокна ТУ 5769-026-00204990-2005

Наименование показателя	Нормируемые значения
Температура применения, °С	от минус 260 до плюс 600
Температура спекания, °С	1050,0
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	0,031÷0,038
Диаметр, мкм	20÷400
Плотность, кг/м ³	2600÷2800
Модуль упругости, кг/мм ²	9100÷11000

В таблице 2.6 представлены основные характеристики измельченного базальтового волокна (фибры).

Таблица 2.6 – Основные характеристики измельченного базальтового волокна в соответствии с ТУ 5769-004-80104765-2008

№ п/п	Наименование показателя	Нормируемые значения
1	2	3
1	Минимальный диаметр волокна, мкм	20
2	Максимальный диаметр волокна, мкм	400
3	Средний диаметр волокна, мкм	200±20
4	Длина отрезка волокна, мм	(6, 12, 18) ± 1,0
5	Массовая доля влаги, не более	0,3
6	Массовая доля замасливателя, %: - замасливатель «парафиновая эмульсия»; - прямые замасливатели;	не более 1,0 не менее 0,3

Окончание таблицы 2.6

1	2	3
	- неорганические замасливатели	не менее 0,3
7	Плотность рыхлой массы, кг/м ³	70÷80
8	Химическая устойчивость (потеря в весе, % после 3 ч кипячения, г) в Н ₂ О в NaOH в HCl	1,6 2,75 2,2
9	Диапазон рабочих температур, °С	минус 260 ÷ плюс 700

Также для проведения исследований использовалась базальтовая лента (ООО «Графит-про», г. Москва). Основные характеристики представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Основные характеристики базальтовой ленты ТУ 5769-024-00204990-2005

Наименование показателя	Нормируемые значения
Толщина, мм	0,32±0,025
Количество нитей основы, шт	128±2
Линейная плотность, г/100 п. м	2477±10%
Плотность нити/ по утку, см	(7x2) +2/-1
Разрывная нагрузка на основе, Н(кгс), не менее	2399
Массовая доля замасливателя, %	0,4

Для модификации базальтового волокна использовалась водная полиуретановая дисперсия, синтезированная на основе полиэтиленбутиленадипината (ТУ 38.103582-85), толуилендиизоцианата (ТУ

113-38-95-90) и 1,6-гександиола (Acros 12061), изготовленная на кафедре ТСК ФГБОУ ВО «КНИТУ». Характеристика ВПД представлена в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Характеристика водной полиуретановой дисперсии

Наименование показателя	Значения
Показатель pH	6÷9
Вязкость по Брукфильду при 20° С, скорость 20 оборотов в минуту, мПа•с	1100±200
Плотность, г/см ³	1,05÷1,07
Сухой остаток, %	40±1
Минимальная температура пленкообразования, °С	4÷5
Температура реактивации, °С	60÷80

2.1.6 Для определения стойкости к набуханию полимерных композиций использовались следующие среды:

- дистиллированная вода (ГОСТ 6709-72);
- гексан (таблица 2.9).

Таблица 2.9 – Характеристика гексана (ТУ 2631-158-44493179-13)

Наименование показателя	Нормируемые показатели
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость, не содержащая механических примесей
Массовая доля основного вещества, %, не менее	99,0
Плотность при 20°С, г/см ³	0,660 ÷ 0,661
Показатель преломления, n 20 D	1,3750 ÷ 1,3756
Температура кипения при 760 мм рт.ст., °С	68,0 ÷ 69,0

2.2 Методики модификации базальтового волокна

2.2.1 Методика плазменной обработки базальтового волокна

Для экспериментального исследования в работе в качестве объекта использовалось базальтовое волокно, тип замасливателя – силановый. Для экспериментальных исследований влияния ВЧЕ плазменной обработки на ленту применялась опытно-промышленная ВЧЕ плазменная установка, разработанная на базе Казанского национального исследовательского технологического университета. Принцип ее работы описан в работах [116-118].

БВ (измельченное или неизмельченное) помещали в мягкий контейнер из хлопчатобумажной ткани и обрабатывали при постоянных параметрах: расход газа $g=0,04$ г/с, давление в камере $p=20$ Па, плазмообразующий газ смесь воздух-аргон (1:1). Варьируемые параметры режимов обработки приведены в таблице 2.10.

Таблица 2.10– Параметры обработки

Образец	W, кВт	Время обработки, мин
1	1,5	5
2	1,5	10
3	1,5	15
4	0,6	5
5	0,8	5
6	1,2	5

2.2.2 Методика модификации базальтового волокна водно-полиуретановой дисперсией

Модификацию измельченного базальтового волокна водно-полиуретановой дисперсией проводили при температуре 23 ± 5 °С путем его окунания в ванну с раствором ВПД. Затем проводили сушку волокна в течение 24 часов на воздухе при температуре 23 ± 5 °С.

2.3 Методики получения композиционных материалов

2.3.1 Методика получения литевых полиуретановых композиционных материалов

Форполимер разогревали до температуры 60 °С, вводили расчетное количество диоктилсебацата (ДОС) и, при перемешивании, порционно вводили расчетное количество наполнителя (0,1÷10,0) % мас. Смесь тщательно перемешивали до образования однородной массы. Затем вводили отвердитель – МОКА, предварительно разогретый до температуры 110 °С.

После перемешивания в течение 2 минут, реакционную смесь заливали в обработанные антиадгезионной смазкой металлические формы, предварительно разогретые при температуре (120 ± 5) °С в течение двух часов. Отверждение полученных образцов проводилось при температуре (120 ± 5) °С в течение 24 часов.

Для исследования физико-механических показателей подготовленные образцы выдерживались при температуре (23 ± 5) °С в течение 14 суток.

2.3.2 Методика получения композиционных материалов на основе пенополиуретана

Образцы готовили следующим образом: ИБВ в количестве от 10 до 30 % мас. порционно вводили в гидроксилсодержащий компонент А, после чего смесь тщательно перемешивали высокооборотной мешалкой (3000 об/мин). Затем вводили изоцианатный компонент Б и снова перемешивали. Массовое соотношение гидроксилсодержащего компонента А и изоцианатного компонента Б = 1:0,6.

После перемешивания смесь быстро переливали в жестяную коробку размером 15×15×15 см, выложенную полиэтиленовой пленкой или бумагой, при этом фиксировались «время старта» и «время подъема». После окончания вспенивания образцы вынимали из коробки и разрезали по высоте. Образец считался качественным, если на срезе не содержалось трещин, разрывов и внутренних полостей.

Через 3 суток определяли физико-механические характеристики полученных образцов.

2.4 Методы исследования исходных компонентов для получения полиуретановых композиционных материалов

Химический состав наполнителей определяли методом ИК-Фурье-спектроскопии на приборе Spectrum 100 фирмы Perkin Elmer с использованием приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения), а также методом рентгенофлуоресценции с помощью дифрактометра D8

ADVANCE фирмы Bruker с использованием $\text{Cu K}\alpha$ – излучения в режиме шагового сканирования.

Для проведения исследования морфологии БВ использовали микро- и нанофокусную исследовательскую рентгеновскую систему для компьютерной томографии General Electric V|tome|X S 240 [119].

Единичный срез толщиной в один воксел называется слайс. Разрешение – величина, определяющая количество вокселей на единицу длины. Для томографических исследований разрешение съемки для всех образцов составило 4 мкм. Соответственно значения погрешности метода определяются величиной разрешения: пустоты меньших размеров не определяются. Также, к незначительным ошибкам в расчете объемов могут приводить наличие вокселей с переходными рентгеноплотными характеристиками при переходе от воздуха к образцу. В данном исследовании к пустотам строго отнесены лишь воксели, имеющие рентгеноплотные значения, наиболее близкие к значениям воздуха.

Методом рентгеновской компьютерной томографии было проведено изучение двух типов волокон. Для каждого образца получены рентгенотомографические срезы в трех плоскостях пространства и трехмерная визуализация объема, а также значение структурного индекса модели, удельной площади поверхности и объёмной плотности.

Объёмная плотность пучка волокон – это соотношение объёма волокон к общему объёму, вырезанного внутри пучка волокон.

Удельная площадь поверхности пор (мм^{-1}) представляет собой соотношение площади поверхности образца к его объёму.

Структурный индекс модели характеризует относительное преобладание форм стержней и пластин в такой трехмерной структуре. Он включает в себя измерение выпуклой кривизны поверхности. Идеальная пластина, цилиндр и сфера имеют значения 0, 3 и 4 соответственно (и наоборот, цилиндрические и сферические полости имеют значения -3 и -4 соответственно) [118]:

$$S.M.I.=6\times(S_d\times V)/S^2, \quad (2.1)$$

где:

S – исходная площадь поверхности волокон;

S_d – площадь поверхности волокон после бесконечно малого увеличения объема;

V – объем волокон.

Исследование капиллярности волокон после высокочастотной (13,56 МГц) емкостной плазменной обработки при пониженном давлении определяли по ГОСТ 3816-81 (ИСО 811-81) «Полотна текстильные. Методы определения гигроскопических и водоотталкивающих свойств». За окончательный результат принимали среднее арифметическое результатов трех измерений, вычисленных с погрешностью не более 1 мм. Эксперимент проводился по воде.

Определение смачиваемости водой волокон проводили по следующей методике: волокно 1 (рисунок 2.1) размещали по центру прямоугольной емкости 80×10×20мм, которую наполняли водой поз.3. Далее вода поднималась до уровня h . Спустя определенное время подъем жидкости прекращался. Замер уровня h проводился путем макросъемки на цифровой фотоаппарат и обработки данных с помощью программы Exsel.

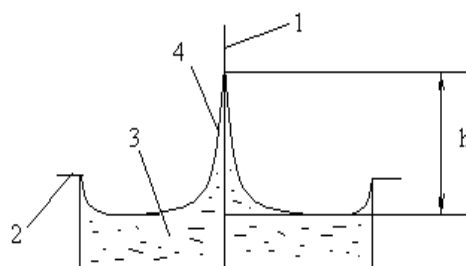


Рисунок 2.1 – Схема смачивания волокна водой: 1 – волокно; 2 – ёмкость, 3 – вода; 4 – столб капиллярного поднятия воды по волокну на уровень h

Смачивающая способность волокон характеризовалась краевым углом смачивания, который определяли методом лежащей капли при помощи

прибора EASYDROP с программным обеспечением DSA1, снабженного микрометрической насадкой. Капли воды наносили на БВ с помощью микрошприца. Для воспроизводимости результатов наносили не менее семи капель одинакового размера, так, чтобы их диаметр не превышал $2\div 3$ мм. Все измерения проводили при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Остаточную влажность и количество легколетучих компонентов базальтового волокна до и после плазмообработки определяли методом определения потерь при нагревании образца с помощью анализатора влажности термогравиметрического UMS-70.

Для анализа испаряющейся влаги образец базальтового волокна помещали в анализатор, где он взвешивался, затем, при воздействии температуры 105°C сушился, затем взвешивался сухой образец. Затем автоматически рассчитывалась летучая составляющая.

Для определения максимальной нагрузки, необходимой для разрушения волокна при его интеграции в полимерную матрицу использовали установку Shimadzu AGS-5kNX. Для этой цели базальтовые волокна были сплетены в форме трехжильного жгута и внедрены в структуру полимерной композиции согласно изображению на рисунке 2.2.

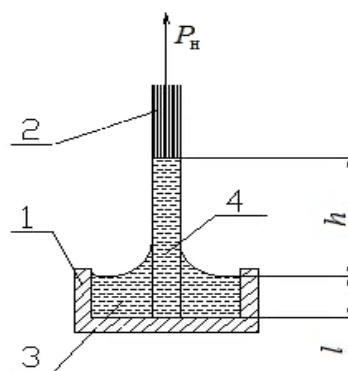


Рисунок 2.2 – Схема проведения испытания: 1 – контейнер с полиуретановой смолой; 2 – жгут из БВ; 3 – объем полиуретановой смолы толщиной 1 см; F_n – прикладываемая к волокну нагрузка; 4 – высота капиллярного подъема полиуретановой смолы по базальтовому волокну (h).

Анализ результатов, основанный на расчете отношения максимальной нагрузки к глубине задела жгутов в полиуретановой матрице (F/l), поможет определить эффективность сцепления волокон с матрицей и выявить возможные слабые места в структуре композитного материала.

2.5 Методы исследования исходных и наполненных полиуретановых композиционных материалов

Исследование физико-механических характеристик проводили по ГОСТ 11262-80 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение». Метод основан на растяжении испытуемого образца с установленной скоростью деформирования. Испытания проводили с помощью машины Inspekt mini, которая при растяжении образца обеспечивает измерение нагрузки с погрешностью не более 1% от измеряемой величины и постоянную скорость раздвижения зажимов в пределах, требуемых ГОСТ 11262-80.

Значения прочности (σ) в МПа (Н/мм^2) вычисляли по формулам:

- прочность при растяжении (σ_{pm})

$$\sigma_{pm} = \frac{F_{pm}}{A_0}, \quad (2.2)$$

где:

F_{pm} – максимальная нагрузка при испытании на растяжение, Н;

A_0 – начальное поперечное сечение образца, мм^2 .

Удлинение (ε) в процентах вычисляли по формулам:

- относительное удлинение при максимальной нагрузке (ε_{pm})

$$\varepsilon_{pm} = \frac{\Delta l_{om}}{l_0} \cdot 100, \quad (2.3)$$

- относительное удлинение при разрыве (ε_{pp})

$$\varepsilon_{pp} = \frac{\Delta l_{op}}{l_0} \cdot 100, \quad (2.4)$$

где:

Δl_{om} – изменение расчетной длины образца в момент достижения максимальной нагрузки, мм;

Δl_{op} – изменение расчетной длины образца в момент разрыва, мм;

Δl_{OT} – изменение расчетной длины образца в момент достижения предела текучести, мм;

l_0 – начальная расчетная длина образца, мм.

Эластичность по отскоку определяли по ГОСТ 27110-86 «Резина. Метод определения эластичности по отскоку на приборе типа Шоба».

Для определения *твёрдости* образцов КМ использовали метод определения по Шору, усл. ед. А (ГОСТ 24621-2015 «Пластмассы и эбонит. Определение твёрдости при вдавливании с помощью дюрометра»).

Твёрдость по Шору определяли методом вдавливания по глубине проникновения в материал специальной закаленной стальной иглы (индентора) под действием калиброванной пружины. В данном методе использовали измерительный прибор – дюрометр.

Стойкость к истиранию определяли по ГОСТ 12251 «Резина. Метод определения сопротивления истиранию при качении с проскальзыванием».

Кажущуюся плотность (кг/м³) исследовали по ГОСТ 409-77 «Пластмассы ячеистые и резины губчатые».

Кажущуюся плотность (ρ) в кг/м³ вычисляли по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V} \cdot 10^6, \quad (2.5)$$

где:

m – масса образца, г;

V – объем образца, мм³.

Напряжение сжатия при 10%-ной деформации (МПа) по ГОСТ 23206-78 «Пластмассы ячеистые жесткие метод испытания на сжатие»:

Напряжение сжатия при 10%-ной деформации

$$\sigma_{10} = Pm / S \quad (2.6)$$

где:

Pm – нагрузка при 10%-ной деформации, кН (кгс);

S – площадь первоначального поперечного сечения образца, м^2 (см^2).

Относительную деформацию сжатия при разрушении (E_m) в процентах вычисляют по формуле:

$$E_m = [\Delta h_1 / h_0] 100, \quad (2.7)$$

где:

E_m — деформация образца при P_{max} мм;

h_0 — высота образца до испытания, мм;

Δh_1 — деформация образца при P_{max} , мм;

h_0 — высота образца до испытания, мм

Теплопроводность, Вт/м·К по ГОСТ 23630.2-79 «Метод определения теплопроводности».

Образец для испытания должен быть в форме диска диаметром 15 мм, высотой от 0,5 до 5 мм (рисунок 2.3).

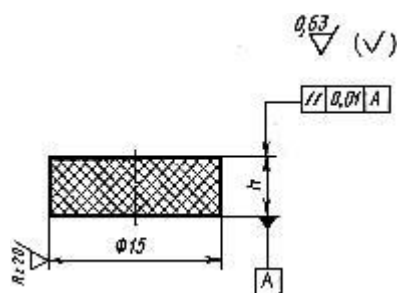


Рисунок 2.3 – Образец испытания теплопроводности

Теплопроводность образцов (λ) в Вт/мК для каждой температуры вычисляют по формуле:

$$\lambda = \frac{h}{P_0} (1 - \sigma_\beta) \quad (2.8)$$

где:

h – высота образца, м;

R_0 – тепловое сопротивление образца, м²·К/Вт;

σ_β – поправка на тепловое расширение образца, которую вычисляют по формуле:

$$\sigma_\beta = \beta \Delta t, \quad (2.9)$$

где:

β – справочное значение коэффициента линейного теплового расширения, град⁻¹;

Δt – температурный интервал испытания, К.

Коэффициент теплопроводности по ГОСТ 7076-99 «Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме».

Определение огнестойкости проводили по ГОСТ 28157 -89 «Пластмассы. Методы определения стойкости к горению».

Огнеопасность материала характеризуется скоростью и особенностями горения испытуемого образца материала.

Скорость горения (v) в мм/мин вычисляют по формуле:

$$v = 60 l/t, \quad (2.10)$$

где:

l - длина сгоревшего участка образца в мм;

t - время горения образца на этом участке, с.

Подсчет значения скорости горения (v) проводят с точностью до 0,1 и округляют до целых единиц.

Материал огнеопасен: если он имеет скорость горения 100 мм/мин и более.

Материал не огнеопасен: если имеет скорость горения 100 мм/мин и менее, если не загорелся за 30 с от пламени горелки, если погас, не догорев до начала мерной базы.

Химическую и гидролитическую стойкость КМ оценивали по степени набухания (Δm), которая определялась по весовому методу согласно ГОСТ 12020-2018 «Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред» в воде и гексане.

Метод заключается во взвешивании образца до и после набухания и вычислении степени набухания α , %, по формуле:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m} \cdot 100, \quad (2.11)$$

где:

m – навеска набухшего полимера,

m_0 – навеска исходного полимера.

Параметры термоокислительной деструкции образцов БВ определяли методом синхронного термического анализа на приборе STA 409 PC Luxx в атмосфере воздуха, при его расходе 50 мл/мин. Скорость нагрева 10 °С/мин. Температурный диапазон испытания 20 °С ÷ 1000 °С.

Параметры термоокислительной деструкции образцов ПУ определяли методом синхронного термического анализа на приборе STA 6000 (PerkinElmer) в атмосфере воздуха, при его расходе 50 мл/мин. Скорость нагрева 10 °С/мин. Температурный диапазон испытания 30 °С ÷ 600 °С [119].

Эффективную плотность сетки исходных и наполненных ПУ определяли по измененному методу Клаффа-Глэдинга на релаксметре осевого сжатия [120]. Время экспозиции образцов при варьируемой нагрузке составляло 15 мин. Температура в термокамере задавалась и автоматически поддерживалась с помощью контактного термометра и терморегулирующего устройства ЭР-4-У. Испытания проводили в диапазоне (25÷170) °С. Эффективную плотность сетки рассчитывали по формуле:

$$v_e/V = F / (R \cdot T \cdot S \cdot (a - (1/a)^2)), \quad (2.12)$$

где:

v_e/V – эффективная плотность сетки, моль/м³;

F – напряжение, Н;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/(моль·К);

T – абсолютная температура, °К;

S – площадь поперечного сечения недеформированного образца, м²;

a – коэффициент сжатия, (рассчитывается как отношение высоты недеформированного образца к равновесной высоте деформированного образца).

Отношение изменения напряжения F к изменению деформации ($a - (1/a)^2$) можно рассматривать как тангенс угла наклона линейного участка кривой зависимости «напряжение-деформация».

ГЛАВА 3 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВ И БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА

В данной главе приведено получение композиционного материала на основе литьевого полиуретана и базальтового волокна с оценкой их технологических и физико-механических свойств. Также здесь изучены вопросы химической и физической обработки измельченного базальтового волокна с целью увеличения адгезионного взаимодействия полимер-наполнитель. Рассмотрено получение композиционного материала на основе полужесткого пенополиуретана, наполненного измельченным базальтовым волокном, используемого в качестве быстросъемных теплоизоляционных чехлов химического оборудования и КИПа. Результаты, представленные в главе, опубликованы в работах [116, 118, 120].

3.1 Исследование базальтового волокна

С целью повышения прочностных показателей КМ в качестве армирующего наполнителя использовали базальтовое волокно [1]. Выбор в качестве наполнителя БВ обусловлен его способностью повышать прочностные характеристики КМ [1-3,5,6,7, 118, 120, 124-128].

Элементный микроанализ разных филаментов одной партии волокна, а также на разных участках одного и того же филамента приведен в таблице 3.1. По данным элементного анализа установлено, что основным элементом БВ является кремний (25 % мас.), в значительных количествах обнаружены алюминий (10 % мас.), железо (8 % мас.) и кальций (8 % мас.). В небольших

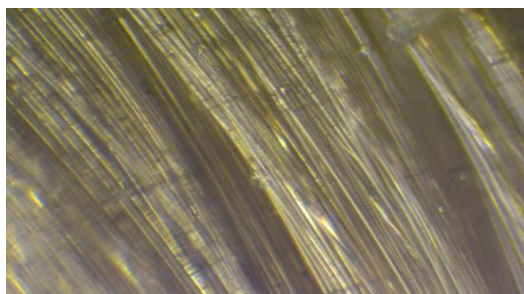
количествах присутствуют натрий (3 % мас.) и магний (2,9 % мас.), в следовых – калий и титан.

Таблица 3.1 – Усредненный элементный состав поверхности базальтового волокна (по данным элементного микрозондового анализа)

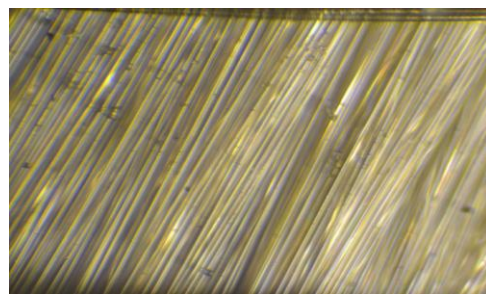
Элемент	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	Mg	K	Ti
% мас.	41±5	25±2	10,4±0,4	8 ±3	8 ±1	3±0,4	2,9±0,2	0,9±0,2	0,8±0,2

Для улучшения совместимости необходимо придать относительно гидрофобному базальтовому волокну гидрофильные свойства для увеличения адгезионных взаимодействий с гидрофильным полимером – полиуретаном. В этой связи базальтовое волокно обрабатывали с помощью ВЧЕ плазмы пониженного давления.

Микрофотография структуры БВ в образце, прошедшем обработку плазмой, демонстрирует, что по сравнению с исходным, она не разрушена и не претерпела существенных изменений (рисунок 3.1).



а)



б)

Рисунок 3.1 – Микрофотографии БВ, увеличение^{×125}:

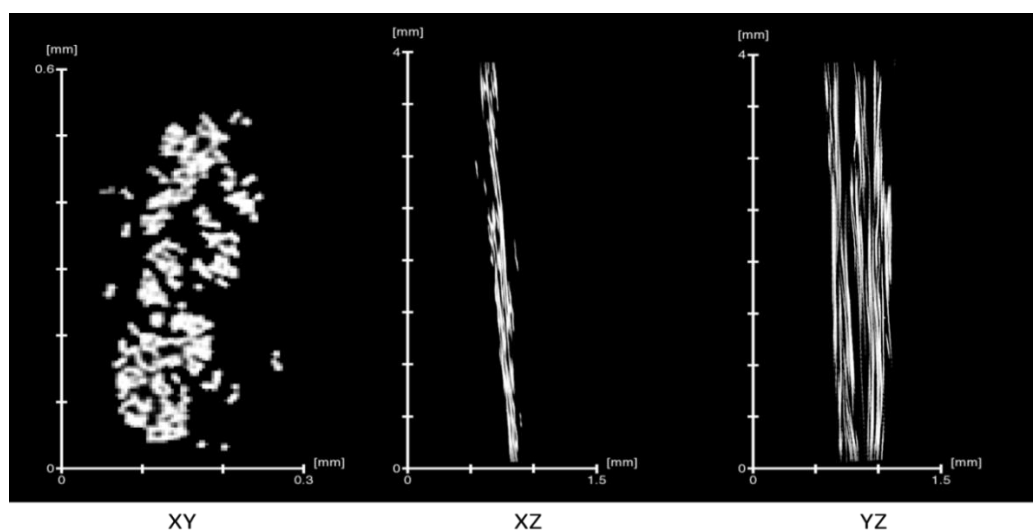
а) необработанного плазмой; б) после плазмообработки.

При этом, необходимо отметить, что уменьшилось количество мелкоразмерных частиц, различных по форме, покрывающих поверхность волокон, размером от 10 до 50 мкм в плазмообработанном образце по сравнению с исходным. Форма данных частиц разнообразна: палочкообразная, многоугольная, псевдосферическая и др. Поверхность волокон в обработанном образце более ровная и чистая, нежели в исходном. Предположительно обработка плазмой «залечивает» или оплавляе

микродефекты на поверхности волокон. Также потоком плазмы происходит очистка поверхности волокна от загрязнений и частичное удаление замасливателя.

Далее проводили исследования БВ до и после его обработки плазмой методом рентгеновской компьютерной томографии. Для каждого образца получены рентгенотомографические срезы в трех плоскостях пространства (рисунок 3.2) и трехмерная визуализация объема (рисунок 3.3), а также значение структурного индекса модели, удельной площади поверхности, объёмной плотности.

Немодифицированный образец



Модифицированный образец

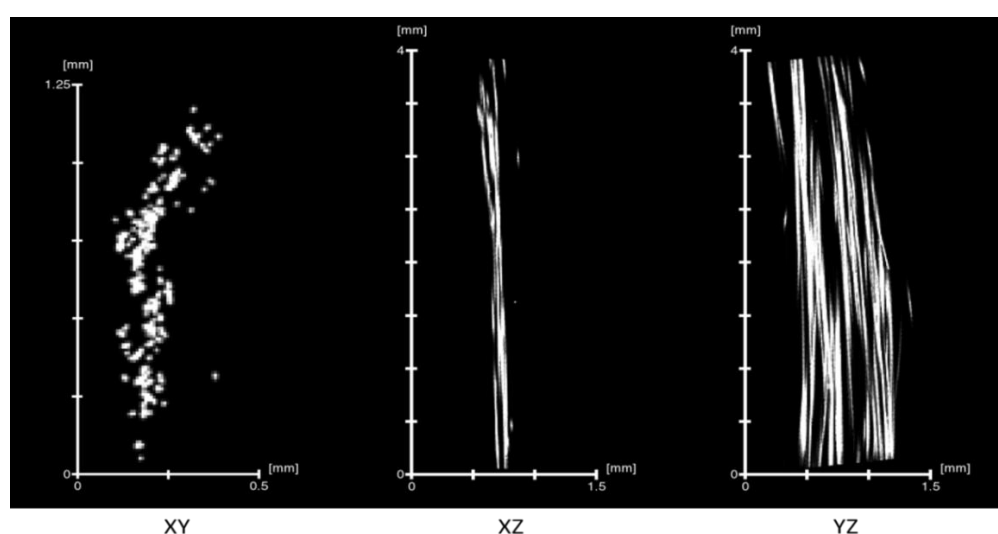
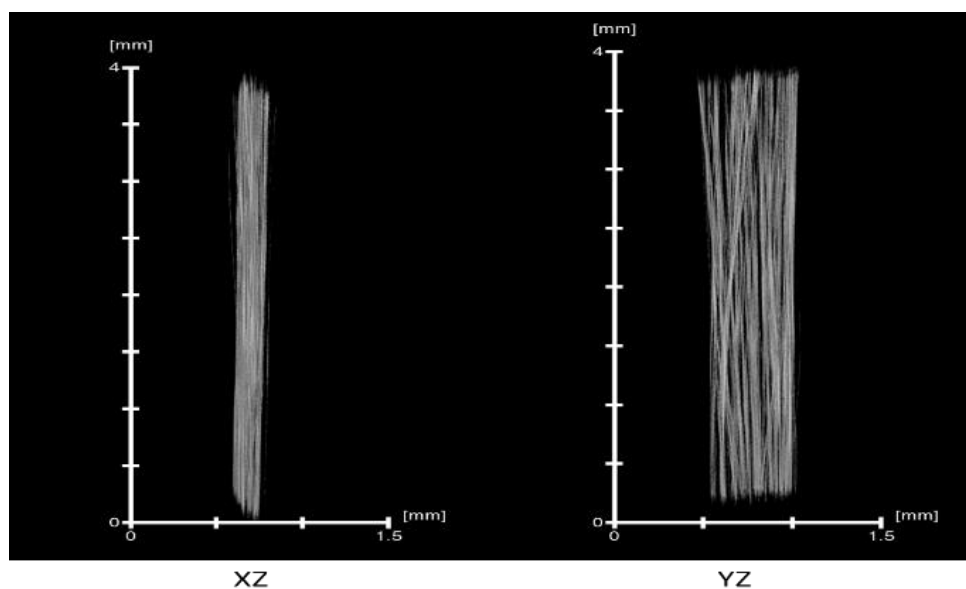
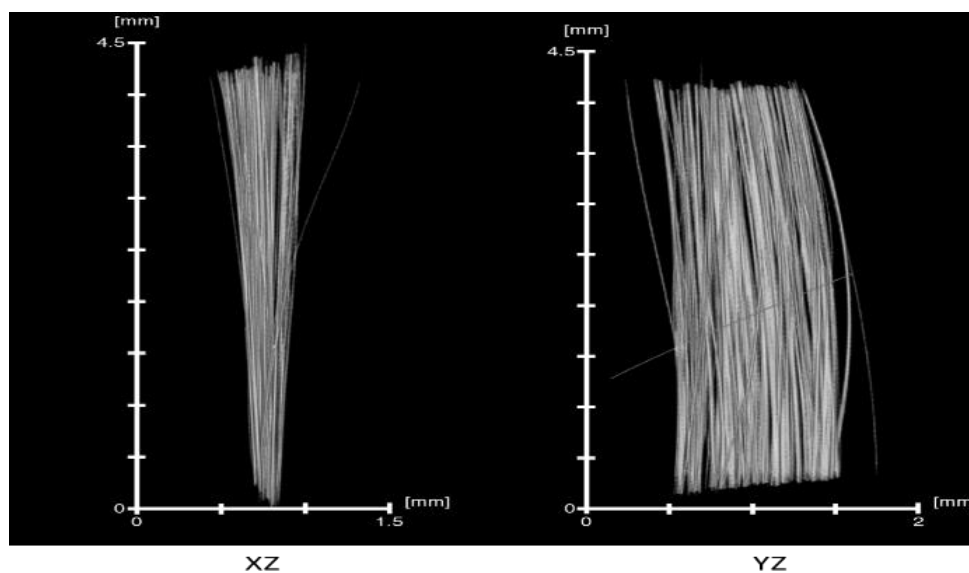


Рисунок 3.2 – Ортогональные томографические срезы в плоскостях XY, XZ и YZ исследованных образцов.



а)



б)

Рисунок 3.3 – Приближенные сечения волокон БВ в плоскостях XZ и YZ:

а) немодифицированное; б) модифицированное плазмой

В результате исследований образцов БВ методом рентгеновской компьютерной томографии получены значения структурного индекса модели, удельной площади поверхности, объёмной плотности (с охватом пор с линейным размером только более 4 мкм) для двух образцов до и после обработки низкотемпературной плазмой пониженного давления (рисунок 3.4,

таблица 3.2). Объёмная плотность пучка волокон – это соотношение объёма волокон к общему объёму, вырезанному внутри пучка волокон (рисунок 3.4).

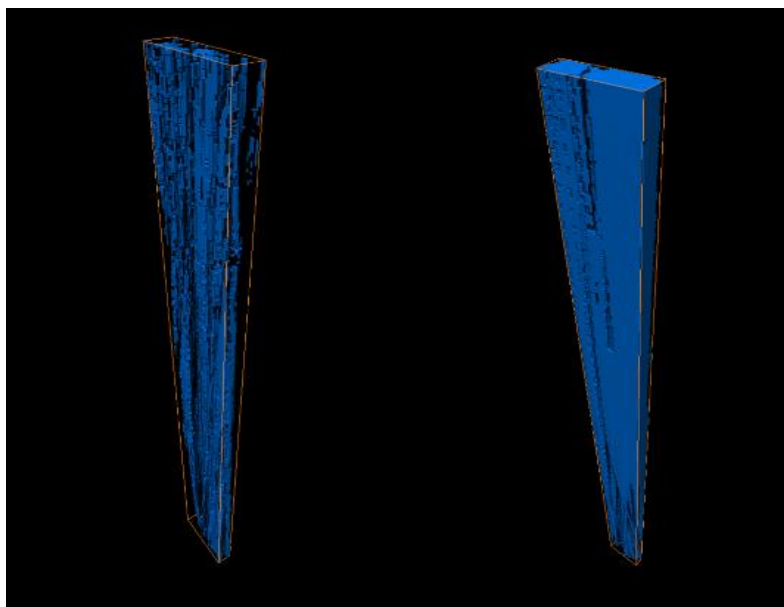


Рисунок 3.4 – Объём, вырезанный внутри пучка волокон

Таблица 3.2 – Значения коэффициента пустотности БВ до и после модификации плазмой

Образец	Объёмная плотность пучка волокон	Удельная площадь поверхности, мм ⁻¹	Структурный индекс модели
Немодифицированное	0,647	116,893	–1,412
Модифицированное плазмой	0,203	208,662	–0,146

По данным таблицы 3.2 видно, что после обработки БВ «холодной» плазмой пониженного давления ~ в 3 раза уменьшилась объёмная плотность волокна.

При этом удельная поверхность (соотношение площади поверхности образца к его объёму) увеличилась ~ в 2 раза, что может способствовать

лучшему проникновению полимера в образец, тем самым повышая адгезию волокна к полимеру.

Структурный индекс модели характеризует относительное преобладание форм стержней и пластин в такой трехмерной структуре. Он включает в себя измерение выпуклой кривизны поверхности. Идеальная пластина, цилиндр и сфера имеют значения 0,3 и 4 соответственно (и наоборот, цилиндрические и сферические полости имеют значения -3 и -4 соответственно) [118, 120].

В результате плазмообработки структурный индекс модели (таблица 3.2) приблизился к идеальной форме пластины – составил – 0,146.

Далее проводили исследование БВ методом ИК-спектроскопии (рисунок 3.5). Данные результатов ИКС БВ представлены в таблице 3.3.

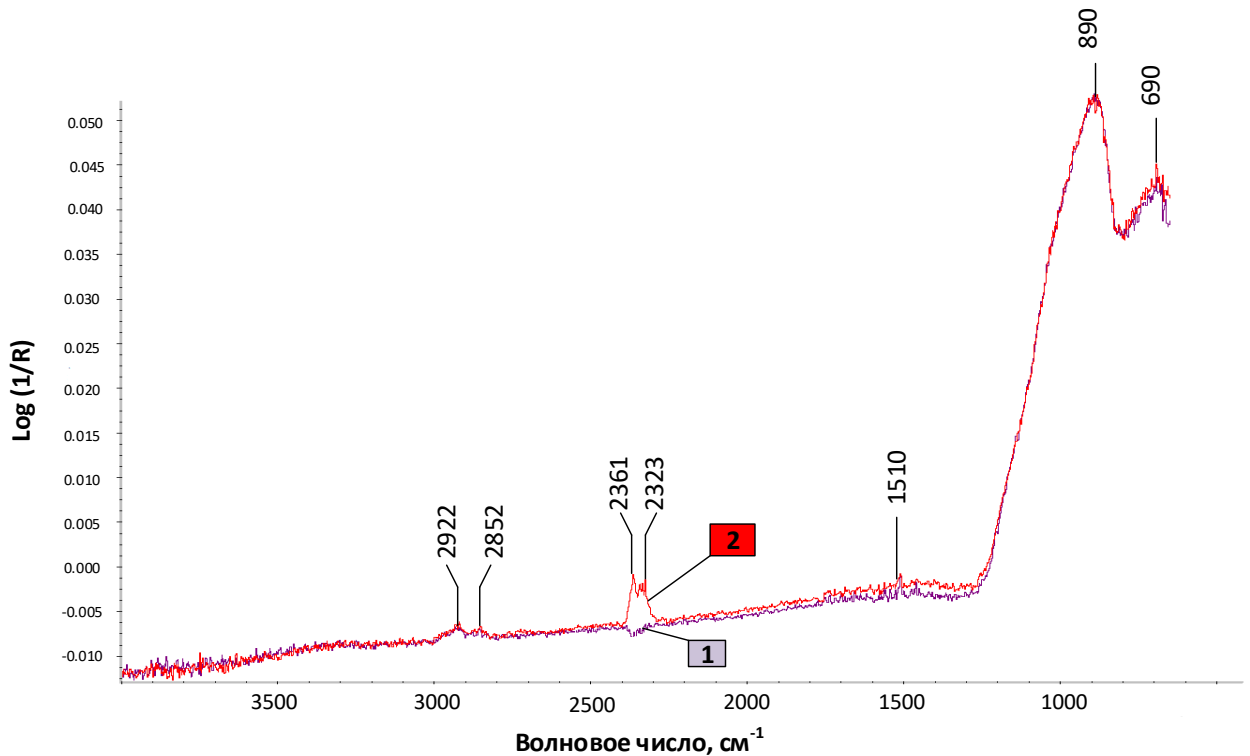


Рисунок 3.5 –ИК-спектры: 1 – БВ до обработки; 2 – БВ после плазмообработки

Полученные результаты спектроскопического анализа базальтового волокна до и после обработки плазмой свидетельствуют о регистрации

интенсивной группы полос в интервале $690\text{--}890\text{ см}^{-1}$, предположительно относящиеся к валентным колебаниям Al-O-Si в структуре БВ [2]. Кроме того, наблюдается наличие ароматических полос средней интенсивности в области $2800\text{--}2900\text{ см}^{-1}$, что указывает на присутствие функциональных групп $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ в составе замасливателя базальтового волокна. Кроме того, регистрируется широкая полоса в области $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, обусловленная присутствием гидроксильных групп в замасливателе базальтового волокна. Анализ спектра также выявил валентные колебания свободных OH -групп при частоте 3580 см^{-1} , что свидетельствует о характере функциональных групп, встречающихся в образце базальтового волокна.

Обнаруженные изменения в спектрах БВ после плазмообработки указывают на возможные структурные изменения и взаимодействия в материале. Полосы в диапазоне $690\text{--}890\text{ см}^{-1}$ могут свидетельствовать об изменениях в валентных связях элементов в составе волокна, а наличие полос ароматических фрагментов указывает на изменения в химической структуре органических фрагментов материала.

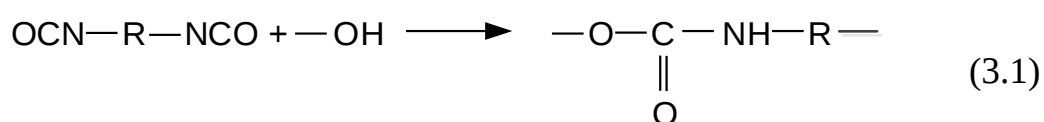
После обработки базальтового волокна плазмой отмечается появление характеристических спектральных полос в области $2323\text{--}2361\text{ см}^{-1}$, которые предположительно связаны с присутствием молекул углекислого газа (CO_2). Этот наблюдаемый эффект указывает на то, что в результате плазмообработки волокна газообразные компоненты окружающей среды могут быть адсорбированы на поверхности базальтового волокна, что, в свою очередь, может привести к изменению гидрофильности данной поверхности [2].

Таблица 3.3 – Экспериментальные данные ИК-спектра БВ

Диапазон поглощения, см^{-1}	Группа	Диапазон поглощения, см^{-1}	Группа
690, 694	Si-O-Si	2922, 2852	C-H
879, 891	O-Si-O	3300	C-OH
2323, 2361	O=C=O	3580	$-\text{OH}$

Таким образом, после плазмообработки на поверхности БВ остается значительная часть аппрета, в то время как структура самого БВ остается неизменной. В тоже время появление CO_2 существенно повышает гидрофильность БВ и, как следствие, увеличивает капиллярность (таблица 3.10), а также краевой угол смачивания, что способствует повышению адгезионного взаимодействия полимер-волокно.

В результате анализа содержания легколетучих веществ на поверхности БВ до и после его обработки плазмой обнаружено, что исходное волокно содержит 10,14 % мас. легколетучих веществ, в то время как после плазмообработки этот показатель уменьшился до 8,56 % мас. Следовательно, плазмообработка БВ способствует эффективному удалению влаги и частичному устранению легколетучих компонентов замасливателя. Важно отметить, что после плазмообработки количество гидроксильных групп на поверхности волокна остается на достаточно высоком уровне. Эти группы могут служить активными центрами для взаимодействия с изоцианатными группами форполимера в процессе образования полиуретанового композита по реакции 3.1.



где: NCO – изоцианатная группа СКУ-ПФЛ-100; –ОН – гидроксильная группа БВ; R – основная цепь продукта взаимодействия полиокситетраметилэгликоля с 2,4-ТДИ.

Таким образом, сохранение высокого уровня гидроксильных групп после плазмообработки играет критическую роль в обеспечении эффективного соединения БВ с полимерной матрицей и формировании прочного и долговечного композитного материала.

Научные исследования, посвященные процессу взаимодействия форполимера СКУ-ПФЛ-100 с БВ, служат важным доказательством потенциального взаимодействия гидроксильных группировок замасливателя и влаги с изоцианатными группами, способствуют более глубокому пониманию химических реакций, происходящих между указанными компонентами, и их влиянию на структуру и характеристики композита. Проведенные эксперименты являются ключевым этапом для выявления основных механизмов образования связей между компонентами, что инициирует развитие новых подходов к формированию композиционных материалов с определенными свойствами [2].

Влияние измельченного базальтового волокна на кинетику процесса отверждения было изучено двумя методами: методом "на отлип" (таблица 3.4) и методом титрования по расходованию NCO-групп (таблица 3.5).

Полученные данные показывают, что на начальной стадии присутствие БВ способствует ускорению процесса отверждения. Однако, при достижении определенного содержания БВ (5 % мас.), наблюдается замедление процесса, что демонстрируется в таблицах 3.4 и 3.5.

Таблица 3.4 – Время отверждения ПУ композиций «на отлип», ч

Показатель	Содержание ИБВ, % мас.						
	0	0,5	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
Время отверждения ПУ композиций «на отлип», ч	13,0	11,0	10,2	8,6	10,2	10,4	10, 8

Эти выводы подчеркивают сложность взаимодействия базальтового волокна в процессе отверждения с полимером, а также акцентируют внимание на важности точного регулирования содержания базальтового волокна для достижения оптимальных характеристик композита.

Таблица 3.5 – Содержание NCO-групп в процессе отверждения СКУ-ПФЛ-100 без наполнения и с наполнением 10 % мас. ИБВ

Содержание NCO-групп, % мас.	Время, мин						
	0	5	10	15	20	25	30
Без наполнения	6,50	6,38	6,30	6,29	6,26	6,25	6,24
с ИБВ в количестве 10 % мас.	6,50	6,29	6,18	6,17	6,17	6,16	6,14

Из анализа динамики изменения концентрации NCO-групп в процессе отверждения форполимера СКУ-ПФЛ-100 можно сделать вывод о том, что часть изоцианатных групп подвергается реакции с гидроксильными группами, присутствующими в БВ. Это взаимодействие оказывает определенное влияние на кинетику процесса отверждения. Однако введение измельченного базальтового волокна в полиуретан не оказывает существенного воздействия на технологические процессы при получении полимеров.

Сокращение времени отверждения полиуретана способствует увеличению производительности, повышению эффективности процесса и улучшению экологических характеристик за счет снижения выбросов вредных газов в атмосферу.

Плазмообработка базальтового волокна способствует улучшению адгезии между базальтовым волокном и полимерной матрицей, что приводит к существенному усилению механических свойств композитных материалов.

Таким образом, использование плазмообработанного базальтового волокна играет важную роль в оптимизации процесса отверждения материала и повышении его прочности.

Исследования базальтового волокна после обработки с помощью ВЧЕ плазмы пониженного давления, с применением рентгеновской компьютерной

томографии, показали, что обработка привела к уменьшению объемной плотности пучка волокон и увеличению удельной площади контакта между полиуретаном и базальтовым волокном. Этот факт был апробирован в работе [5].

Проведенные исследования подтверждают потенциал базальтового волокна как передового армирующего материала для изготовления композиционных материалов. Учитывая ранее выполненные работы по применению БВ в различных типах полимерных матриц (например, эпоксидных смолах, полиэтиленах, полиацеталях и прочих), основное внимание уделено увеличению адгезионного взаимодействия между БВ и полимерной матрицей, что ведет к улучшению механических свойств КМ.

С целью оценки разрывной нагрузки БВ в КМ для анализа адгезионного взаимодействия между волокном и матрицей в проведенном исследовании использовался метод определения разрывной нагрузки БВ в композиционных материалах. Данный метод позволяет определить максимальную нагрузку, необходимую для разрушения волокна при его интеграции в полимерную матрицу.

Проведение испытаний на вытягивание сплетенных в жгут волокон является важным этапом для оценки их механических свойств. Установка Shimadzu AGS-5kNX обладает высокой точностью и позволяет проводить такие испытания с заданной скоростью воздействия. Анализ результатов, основанный на расчете отношения максимальной нагрузки к глубине задела жгутов в полиуретановой матрице (F/l), поможет определить эффективность сцепления волокон с матрицей и выявить возможные слабые места в структуре композитного материала [2].

Этот тип анализа является важным для дальнейшего совершенствования композиционных материалов и повышения их прочностных характеристик. Результаты этих испытаний могут быть полезными для разработки более

совершенных конструкций с применением базальтовых волокон и полиуретановой матрицы.

Выявлено, что величина F/I до плазмообработки составляет 14 Н/мм, а после – 18 Н/мм, что указывает на повышение адгезионного взаимодействия на 28,6% [2].

3.2 Исследование композиционных материалов на основе литьевого полиуретана, наполненных измельченным базальтовым волокном

Дальнейшим этапом работы являлась разработка композиций на основе полиуретана с разным содержанием ИБВ и исследование комплекса физико-механических характеристик: прочности при растяжении, модуля упругости, предела текучести, удлинения при разрыве, твердости по Шору, эластичности по отскоку [2]. Данные показатели максимально характеризуют прочностные характеристики материала [114].

В таблице 3.6 представлены результаты физико-механических показателей ПУ, наполненных ИБВ в количестве от 0,5 до 10,0 % мас.

Таблица 3.6 – Физико-механические показатели образцов КМ, армированных ИБВ без обработки

Показатель	Содержание ИБВ, % мас.								
	0	0,5	1	1,5	2	2,5	5	7,5	10
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Условная прочность при растяжении, МПа	23,4	28,1	30,9	29,9	29,1	28,3	24,1	21,5	19,4
Условная прочность при 100 % удл., МПа	8,9	11	10,6	10,6	10,7	10,8	10,3	9,6	9,1

Окончание таблицы 3.6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Относительное удлинение при разрыве, %	169	198	200	198	195	192	163	154	151
Твердость, усл.ед.	95	95,2	95,4	95,5	95,5	95,6	95,8	96,1	96,1
Эластичность по отскоку, %	35	36	36	36	37	37	38	40	39
Коэф. истираемости, $\text{м}^3/\text{ТДж}$ ($\text{см}^3/\text{кВт} \times \text{ч}$)	123	123	124	124	124	124	123	123	122

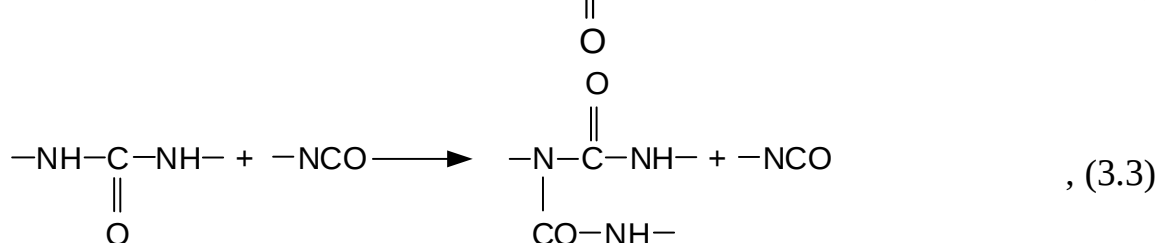
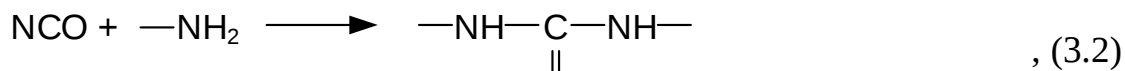
Изначально полиуретан обладает высокими физико-механическими показателями, отличающимися уникальным сочетанием прочности, твердости и эластичности. Однако для конструкционных изделий этого уровня показателей недостаточно. В этой связи использовалось наполнение БВ длиной 6 ± 1 мм, введение которого в полимерную матрицу улучшает прочностные показатели вплоть до 5 % мас. наполнения.

При этом наилучшие показатели наблюдаются при наполнении КМ в количестве 1,0 % мас.: прочность при растяжении увеличилась на 32 % по сравнению с ненаполненным образцом и достигла 30,9 МПа [2]. При дальнейшем увеличении количества наполнителя от 7,5 до 10 % мас. наблюдается снижение прочностных показателей, что свидетельствует, как будет показано далее, о некотором нарушении плотности полимерной сетки (рисунок 3.14).

Такое поведение КМ, наполненных ИБВ объясняется процессами, проходящими при получении полимера. На поверхности БВ находится существенное количество гидроксильных групп (собственные БВ, влага, аппрет), способные к взаимодействию с изоцианатными группами (раздел 3.1) ПУ-связующего по реакции (3.1).

При наполнении БВ до 5,0 % мас. помимо взаимодействия изоцианатных групп СКУ-ПФЛ-100 с отвердителем МОКА по реакции 2 и 3, происходит образование дополнительной пространственной сетки за счет

взаимодействия гидроксильных групп БВ с NCO-группами форполимера СКУ-ПФЛ-100 по реакции 1 с последующими процессами по реакциям 3.2 и 3.3:



На рисунке 3.6 наглядно представлена зависимость изменения прочности при растяжении (МПа) от количества наполнителя БВ.

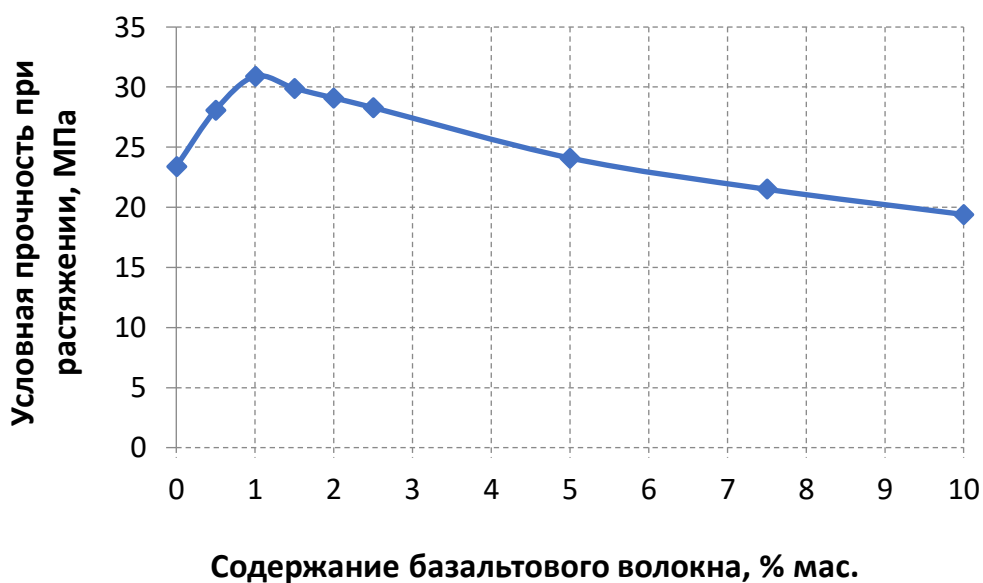


Рисунок 3.6 – Зависимость условной прочности при растяжении (МПа) КМ от степени наполнения ИБВ, в количестве 0 ÷ 10 % мас

Нельзя исключить каталитического действия БВ. Наличие в его составе ионов металлов может также ускорять процесс уретанообразования (таблица 3.1). [40]

Аналогичные закономерности отмечены в исследовании [107], где эпоксидная смола наполнялась БВ в количестве от 1,0 до 5,0 % мас. с шагом

0,5 % мас. Кроме того, как будет показано далее, высокие прочностные показатели уретановых КМ с использованием ИБВ в количестве 1,0 % мас, связаны с величиной эффективной плотности сетки ПУ (рисунок 3.14).

3.2.1 Исследование композиционных материалов на основе литьевого полиуретана, наполненным базальтовым волокном, модифицированным водно-полиуретановой дисперсией

С целью увеличения адгезии системы полимерная матрица-наполнитель использовали адгезив на основе водной полиуретановой дисперсии. Для получения более равномерного распределения наполнителя и более прочных композитов использовали обработку БВ водной полиуретановой дисперсией с концентрацией 10, 15 и 20 % мас. (таблица 3.7). Менее концентрированные дисперсии оказались маловязкими и плохо задерживались на поверхности волокна. Более концентрированные – создавали слишком толстый и неоднородный слой.

Таблица 3.7 – Результаты исследования вязкости растворов ВПД с концентрацией от 10 до 20 % мас.

Концентрация раствора ВПД, % мас.	Вязкость, МПа·с
10,0	36,0
15,0	57,0
20,0	82,0

С целью определения оптимальной концентрации раствора ВПД образцы КМ подвергали испытаниям на комплекс физико-механических показателей. Результаты испытаний представлены в таблицах 3.8 – 3.10.

В таблице 3.8 представлены результаты испытаний образцов КМ, наполненных БВ, обработанных раствором ВПД с концентрацией 10 % мас. При этом выявлено, что прочностные показатели КМ улучшаются при наполнении, вплоть до 5,0 % мас., по сравнению с ненаполненным аналогом. Дальнейшее увеличение содержания БВ приводит к снижению прочности, которая становится даже ниже, чем у образцов без наполнения.

Таблица 3.8 – Физико-механические показатели образцов КМ, наполненных ИБВ, модифицированным 10%-ым раствором ВПД

Показатель	Содержание ИБВ, % мас.								
	0	0,5	1	1,5	2	2,5	5	7,5	10
Условная прочность при растяжении, МПа	23,4	28,9	32,6	31,9	30,8	29,9	25,0	22,1	20,3
Условная прочность при 100 % удл., МПа	8,9	11,0	10,6	10,6	10,7	10,8	10,3	9,6	9,1
Относительное удлинение при разрыве, %	169	198	200	199	195	192	163	154	151
Твердость, усл.ед.	95	96	96	96	96	96	96	97	97
Эластичность по отскоку, %	35	38	40	40	39	39	41	42	41
Коэф. истираемости, м ³ /ТДж (см ³ /кВт × ч)	123	123	124	124	124	124	123	123	122

Таблица 3.9 – Физико-механические показатели образцов КМ, наполненных ИБВ модифицированным 15 %-ым раствором ВПД

Показатель	БВ, % мас.								
	0	0,5	1	1,5	2	2,5	5	7,5	10
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Условная прочность при растяжении, МПа	23,4	30,5	35,0	34,5	33,7	33,0	28,5	24,8	22,5
Условная прочность при 100 % удл., МПа	8,9	11,0	10,6	10,6	10,7	10,8	10,3	9,6	9,1

Окончание таблицы 3.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Относительное удлинение при разрыве, %	169	198	200	198	195	192	163	154	151
Твердость, усл.ед.	95	96	96	96	96	96	96	97	97
Эластичность по отскоку, %	35	38	40	39	39	39	41	42	41
Коэф.истираемости, м ³ /ТДж (см ³ /кВт × ч)	123	123	124	124	124	124	123	123	122

Таблица 3.10 – Физико-механические показатели образцов КМ, наполненных ИБВ модифицированным 20%-ым раствором ВПД

Показатель	Содержание БВ, % мас.								
	0	0,5	1	1,5	2	2,5	5	7,5	10
Условная прочность при растяжении, МПа	23,4	27,7	30,4	29,9	28,9	28,2	23,1	20,0	18,9
Условная прочность при 100 % удл., МПа	8,9	11,0	10,6	10,6	10,7	10,8	10,3	9,6	9,1
Относительное удлинение при разрыве, %	169	198	200	198	195	192	163	154	151
Твердость, усл.ед.	95	95,2	95,4	95,5	95,5	95,6	95,8	96,1	96,1
Эластичность по отскоку, %	35	36	36	36	37	37	38	40	39
Коэф.истираемости, м ³ /ТДж (см ³ /кВт × ч)	123	123	124	124	124	124	123	123	122

При анализе данных таблиц 3.9 и 3.10 видно, что тенденция изменения прочностных характеристик аналогична результатам испытаний образцов КМ, наполненных ИБВ с обработкой раствором ВПД с концентрацией 10 % мас. (таблица 3.8).

На рисунке 3.7 представлена зависимость условной прочности при растяжении от степени наполнения ИБВ, обработанным раствором ВПД с концентрацией от 10,0 до 20 % мас.

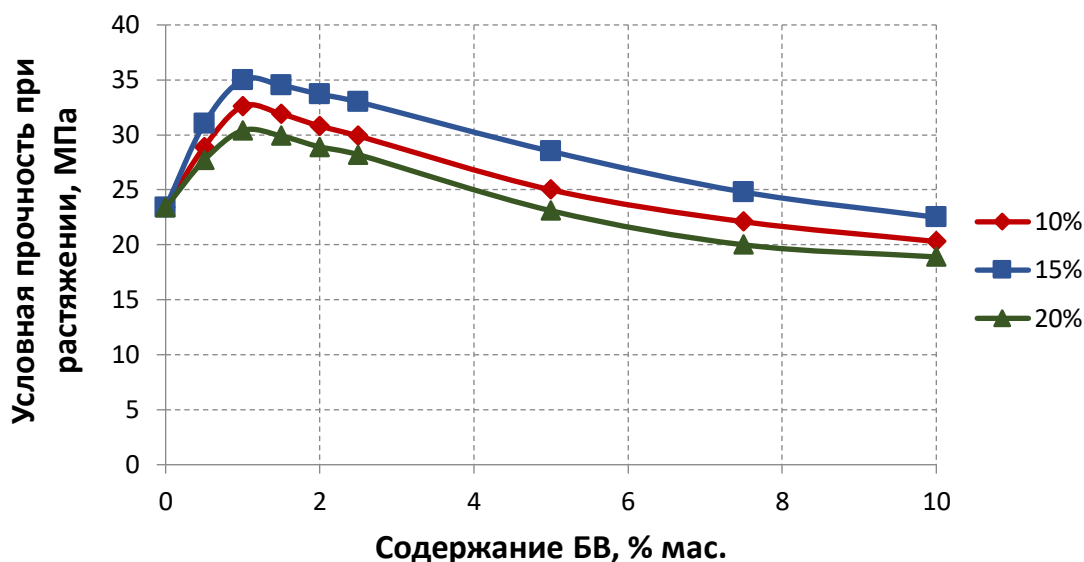


Рисунок 3.7 – Зависимость условной прочности при растяжении (МПа) от степени наполнения ИБВ в количестве 0,5÷10 % мас., модифицированным раствором ВПД с концентрацией от 10 до 20 % мас.

При анализе количественных данных физико-механических показателей выявлено, что наилучшие результаты наблюдаются для образцов КМ, наполненных ИБВ, модифицированным раствором ВПД с концентрацией 15% мас.

Условная прочность при растяжении для образца КМ, наполненного ИБВ в количестве 1,0 % мас., модифицированным 15%-ым раствором ВПД увеличилась на 13 % и составила 33,7 МПа, в сравнении с аналогично наполненным образцом без модификации ВПД.

Такое поведение КМ с использованием ИБВ, модифицированным ВПД, объясняется увеличением адгезионного взаимодействия полимер – наполнитель, а также более равномерным распределением ИБВ в полимерной матрице и, как следствие, к росту взаимодействия на границе раздела фаз полимер – наполнитель (рисунок 3.8).

БВ достаточно гидрофобно. Полярные группы, входящие в состав адгезива, способны несколько увеличивать его гидрофильность, усиливая прочность

связи системы «волокну-адгезив-полимерная матрица». Высокая прочность связи адгезива с полимерной матрицей – ПУ, объясняется также бифильностью адгезива, имеющего высокое сродство, как к волокнам, так и к полимеру. Кроме того, химический состав адгезива подобен таковому полимерной матрицы.



а)



б)

Рисунок 3.8 – КМ с наполнением ИБВ в количестве 10% мас. (натуральная величина): а) не модифицированное ИБВ; б) ИБВ, модифицированное ВПД.

Таким образом, при наполнении КМ ИБВ в количестве от 1 до 10 % мас. отмечено повышение прочностных показателей для образцов КМ, наполненных ИБВ в количестве до 5 % мас. Оптимальное значение наполнения составило 1 % мас. – повышение прочности при растяжении произошло на 50 % (составило 33,7 МПа) по сравнению с ненаполненным аналогом ПУ.

3.2.2 Полиуретановые композиционные материалы, наполненные модифицированным плазмой измельченным базальтовым волокном

Использование ВПД в процессе получения модифицированного ИБВ является «мокрым» способом обработки, имеющим ряд существенных недостатков: длительность процесса, вредность за счет использования растворов ПУ дисперсий, энергоемкость из-за необходимости сушки волокон после обработки, сложного аппаратного оформления. В этой связи предложен инновационный способ модификации поверхности ИБВ в поле высокочастотной емкостной низкотемпературной плазмы. Этот процесс носит название «плазменная модификация» и реализуется в трех основных направлениях: активация, функционализация, планаризация поверхности [5]. Обработку ИБВ проводили при постоянных параметрах: расход газа $g=0,04$ г/с, давление в камере $P=20$ Па, плазмообразующий газ – смесь воздух-аргон (1:1). Варьируемые параметры режимов модификации приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Параметры плазменной обработки

Режим	Мощность W, кВт	Время обработки, мин
1	1,5	5
2	1,5	10
3	1,5	15
4	0,6	5
5	0,8	5
6	1,2	5

Влияние плазменной обработки информативно можно оценивать по изменению краевого угла смачивания. Так, в исследованиях [129-132] выявлена зависимость между краевым углом смачивания Θ волокна и межслоевой сдвиговой прочностью изделий на основе технического текстиля из углеродного волокна, пропитанного клеевой композицией. Установлено, что краевой угол снижается, свидетельствуя тем самым об улучшении смачиваемости и, как следствие, увеличению комплекса физико-механических показателей.

Также в работе [133] при модификации БВ с помощью плазмы пониженного давления в среде аргона получено повышение капиллярности волокна при сохранении прочностных характеристик.

Первоначально исследования проводили на базальтовой ленте [7]. Далее, проводили исследование капиллярности базальтового волокна после высокочастотной (13,56 МГц) емкостной плазменной обработки при пониженном давлении.

Результаты экспериментов, проведенных в настоящем исследовании по определению капиллярного поднятия жидкости для базальтовой ленты, представлены в таблице 3.12 и на рисунках 3.10, 3.11.

Таблица 3.12 – Влияние плазменной обработки БВ на высоту поднятия жидкости (h, мм).

№ опыта	Режим		Высота подъема h, мм	
	Мощность W, кВт	Время обработки, мин	в день обработки	после "отдыха" 5 суток
Контрольный	—	—	47	39
1	1,5	5	58	50
2	1,5	10	64	53
3	1,5	15	64	52
4	0,6	5	61	50
5	0,8	5	56	41
6	1,2	5	62	53

В исследовании эффекта "отдыха" на 5 сутки использованы те же образцы, смачивание которых производилось сразу после обработки.

Из данных рисунка 3.9 видно, что с ростом времени обработки капиллярность растет вплоть до 10 минут обработки. Далее показатель не зависит от времени обработки.

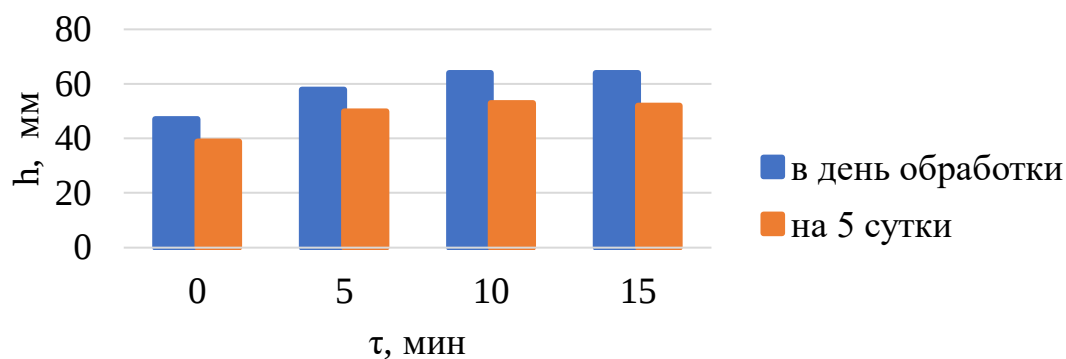


Рисунок 3.9 – Диаграмма зависимости высоты поднятия воды (h , мм) от времени плазмообработки (τ , мин) базальтовой ленты при $W = 1,5$ кВт

Влияние мощности обработки W (кВт) приведено на рисунке 3.10. Зависимость капиллярность – мощность (при 5-минутной обработке) проходит через максимум. Наибольшее значение наблюдается при мощности обработки 0,6 кВт как в день обработки, так и через 5 дней "отдыха".

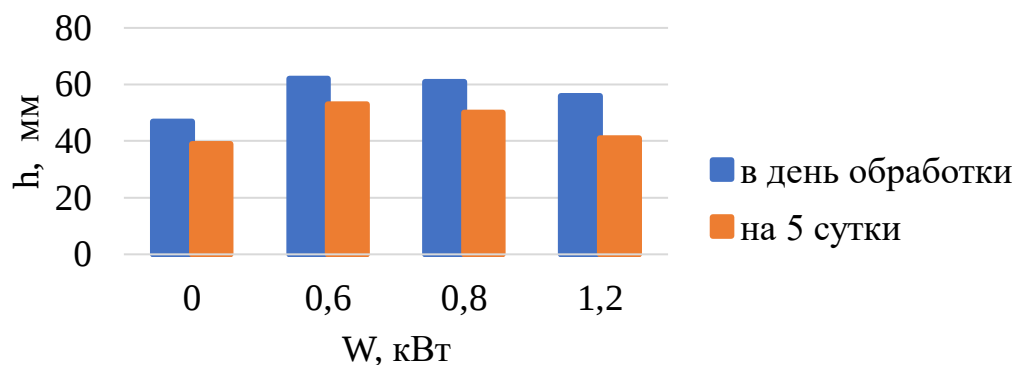


Рисунок 3.10 – Диаграмма зависимости высоты поднятия воды (h , мм) от мощности (W , кВт) обработки базальтовой ленты при, времени плазмообработки 5 мин.

Характерно, что после "отдыха" в течение 5 суток вид зависимости капиллярность – время остался прежним, в то время как показатель закономерно несколько упал по сравнению с h , измеренной сразу после обработки.

Наибольшей капиллярностью обладает лента из БВ при мощности обработки 0,6 кВт. Дальнейший рост мощности не только не увеличивает этот параметр, а, наоборот, приводит к его снижению. Повторная обработка через 5 суток выдержки приводит к более низким результатам, но остается на достаточно высоком уровне [7].

В дальнейшем от использования базальтовой ленты решено отказаться вследствие усложнения технологии ее пропитки и более высокой стоимости по сравнению с измельченным БВ.

Определяли краевой угол смачивания Θ° БВ (таблица 3.13), который позволяет судить об изменениях его поверхностных свойств, что необходимо, когда речь идет об увеличении адгезии на границе раздела фаз волокно-матрица [129, 130].

Таблица 3.13 – Влияние плазменной обработки на величину краевого угла смачивания Θ° БВ

№ опыта	Параметры плазмообработки		Краевой угол смачивания Θ°	
	Мощность W, кВт	Время обработки, мин	в день обработки	после «отдыха» 5 суток
Контроль	–	–	72	80
1	1,5	5	61	67
2	1,5	10	50	61
3	1,5	15	50	61
4	0,6	5	58	69
5	0,8	5	63	76
6	1,2	5	67	69

Зависимость краевого угла от мощности (Θ° – W) проходит через минимум. Наименьшее значение наблюдается при W = 0,6 кВт (времени обработки 5 минут) как в день обработки, так и через 5 дней «отдыха».

Дальнейший рост W не только не уменьшает этот параметр, а, наоборот, приводит к его увеличению. Повторная обработка через 5 суток выдержки приводит к менее выраженному влиянию плазмообработки, но остается на уровне выше необработанного волокна.

Результаты экспериментов по определению величины Θ° БВ представлены на рисунках 3.11 и 3.12. С ростом времени обработки величина Θ° падает вплоть до 10 минут обработки. Далее показатель не зависит от времени обработки.

Характерно, что после «отдыха» в течение 5 суток вид зависимости Θ° – время (рисунок 3.11) остался прежним, в то время как численное значение показателя закономерно несколько повысилось по сравнению с Θ° , измеренным сразу после обработки.

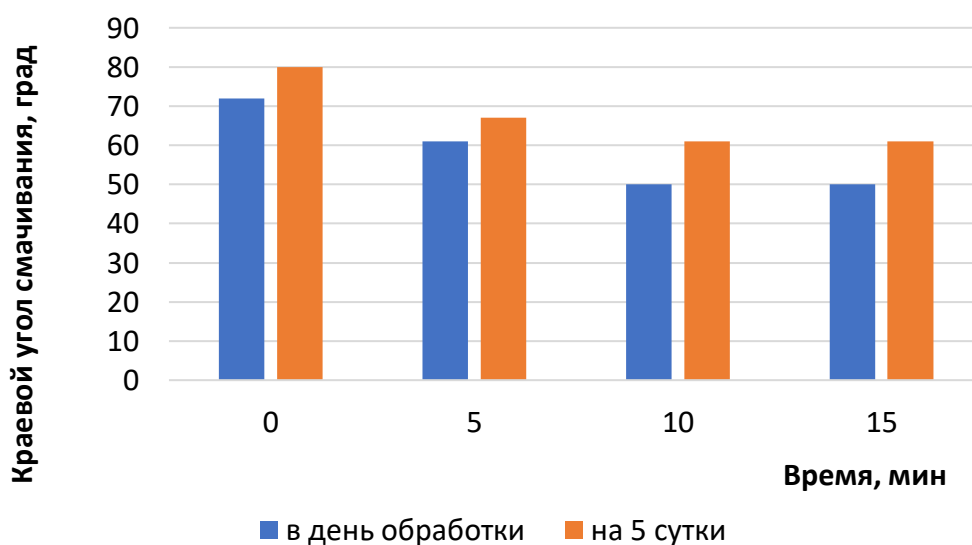


Рисунок 3.11 – Диаграмма зависимости величины краевого угла смачивания (Θ°) от времени (мин) плазмообработки базальтовой нити при $W = 1,5$ кВт

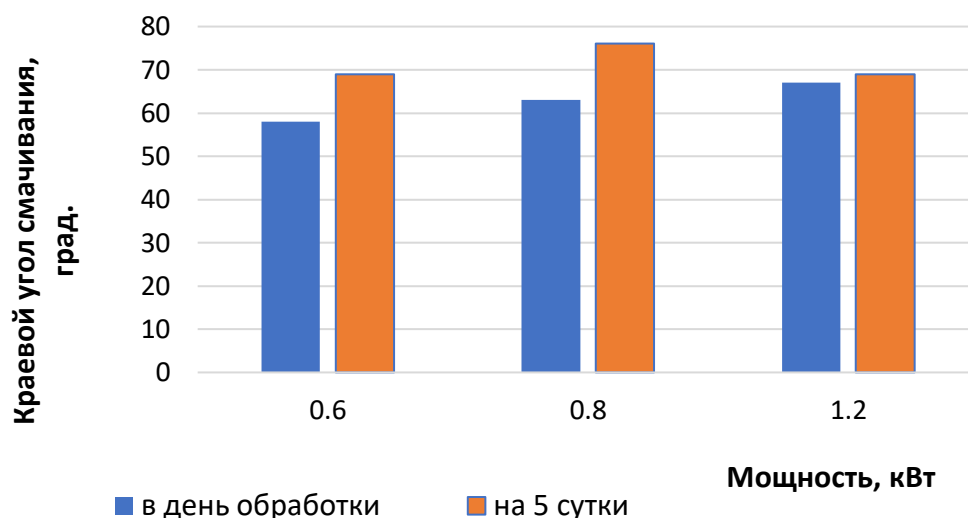


Рисунок 3.12 – Диаграмма зависимости величины краевого угла смачивания (θ°) от мощности (W , кВт) обработки БВ при времени плазмообработки 5 мин.

Анализ полученных данных подтверждает улучшение смачиваемости БВ после его модификации ВЧЕ плазмой пониженного давления. При этом оптимальным режимом плазмообработки, как наиболее эффективно влияющему на адгезионное взаимодействие полимер-наполнитель, следующий: мощность $W = 1,5$ кВт, время обработки 10 минут.

Провели исследование влияния плазмообработки на волокна базальта до и после из измельчения, поскольку механическое воздействие измельчения может оказывать некоторое влияние поверхностные свойства волокна. Результаты исследования КМ с плазмобработанным БВ до и после измельчения представлены в таблицах 3.14, 3.15.

При сравнении данных таблиц 3.14 и 3.15 выявлено, что наилучшим комплексом прочностных свойств обладают КМ, армированные БВ, плазмообработанным после измельчения, в количестве 1,0 % мас.

Таблица 3.14 – Результаты физико-механических показателей КМ, армированных плазмообработанным БВ до измельчения

Показатель	Содержание БВ, % мас.								
	0	0,5	1	1,5	2	2,5	5	7,5	10
Условная прочность при растяжении, МПа	23,4	31,0	35,9	35,5	34,9	34,2	30,9	27,8	25,4
Условная прочность при 100 % удл., МПа	8,9	11,1	11,3	11,0	10,8	10,5	10,3	9,4	9,0
Относительное удлинение при разрыве, %	169	195	197	196	194	190	168	154	149
Твердость, усл.ед.	95	95,2	95,4	95,4	95,5	95,6	95,8	96,1	96,1
Эластичность по отскоку, %	35	36	36	36	36	37	38	40	39
Коэф.истираемости, м ³ /ТДж (см ³ /кВт × ч)	123	123	124	124	124	124	123	123	122

Таблица 3.15 – Результаты физико-механических показателей КМ, армированных плазмообработанным БВ после измельчения

Показатель	Содержание БВ, % мас.								
	0	0,5	1	1,5	2	2,5	5	7,5	10
Условная прочность при растяжении, МПа	23,4	31,2	37,8	37,1	36,3	35,6	32,7	30,3	27,5
Условная прочность при 100 % удл., МПа	8,9	11,3	11,5	11,3	10,9	10,8	10,5	9,7	9,1
Относительное удлинение при разрыве, %	169	197	199	197	195	193	170	160	151
Твердость, усл.ед.	95	95,5	96,1	96,1	96,1	96,2	96,3	97,3	97,1
Эластичность по отскоку, %	35	40	42	42	42	43	44	43	43
Коэф.истираемости, м ³ /ТДж (см ³ /кВт × ч)	123	124	125	125	125	125	124	123	123

По-видимому, механическое воздействие при измельчении БВ несколько нивелирует положительный эффект активации поверхности волокна за счет физического воздействия плазмы. Именно поэтому при переходе к технологическому оформлению процесса получения КМ, наполненного плазмообработанным ИБВ выбрано использование базальтовой фибры-измельченного БВ (Технологический регламент ТР 01-20-23, Приложение Б).

При этом условная прочность при растяжении образцов КМ (1,0 % мас. наполнения БВ) увеличилась на 22% по сравнению с прочностью образца с наполнителем без обработки (30,9 МПа, таблица 3.6) и на 61% по сравнению с ненаполненным аналогом и составила 37,8 МПа. Такие показатели объясняются обработкой ИБВ «холодной» плазмой пониженного давления, приведшей к уменьшению объемной плотности и увеличению удельной площади контакта полимер-наполнитель (таблица 3.2).

Кроме того, улучшение показателей КМ, армированных плазмообработанным ИБВ, по сравнению с КМ, армированными необработанным ИБВ объясняется более равномерным распределением измельченного БВ в полимерной матрице, частичной очисткой от загрязнений и замасливателя, что приводит к увеличению адгезионного взаимодействия волокно - полимерная матрица.

Обобщая приведенные данные, для получения высокопрочных КМ на основе ПУ целесообразно использовать БВ, измельченное до обработки низкотемпературной плазмой ВЧЕ разряда в количестве 1,0 % мас.

3.2.3 Исследование влияния модификации измельченного базальтового волокна на эффективную плотность сетки полиуретановых композиционных материалов

В цепях полиуретанов находятся группы различной полярности, что приводит к возникновению прочных межмолекулярных связей различного типа [40, 134]. Вследствие этого, при формировании трехмерной пространственной сетки в полиуретанах наряду с химическими поперечными связями, происходит образование прочных физических связей. Причем в ряде случаев последние могут играть лидирующую роль в общей системе пространственной сетки [131]. При применении БВ в качестве наполнителя необходимо учитывать, что в полиуретане могут возникать дополнительные физические связи, что должно отразиться на плотности трехмерной сетки. Это в свою очередь, может сказаться на ограничении подвижности полимерных цепей, изменении комплекса физико-механических показателей. С этой точки зрения исследование влияния модификации (плазмообработки и обработка ВПД) ИБВ на эффективность плотности сетки образцов ПУ имеет существенное значение.

Результаты анализа эффективной плотности сетки представлены на рисунке 3.13. Ход кривых эффективной плотности сетки СКУ-ПФЛ от температуры показывает изменения, происходящие в структуре КМ, в зависимости от различно модифицированного ИБВ. При этом во всем интервале исследуемых температур кривая ПУ, содержащего плазмообработанный наполнитель расположена выше, чем аналогичная кривая ПУ, наполненного ИБВ, обработанного ВПД, а также необработанного ИБВ. Необходимо отметить, что все испытываемые образцы материалов при температуре 25°C и выше находятся в аморфном состоянии, поэтому эффектов раскристаллизации не наблюдается. На первом участке

кривой от 25 до 100 °С уменьшение v_e/V происходит плавно в связи со снижением количества недостаточно стойких физических взаимодействий (главным образом водородных связей), количество которых в ряду ПУ+ИБВ, ПУ+ ВПД ИБВ, ПУ+ПлзИБВ увеличивается. В интервале температур от 100÷110 до 140÷150 °С происходит резкое падение значений эффективной плотности сетки.

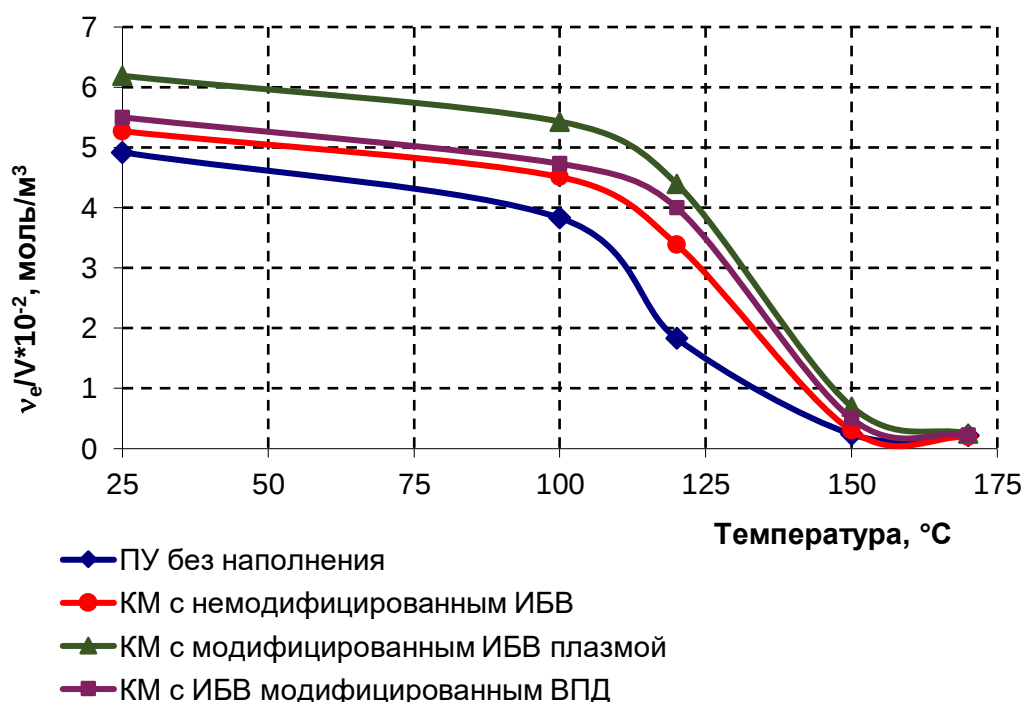


Рисунок 3.13 – Зависимость эффективной плотности сетки (v_e/V) от температуры КМ, наполненных ИБВ в количестве 1,0% мас.

При этом в первую очередь разрушаются слабые химические аллофанатные и биуретовые связи, а с повышением температуры начинают разрушаться и уретановые, образованные в том числе за счет присутствия ИБВ. В зависимости от качества наполнителя доля физических взаимодействий в общем значении эффективной плотности сетки растет в ряду ПУ+ИБВ, ПУ+ ВПД ИБВ, ПУ+ПлзИБВ, поэтому наклон кривой зависимости v_e/V – температура имеет более крутой характер.

При температуре выше 150 °С кривые выходят на плато, а значение v_e/V невысокое и во всех случаях составляет $\sim (0,1 \div 0,2) \times 10^{-2}$ моль/м³. При температуре 140÷150 °С все физические связи и слабые химические (аллофанатные, биуретовые) разрушаются, и значение v_e/V отражает наличие наиболее температуростойких уретановых фрагментов в ПУ.

3.2.4 Исследование термического поведения полиуретановых композиционных материалов, наполненных базальтовым волокном

Помимо высоких прочностных показателей для изделий, работающих в жестких условиях, важным свойством является термическая стойкость.

В данной работе проводили исследование термостойкости образцов КМ методом ТГА, при определении зависимости потери массы (ТГ, % мас.), дифференциальной зависимости потери массы (ДТГ, % мас.).

Оценка термического поведения базальтовых материалов в интервале температур от 20 до 1000 °С приведена на рисунке 3.14. Видно, что с ростом температуры испытания необработанный образец теряет массу в количестве 7,79 % мас. После плазменной обработки масса образца в процессе нагрева также уменьшается, но уже на 3,72 %.

По-видимому, в процессе плазмообработки поверхность волокон очищается от загрязнений, и частично замасливателя. Ход кривых ДСК практически идентичен. Эндозффект при температуре ~ 250 °С можно связать с плавлением и улетучиванием замасливателя базальтового волокна.

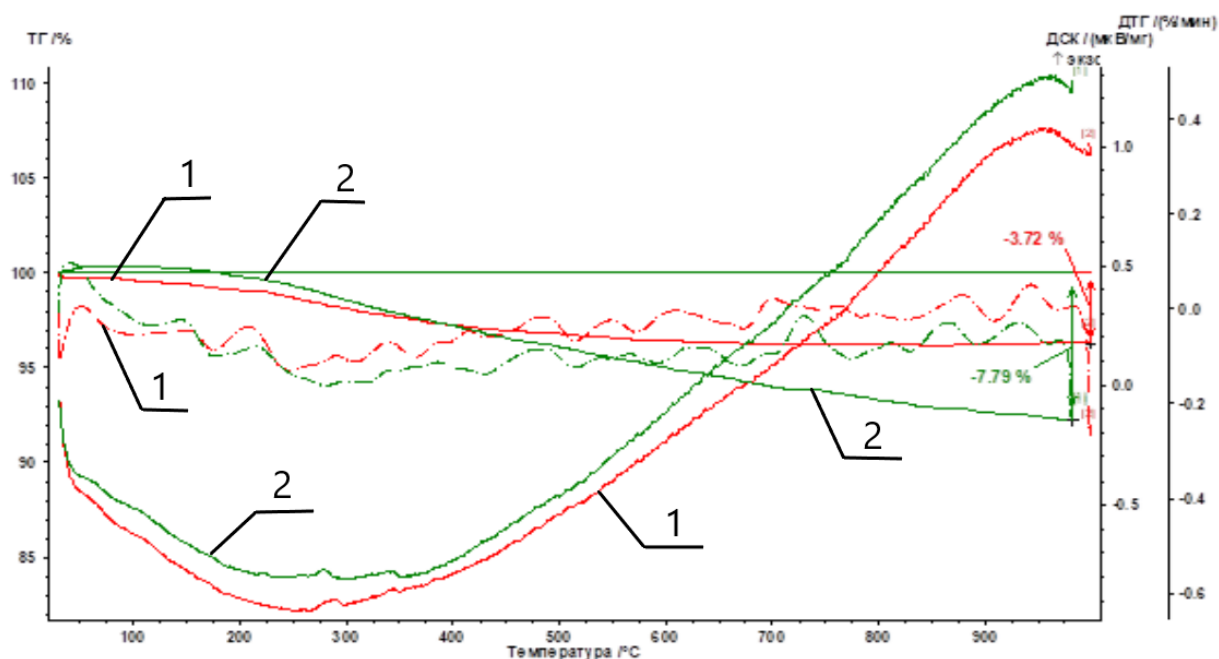


Рисунок 3.14 – ТГ-ДТГ, ДСК-кривые для базальтовой ленты: 1 – образец, не обработанный плазмой, 2 – образец, обработанный плазмой

Постепенно эндозффект переходит в экзотермический пик, который для плазмообработанного образца по площади несколько больше, чем у необработанного, что говорит о затрате большего количества энергии. Структура базальтовых волокон после термической обработки в диапазоне температур до 600 °С практически не меняется и представляет собой стеклообразную фазу алюмосиликатного состава. При нагревании образцов в интервале температур 700÷800°С начинается процесс раскристаллизации материала, а при 800÷1000°С происходит полный переход FeO в Fe_2O_3 .

В таблицах 3.16, 3.17 представлены результаты исследования образцов КМ, наполненных ИБВ в количестве 1,0 % мас. без модификации и с различной обработкой – раствором ВПД и плазмой ВЧЕ.

Таблица 3.16 – Результаты термического анализа ПУ КМ

БВ, % мас.	Обра- ботка БВ	Интервал температур (максимум эффекта), °С				Потеря массы, % мас.	
		Потеря массы, % масс.					
0	–	<u>30-250 (-)</u> 0,12	<u>250-370 (354; 359)</u> 36,57	<u>370-460 (400; 413)</u> 42,21		<u>480-600 (-)</u> 18,1	98
1	–	<u>30-240 (-)</u> 0,11	<u>240-350 (289)</u> 26,73	<u>350-370</u> <u>(345)</u> 13,88	<u>370-460</u> <u>(375)</u> 38,07	<u>460-600 (-)</u> 19,11	97,9
1	ВПД 15%	<u>30-245 (-)</u> 0,48	<u>225-375 (353)</u> 40,01	<u>375-465 (413)</u> 38,23		<u>465-600 (-)</u> 18,77	97,49
0,5	Плаз ма	<u>30-250 (-)</u> 0,15	<u>250-370 (349)</u> 35,1	<u>370-465 (412)</u> 44,67		<u>465-600 (-)</u> 16,03	97
1	Плаз ма	<u>30-250 (-)</u> 0,12	<u>250-370 (354; 359)</u> 36,57	<u>370-460 (400; 413)</u> 42,21		<u>480-600 (-)</u> 18,1	95,95

Таблица 3.17 – Данные потери массы по ТГ-кривым КМ, наполненных ИБВ

ИБВ, % мас.	Обработка БВ	Значение температур (°С) при потерях массы (%)					
		T _{нач} (0%)	5%	10%	25%	50%	T _{кон}
0	–	214	260	295	316	331	387
1	–	224	259	287	307	346	390
1	15%-ый р-р ВПД	240	262	290	310	326	394
1	Плазмой	241	266	291	310	325	402

На рисунках 3.15–3.19 представлены ТГ-ДТГ кривые образцов КМ.

Ход кривых ТГ во всех случаях имеет многоступенчатый характер и состоит из нескольких интервалов: 30÷255 °С, 225÷375 °С, 350÷465 °С и 460÷600 °С. Интенсивная потеря массы начинается в районе 214÷251 °С. При этом, при введении в состав КМ базальтового волокна, закономерно увеличивается температура начала потери массы. Далее начинается интенсивная потеря массы в температурном интервале 225÷465 °С, состоящая из нескольких процессов, связанных с деструкцией основной

полимерной цепи полиуретана. Выше 460 °С процесс потери массы замедляется и при 600 °С наблюдается окончательная деструкция КМ – он практически весь разложился и карбонизировался. Для КМ, наполненного плазмообработанным ИБВ в количестве 1,0 % мас., карбонизированный остаток самый большой.

Интересно отметить, что при нагреве ненаполненного КМ наблюдается только 2 эндозффекта (рисунок 3.15). При наполнении КМ ИБВ количество эндозффектов увеличивается (рисунок 3.16).

Наполнение ИБВ обработанным ВПД, также приводит к росту количества эндозффектов на ДТГ-кривой (рисунок 3.17). КМ с наполненные ИБВ, обработанным плазмой, характеризуются большими по площади эндозффектами, что возможно связано с возникновением дополнительных связей в КМ с использованием плазмообработанного ИБВ (рисунки 3.18, 3.19).

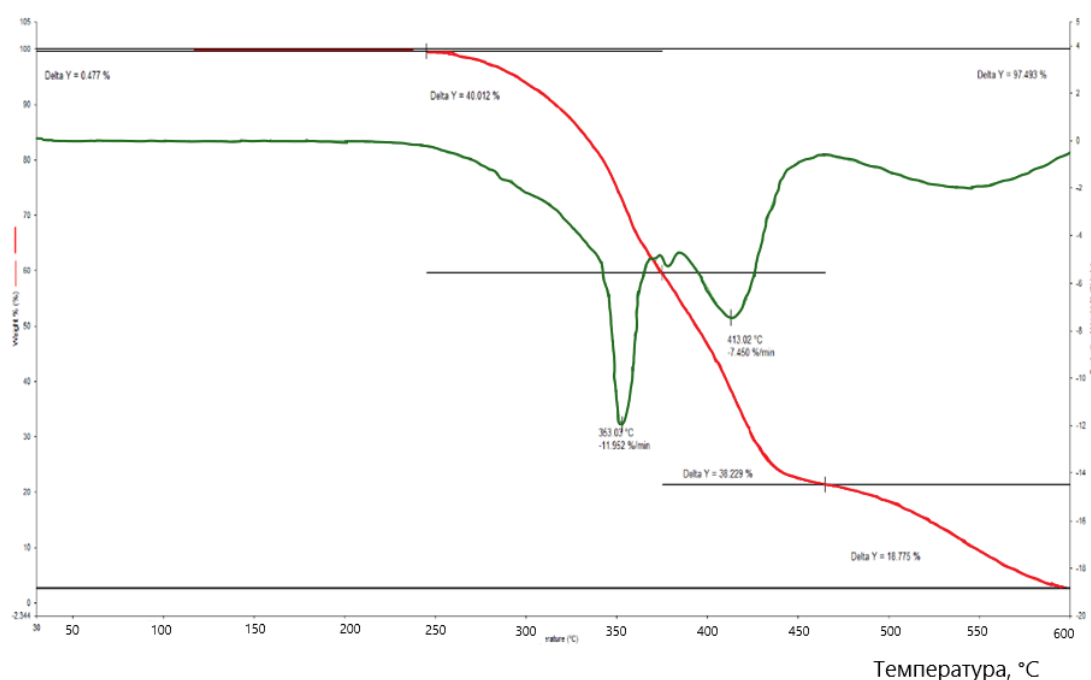


Рисунок 3.15 – Кривые зависимости термического анализа (ТГ, ДТГ) КМ без наполнения

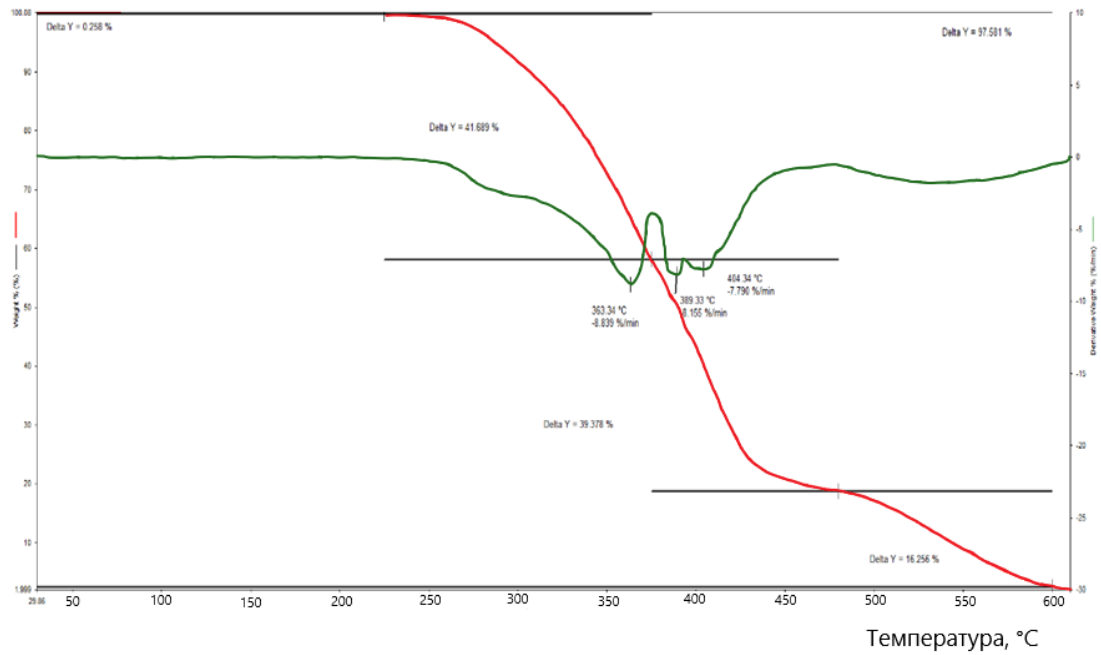


Рисунок 3.16 – Кривые зависимости термического анализа (ТГ, ДТГ) КМ, наполненного ИБВ в количестве 1,0 % мас.

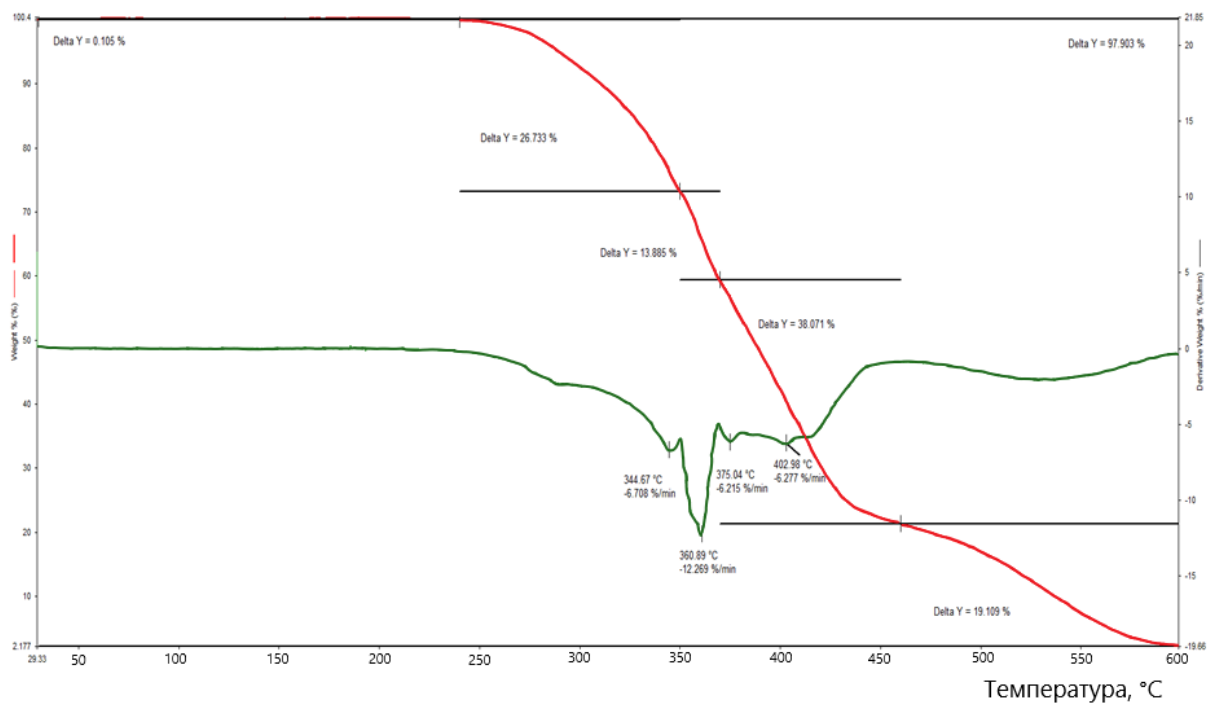


Рисунок 3.17 – Кривые зависимости термического анализа (ТГ, ДТГ) КМ, наполненного ИБВ в количестве 1,0% мас., модифицированными 15%-ым раствором ВПД

Таким образом, наиболее стойкие к высокотемпературным воздействиям оказались КМ, полученные с 1,0% измельченного БВ обработанного плазмой ВЧЕ-разряда. Также выявлено, что 50% потеря массы КМ с плазмобработанным БВ составляет 410 °С и наступает позже на 23 °С, чем ненаполненного аналога, и на 20 °С выше, чем необработанного наполненного аналога.

Таким образом, обобщая данные, приведенные в данном разделе, можно сделать вывод о том, что для получения высокопрочных и температуростойких КМ на основе полиуретанов целесообразно использовать наполнение измельченным базальтовым волокном, обработанным в плазме ВЧЕ разряда в количестве 1,0 % мас.

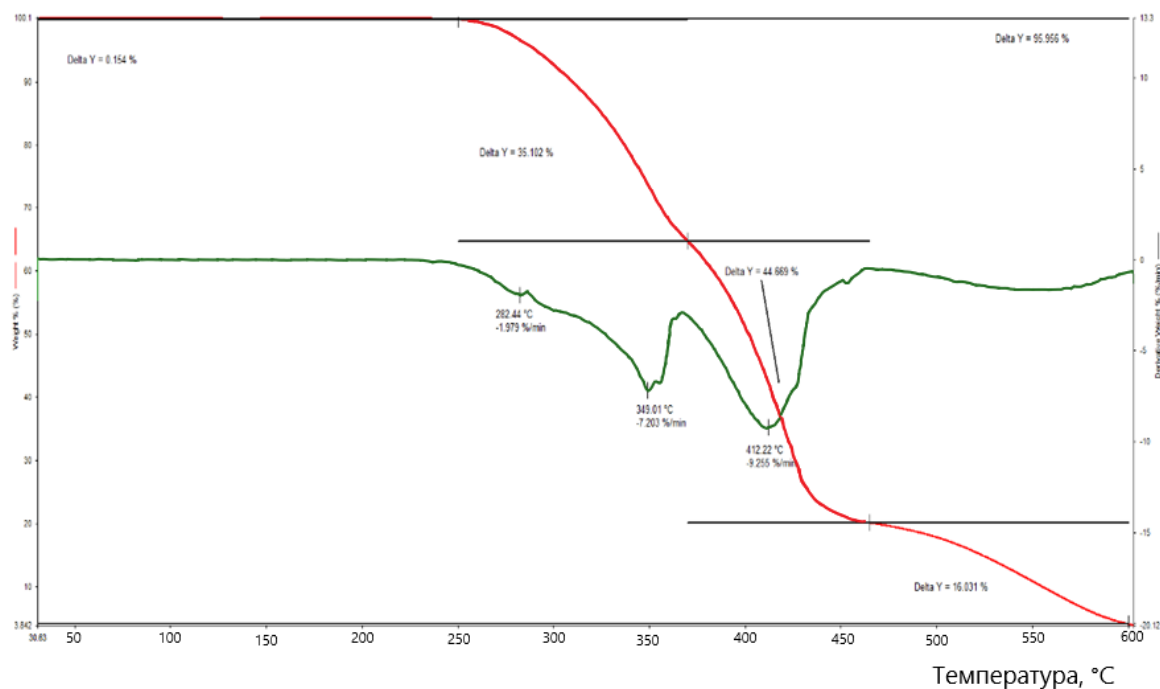


Рисунок 3.18 – Кривые зависимости термического анализа (ТГ, ДТГ) ПУ, наполненного модифицированными плазмой ИБВ в количестве 0,5% мас.

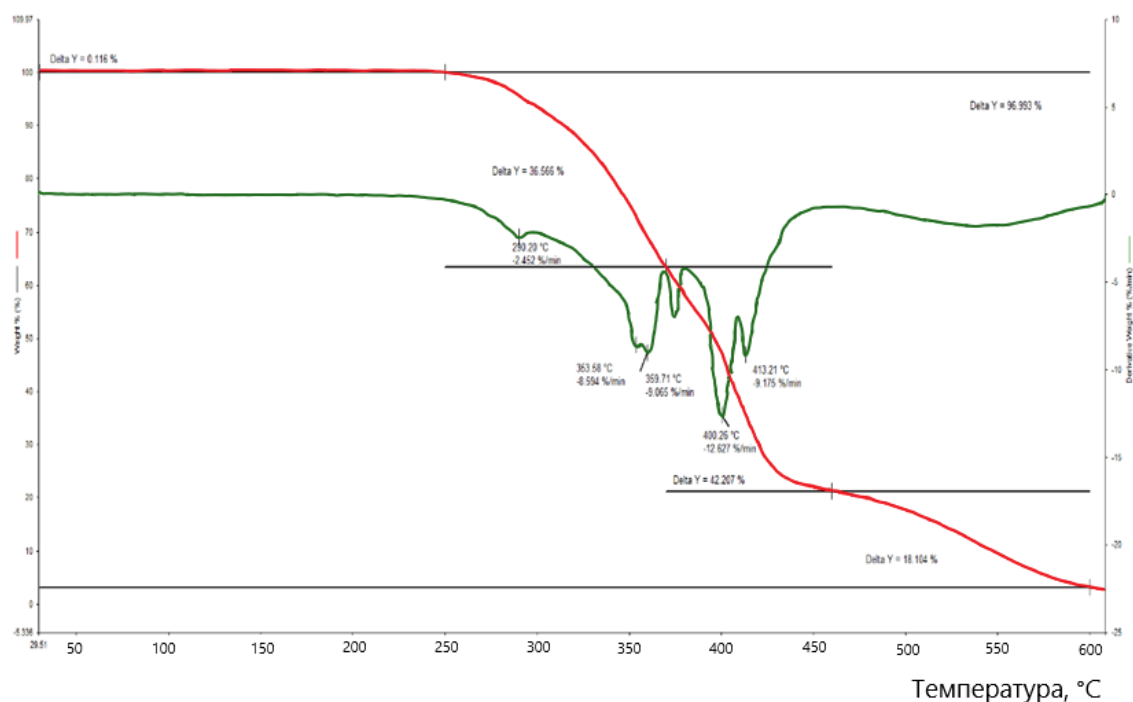


Рисунок 3.19 – Кривые зависимости термического анализа (ТГ, ДТГ) ПУ, наполненного модифицированными плазмой ИБВ в количестве 1,0 % мас.

3.2.5 Исследование стойкости к набуханию полиуретановых композиционных материалов, наполненных измельченным базальтовым ВОЛОКНОМ

Материалы на основе ПУ считаются одними из наиболее стойких полимеров к различным растворителям. Однако есть области их использования, где к композитам на основе ПУ предъявляются чрезвычайно высокие требования по стойкости. В тоже время БВ обладают весьма малой восприимчивостью к влаге и растворам кислот и солей.

Результаты исследований образцов КМ, наполненных ИБВ без обработки представлены в таблице 3.17. Набухание образцов полиуретана без наполнения в дистиллированной воде в течение первых 24 часов дает

увеличение массы на 0,2 %, в течение 14 суток – на 0,37 %. В гексане масса образцов увеличивается за первые сутки на 0,5 %, а за 14 суток до 0,76 %.

Аналогичная картина наблюдается и для образцов, наполненных ИБВ с обработкой как ВПД, так и «холодной» плазмой.

Таблица 3.17 – Равновесная степень набухания образцов КМ, наполненных необработанными ИБВ в дистиллированной воде и гексане. Время экспозиции 14 суток

Содержание ИБВ, % мас.	Степень набухания КМ, % мас.	
	вода	гексан
0,0	0,31	0,73
0,5	0,34	0,74
1,0	0,37	0,76
2,5	0,38	0,77
5,0	0,39	0,78
7,5	0,40	0,79
10,0	0,42	0,80

Провели исследование набухания образцов КМ, наполненных ИБВ, обработанных раствором ВПД с концентрацией от 10 до 20 % мас. Эксперименты проводили в дистиллированной воде и гексане (таблицы 3.18–3.20).

Таблица 3.18 – Равновесная степень набухания образцов КМ, наполненных ИБВ, обработанных 10 %-ым раствором ВПД в дистиллированной воде и гексане. Время экспозиции 14 суток.

Содержание ИБВ, % мас.	Степень набухания КМ, % мас.	
	вода	гексан
1	2	3
0,0	0,31	0,73
0,5	0,32	0,72

Окончание таблицы 3.18

1	2	3
1,0	0,34	0,72
2,5	0,36	0,72
5,0	0,37	0,71
7,5	0,37	0,71
10,0	0,38	0,70

Таблица 3.19 – Равновесная степень набухания образцов КМ, наполненных ИБВ, обработанных 15%-ым раствором ВПД в дистиллированной воде и гексане. Время экспозиции 14 суток.

Содержание ИБВ, % мас.	Степень набухания КМ, % мас.	
	вода	гексан
0,0	0,31	0,73
0,5	0,32	0,70
1,0	0,32	0,69
2,5	0,35	0,54
5,0	0,37	0,53
7,5	0,37	0,55
10,0	0,38	0,56

Таблица 3.20 – Равновесная степень набухания образцов КМ, наполненных ИБВ, обработанных 20 %-ым раствором ВПД в дистиллированной воде и гексане. Время экспозиции 14 суток

Содержание ИБВ, % мас.	Степень набухания КМ, % мас.	
	вода	гексан
0,0	0,31	0,73
0,5	0,34	0,75
1,0	0,39	0,79
2,5	0,40	0,79
5,0	0,41	0,79
7,5	0,42	0,79
10,0	0,43	0,80

По данным исследования набухания образцов видно, что все образцы имеют достаточно высокую стойкость к исследуемым средам (дистиллированная вода и гексан). Однако наиболее высокие показателями по степени набухания имеет образец КМ, наполненный ИБВ, после обработки 15% раствором ВПД.

На основе проведенных исследований по стойкости образцов КМ, наполненных ИБВ, к различным средам показано, что полученные образцы проявляют хорошую гидролитическую и химическую стойкость к таким средам, как дистиллированная вода и гексан. При этом равновесная степень набухания не превышает 0,9 % мас.

Образцы КМ, наполненные ИБВ, обработанным ВПД, также имеют достаточно высокую стойкость к исследуемым средам. Наибольшей стойкостью к набуханию обладает ПУ, наполненные ИБВ, обработанными 15%-ым раствором ВПД. Во всех исследуемых средах стойкость к набуханию КМ, армированных ИБВ, обработанным ВПД выше, чем образцов без обработки адгезивом.

Далее исследовали гидролитическую стойкость образцов КМ, наполненных плазмобработанными ИБВ (таблица 3.21). Сравнение стойкости к набуханию в воде и гексане КМ с наполнением 1,0 % мас. как наиболее прочным, выявило, что во всех случаях материалы, армированные обработанным ИБВ, менее подвержены влиянию воды и гексана (таблица 3.22).

Таблица 3.21 – Равновесная степень набухания образцов КМ, наполненных плазмобработанными ИБВ в дистиллированной воде и гексане. Время экспозиции 14 суток

Содержание ИБВ, % мас.	Степень набухания КМ, % мас.	
	вода	гексан
1	2	3
0,0	0,31	0,73
0,5	0,31	0,70

Окончание таблицы 3.21

1	2	3
1,0	0,30	0,65
2,5	0,32	0,68
5,0	0,34	0,70
7,5	0,36	0,72
10,0	0,38	0,75

Таблица 3.22 – Равновесная степень набухания образцов КМ, наполненных ИБВ в количестве 1,0 % мас. в дистиллированной воде и гексане. Время экспозиции 14 суток

Образец	Степень набухания КМ, % мас.	
	вода	гексан
ПУ без наполнения	0,31	0,73
ПУ, наполненный ИБВ	0,37	0,76
ПУ, наполненный ИБВ, модифицированный 15 %-ым ВПД	0,32	0,69
ПУ, наполненный модифицированный плазмой ИБВ	0,30	0,65

Несмотря на то, что изменения в степени набухания находятся практически в пределах точности эксперимента, наблюдается некоторая тенденция ее роста вплоть до наполнения ИБВ 10,0%. Увеличение степени набухания КМ с ростом наполнения ИБВ в воде и гексане можно связать с недостаточным совершенством пространственной сетки ПУ.

На рисунках 3.20, 3.21 представлена зависимость изменения массы образцов, наполненных ИБВ в количестве 1,0 % мас., обработанных 15%-ым раствором ВПД.

При этом независимо от вида модификации ИБВ стойкость КМ к изученным средам в первую очередь зависит от величины эффективной плотности сетки, которая в случае КМ с плазмобработанным ИБВ наивысшая.

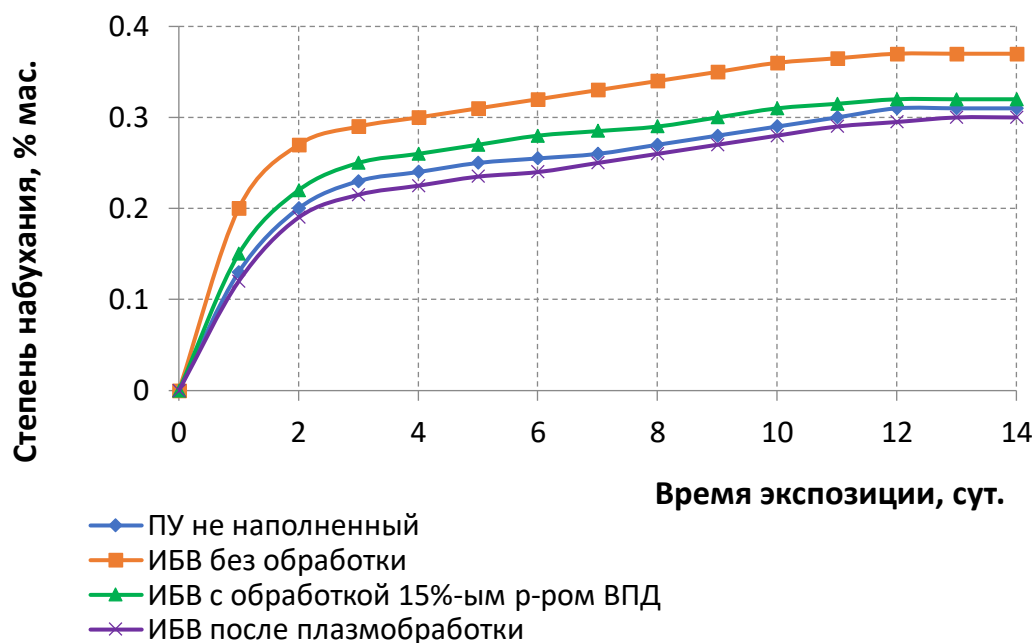


Рисунок 3.20 – Зависимость степени набухания образцов КМ, наполненных ИБВ в количестве 1,0 % мас. Время экспозиции 14 суток, среда – дистиллированная вода.

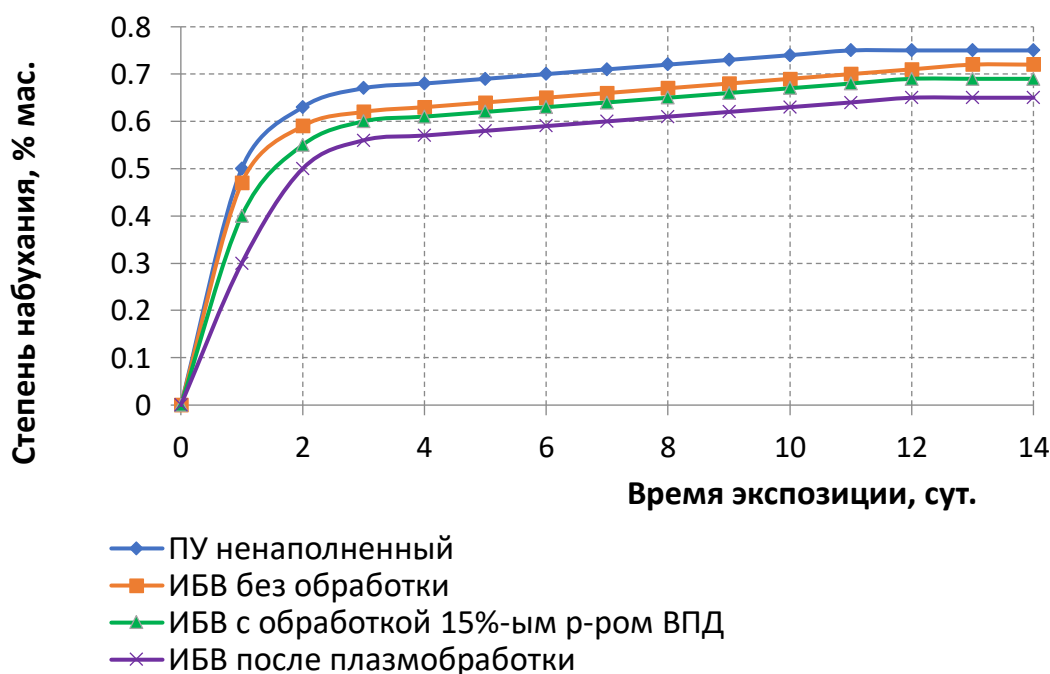


Рисунок 3.21 – Зависимость степени набухания образцов КМ, наполненных ИБВ в количестве 1,0 % мас. Время экспозиции 14 суток, среда – гексан.

3.3. Исследование композиционных материалов на основе пенополиуретана

В нефтехимической промышленности применяются процессы, имеющие повышенные температуры. С целью исключения факторов взаимобмена тепла с атмосферой, а также возможных ожогов, необходимо использовать теплоизоляцию оборудования и трубопроводов. С этой целью можно использовать изделия из изоляционного материала на основе пенополиуретана, выполненные в виде съемных чехлов.

В качестве теплоизоляционного материала широко используется жесткий пенополиуретан (ППУ), характеризующийся высокими теплоизоляционными характеристиками. Но для использования его в качестве быстросъемных чехлов он не подходит, поскольку имеет недостаточную гибкость, что может привести к разрушению материала при выполнении работ по изоляции оборудования, имеющего различные формы. Для этих целей оптимальным является полужесткий пенополиуретан.

Известно, что химическая промышленность является одним из пожароопасных объектов, поэтому одним из важных факторов является минимизация рисков, способствующих или вызывающих горение материала [4, 16]. Для повышения комплекса прочностных свойств, а также увеличения термостабильности, огнестойкости ППУ в данной работе используется базальтовое волокно (БВ), характеризующееся повышенным комплексом прочностных свойств, имеющим широкий диапазон рабочих температур, высокую гидролитическую стойкость и др. [1,2].

Необходимо отметить также, что прочностные характеристики (прочность при растяжении) БВ находится в сопоставляемых значениях с арамидным волокном, в то же время модуль упругости БВ выше стекловолокна.

Благодаря совокупности свойств базальтовое волокно широко применяется для изготовления высокопрочностных композиционных материалов, которые используются в качестве конструкционных, которые имеют более низкую себестоимость по сравнению с арамидными материалами, углепластиком и сталью [5, 10, 12]. Область применения данных материалов достаточно большая – это автомобилестроение, авиастроение, судостроение, строительство и т.д. [13, 19]. БВ также используют для армирования бетонов, при этом улучшается их структура, а также комплекс физико-механических показателей [91].

С целью повышения теплоизоляционных показателей ППУ, а также снижения горючести в качестве наполнителя использовали измельченное БВ.

Для изготовления образцов на основе пенополиуретана использовали измельченное БВ (фибру) размером 6, 12 и 18 мм [3]. Экспериментальные образцы ППУ получали при содержании различных размеров БВ в количестве от 5,0 до 15,0 % мас. Первоначально полученные образцы исследовали на время старта, подъема и кажущуюся плотность (таблицы 3.23-3.25). По результатам исследований выявлено, что с ростом величины волокна, а также степени наполнения увеличиваются все технологические параметры. Это связано с увеличением общей массы наполнителя БВ, которое способствует росту плотности материала [3].

При этом выявлено, что введение волокон размером 18 мм технологически затруднено из-за повышения вязкости материала.

Таблица 3.23 – Технологические параметры вспенивания и кажущаяся плотность ППУ, наполненных ИБВ (размер волокон 6 ± 1 мм)

Показатели	Содержание ИБВ, % мас.			
	0	5	10	15
«Время старта», с	30	31	33	35
«Время подъема», с	86	90	95	100
Кажущаяся плотность, г/см ³	0,060	0,069	0,089	1,049

При исследовании технологических параметров образцов ППУ, наполненных ИБВ (размер волокон 12 ± 1 мм) от 5,0 до 15,0 % мас. (таблица 3.24) выявлено, что, как и для ППУ, наполненным ИБВ размером 6 ± 1 мм (таблица 3.23), с увеличением наполнения ППУ наблюдается повышение параметров вспенивания по сравнению с ненаполненным образцом ППУ [3].

Таблица 3.24 – Технологические параметры вспенивания и кажущаяся плотность ППУ, наполненного ИБВ (размер волокон 12 ± 1 мм)

Показатели	Содержание ИБВ, % мас.			
	0	5	10	15
«Время старта», с	30	34	40	45
«Время подъема», с	86	98	110	120
Кажущаяся плотность, г/см ³	0,060	0,082	0,102	1,113

Это связано с тем, что в композиции присутствует относительно большое количество наполнителя, который несколько «утяжеляет» материал. При этом все показатели несколько ухудшились по сравнению с ППУ, наполненными БВ с размером фибры 6 ± 1 мм (таблица 3.23).

При сравнении технологических параметров ППУ, наполненных ИБВ размером 18 ± 1 мм (таблица 3.25) можно отметить такую же тенденцию повышения всех показателей с ростом количества наполнителя. Но значения всех показателей незначительно ухудшаются (время подъема, время старта, а также кажущаяся плотность увеличивается), по сравнению с образцами ППУ с ИБВ размером 6 и 12 мм. К тому же введение волокон с размером 18 мм технологически затруднительно [3].

Таким образом, по исследованиям технологических параметров образцов ППУ, наполненных ИБВ, можно сделать вывод, что закономерно с ростом степени наполнения несколько увеличиваются такие технологические параметры, как время старта, подъема, а также кажущаяся плотность. При

этом, можно отметить, что полученные образцы ППУ имеют относительно небольшую плотность.

Таблица 3.25 – Технологические параметры вспенивания и кажущаяся плотность ППУ с ИБВ (размер волокон 18 ± 1 мм)

Показатели	Содержание ИБВ, % мас.			
	0	5	10	15
«Время старта», с	30	38	47	52
«Время подъема», с	86	100	114	125
Кажущаяся плотность, г/см ³	0,060	0,090	0,112	1,121

Провели исследование экспериментальных образцов ППУ на комплекс физико-механических показателей (таблицы 3.26–3.28). При оценке полученных результатов при наполнении ППУ БВ размером 6 мм выявлено, что с ростом количества наполнителя материал становится более прочным вплоть до 10 % мас. наполнения. При этом прочность на сжатие увеличилась в среднем на 25 %. При содержании БВ в количестве 15 % мас. прочность на сжатие несколько снижается, но остается на более высоком уровне по сравнению с ненаполненным аналогом [3].

Для ППУ, наполненных БВ с размером более 12 мм наблюдается та же тенденция, что и для образцов, наполненных с БВ размером 6 мм, но значения прочности на сжатие несколько ниже – 0,50 МПа при наполнении в количестве 10 % мас. и 0,46 – при 15 % мас.

При наполнении ППУ БВ размером фибры 18 мм выявлено, что прочность на сжатие снизилась и максимальное значение достигнуто – 0,48 МПа при наполнении 10 % мас. Этот показатель на 7,7 % меньше, чем при наполнении ИБВ с размером 6 мм.

Параметры снижения прочностных характеристик образцов с наполнением волокнами размером 12 и 18 мм может быть связано с

негативным влиянием на прочность материала в связи с нарушением структуры и возможным нарушением ПУ перегородок в материалах. Также можно отметить технологические сложности при введении в ППУ волокон более 12 мм [3].

Таблица 3.26 – Результаты физико-механических показателей ППУ, наполненных ИБВ (размер волокон 6 ± 1 мм) от 0,0 до 15,0 % мас.

Показатель	Содержание ИБВ, % мас.			
	0	5	10	15
Напряжение сжатия при 10%-ной деформации, МПа	0,39	0,44	0,52	0,48
Относительная деформация сжатия при разрушении, %	5,5	5,3	5,2	5,0
Эластичность по отскоку, %	38	35	33	30

Таблица 3.27 – Результаты физико-механических показателей ППУ, наполненных ИБВ (размер волокон 12 ± 1 мм) от 5,0 до 15,0 % мас.

Показатель	Содержание ИБВ, % мас.			
	0	5	10	15
Напряжение сжатия при 10%-ной деформации, МПа	0,39	0,43	0,50	0,46
Относительная деформация сжатия при разрушении, %	5,5	5,4	5,3	5,1
Эластичность по отскоку, %	38	37	35	32

Таблица 3.28 – Результаты физико-механических показателей ППУ, наполненных ИБВ (размер волокон 18 ± 1 мм) от 0,0 до 15,0 % мас.

Показатель	Содержание ИБВ, % мас.			
	0	5	10	15
Напряжение сжатия при 10%-ной деформации, МПа	0,39	0,42	0,48	0,44
Относительная деформация сжатия при разрушении, %	5,5	5,5	5,4	5,3
Эластичность по отскоку, %	38	37	36	33

Таким образом, при исследовании комплекса прочностных показателей выявлено, что лучшие показатели достигнуты для образцов ППУ, наполненных ИБВ с размером 6 мм и количеством 10 % мас.

На рисунке 3.23 представлена зависимость прочности на сжатие образцов ППУ от степени наполнения ИБВ.

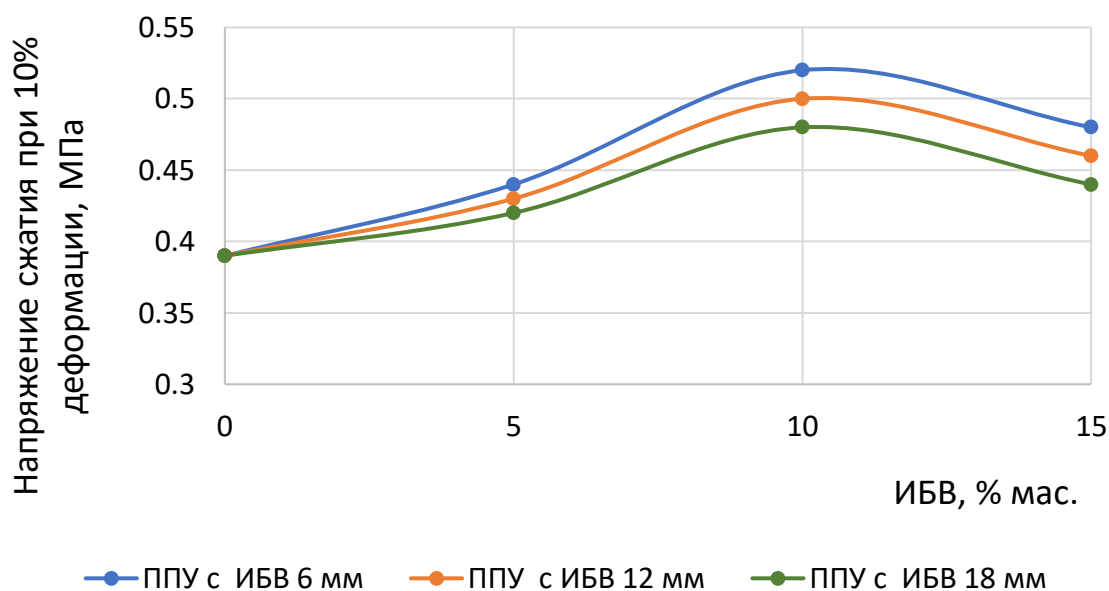


Рисунок 3.23 – Зависимость напряжения сжатия при 10%-ной деформации, (МПа) бразцов ППУ, наполненных ИБВ (размер 6, 12 ,18 мм) в количестве от 0,0 до 15,0 % мас.

Для теплоизоляционных материалов одним из важных показателей является воздухопроницаемость, являющимся способностью материалов и конструкций пропускать воздух под влиянием перепада давления. Поэтому далее исследовали показатель воздухопроницаемости ППУ, наполненных ИБВ с размером волокон 6, 12, 18 $\pm$ 1 мм (таблица 3.29).

По результатам исследований выявлено, что использование наполнителя незначительно понижает воздухопроницаемость, что косвенно доказывает увеличение количества закрытых пор в образцах.

Таблица 3.29 – Показатели воздухопроницаемости (мм/с) образцов ППУ, наполненных ИБВ размером волокон 6, 12, 18 $\pm$ 1 мм

Вид образца	Воздухопроницаемость образцов (мм/с) при содержании ИБВ, % мас.			
	0	5	10	15
ППУ с БВ 6 $\pm$ 1 мм	150	148	144	140
ППУ с БВ 12 $\pm$ 1 мм	150	149	146	142
ППУ с БВ 18 $\pm$ 1 мм	150	150	148	144

На рисунке 3.24 зависимость воздухопроницаемости образцов ППУ, от размера ИБВ приведена наглядно.

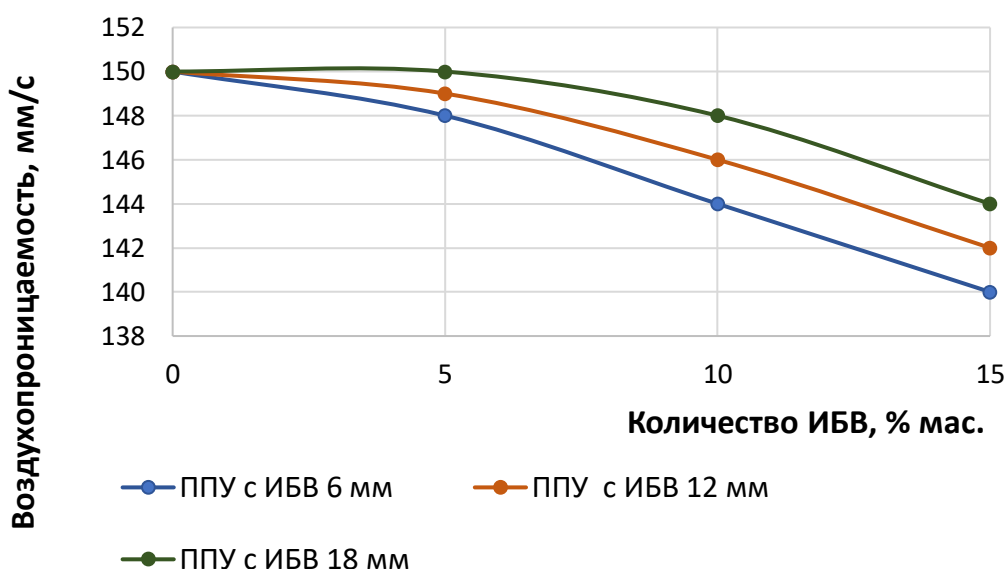


Рисунок 3.24 – Зависимость воздухопроницаемости образцов ППУ, наполненных ИБВ (размер 6, 12, 18 мм) в количестве от 0,0 до 15,0 % мас.

Также важными показателями ППУ являются теплопроводность и горючесть. Результаты исследования образцов ППУ с ИБВ на свойства теплопроводности и огнестойкости приведены в таблицах 3.30-3.32, из которых видно, что введение ИБВ способствует незначительному росту коэффициента теплопроводности, а также снижению скорости горения [3].

При этом отмечена тенденция снижения скорости горения образцов при введении в композицию ППУ ИБВ размером 12 и 18 мм (таблицы 3.31,3.32). Лучшие результаты достигнуты при введении 15 % мас. ИБВ размером 18 мм – снижение скорости горения на 9 % по сравнению с добавлением ИБВ размером 6 мм и составило 98 мм/с.

Таблица 3.30 – Результаты теплопроводности и горючести образцов ППУ, наполненных ИБВ (размер волокон 6 ± 1 мм) от 0,0 до 15,0 % мас.

Показатель	Количество ИБВ, % мас.				Антипирен ТХЭФ, 10% мас.
	0	5	10	15	
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	0,030	0,031	0,032	0,034	0,031
Скорость горения, мм/мин	385	310	96	92	78

Таблица 3.31 – Результаты теплопроводности и горючести образцов ППУ, наполненных ИБВ (размер волокон 12 ± 1 мм) от 0,0 до 15,0 % мас.

Показатель	Количество ИБВ, % мас.				Антипирен ТХЭФ, 10% мас.
	0	5	10	15	
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	0,030	0,032	0,033	0,034	0,031
Скорость горения, мм/мин	385	220	104	96	78

Таблица 3.32 – Результаты теплопроводности и горючести образцов ППУ, наполненных ИБВ (размер волокон 18 ± 1 мм) от 0,0 до 15,0 % мас.

Показатель	Количество ИБВ, % мас.				Антипирен ТХЭФ, 10% мас.
	0	5	10	15	
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	0,030	0,032	0,034	0,034	0,031
Скорость горения, мм/мин	385	218	112	98	78

Таким образом, наличие в составе ППУ негорючего ИБВ увеличивает стойкость к горению ППУ с его использованием, приближаясь к скорости горения огнезащищенного материала, что является положительным качеством, так как позволяет исключить применение дорогостоящего и вредного антипирена – трихлорэтилфосфата или других, применяемых при получении ППУ [3].

В результате проведенных исследований выявлено, что полученные ППУ, наполненные ИБВ от 5 до 15 % мас., обладают высокими физико-механическими показателями и относительно высокой степенью защищенности от горения. Наилучшими показателями огнестойкости обладают образцы, наполненные ИБВ в количестве 15 % мас. Также по полученным исследованиям можно сделать вывод, что использование ИБВ в качестве наполнения целесообразнее, чем использование антипирена, так как в этом случае достигается основная цель – придание ППУ негорючести. При этом ППУ стал незначительно плотнее и несущественно потерял в теплоизолирующих свойствах. С другой стороны, увеличение плотности ППУ приводит к возрастанию прочностных свойств.

При этом оптимальным размером волокна ИБВ является 6 мм с его наполнением в количестве 10 % мас.

ГЛАВА 4 ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В данной главе приводятся технологические схемы получения высоконагруженного композиционного материала на основе литьевого полиуретана, наполненного измельченным модифицированным базальтовым волокном, а также композиционного материала на основе полужесткого пенополиуретана, наполненного измельченным базальтовым волокном для изготовления теплоизоляционных чехлов химического оборудования и средств контроля. На разработанные материалы представлены технологические регламенты и приведено их экономическое обоснование. Результаты, представленные в главе, опубликованы в работах [1, 3, 5].

4.1 Технология производства композиционного материала на основе полиуретана, наполненного измельченным базальтовым волокном

Проведенные исследования позволили разработать технологический процесс получения композиционного материала, наполненного модифицированным измельченным базальтовым волокном. Блок-схема получения КМ представлена на рисунке 4.1.

Аппаратурное оформление технологического процесса получения КМ с модифицированным ИБВ представлено на принципиальной технологической схеме получения КМ (рисунок 4.2). Разработанный технологический регламент ТР 01-20-25 данного процесса представлен в приложении Б.

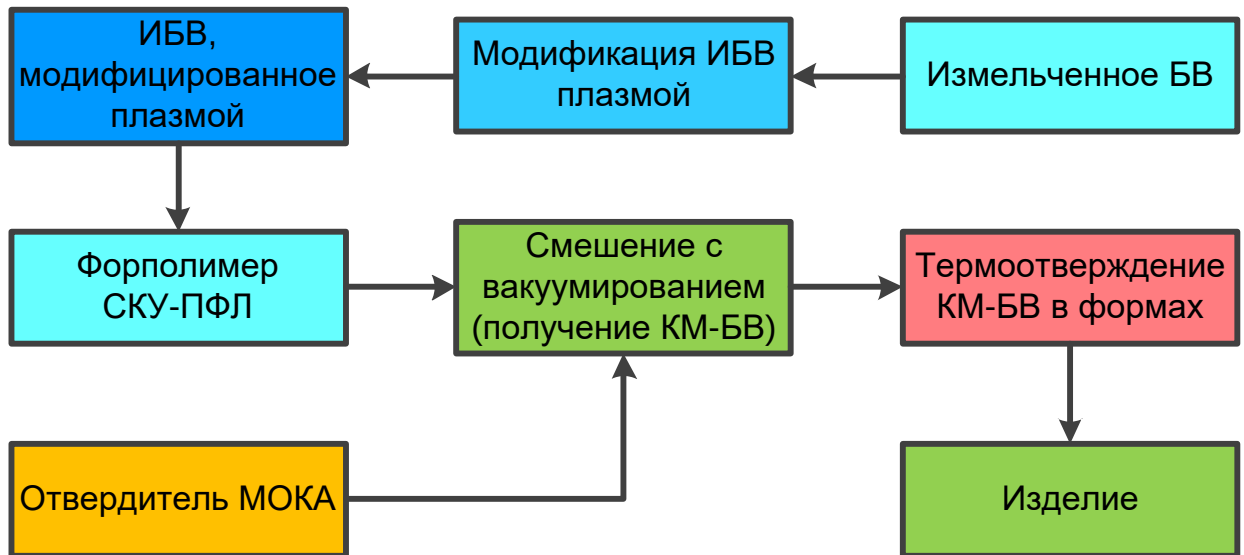


Рисунок 4.1 – Блок-схема получения композиционного материала, наполненного модифицированным ИБВ

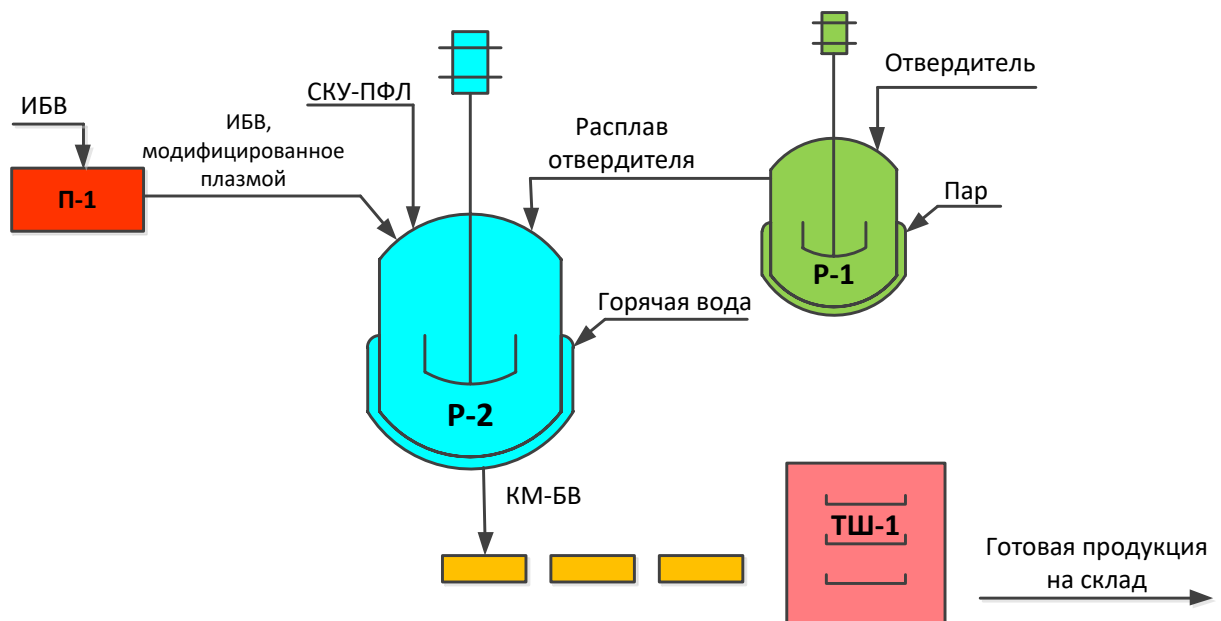


Рисунок 4.2 – Принципиальная технологическая схема получения КМ с ИБВ, модифицированным плазмой: P-1, P-2 – реактор; П-1 – плазмотрон; ТШ-1 – камера термоотверждения.

Технологический процесс производства КМ-БВ включает следующие технологические операции:

ТО1 – Модификация ИБВ плазмой;

ТО2 – Расплавление отвердителя МОКА;

ТО3 – Приготовление КМ с ИБВ, модифицированным плазмой;

ТО4 – Отверждение изделий.

Требования к контролируемым технологическим параметрам представлено в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Контролируемые технологические параметры

Наименование технологических операций	Контролируемые параметры
ТО1 – Модификация ИБВ плазмой	- напряжение на аноде – $3,0 \pm 0,1$ кВ; - сила тока – $0,5 \pm 0,02$ А; - время обработки – $2,5 \pm 0,1$ мин; - расход плазмообразующего газа (воздух-аргон 1:1) – $0,04$ г/с; - давление в вакуумной камере – $20,0 \pm 0,1$ Па; - мощность разряда – $1,5 \pm 0,1$ кВт; - время обработки – $10 \pm 0,2$ мин.
ТО2 – Расплавление отвердителя МОКА	Температура – 60 ± 3 °С Время – 15 мин.
ТО3 – Приготовление КМ с ИБВ, модифицированным плазмой	Температура – 120 ± 3 °С Время – 2 часа
ТО4 – Отверждение изделий	- температура 120 ± 5 °С в течение 24 часов; - термостатирование при температуре 23 ± 5 °С в течение 14 суток.

ТО1 – Модификация ИБВ плазмой

Плазменная обработка измельченного БВ проводится в высокочастотной емкостной (ВЧЕ) плазменной установке (рисунок 4.3).

ТО2 – Расплавление отвердителя МОКА

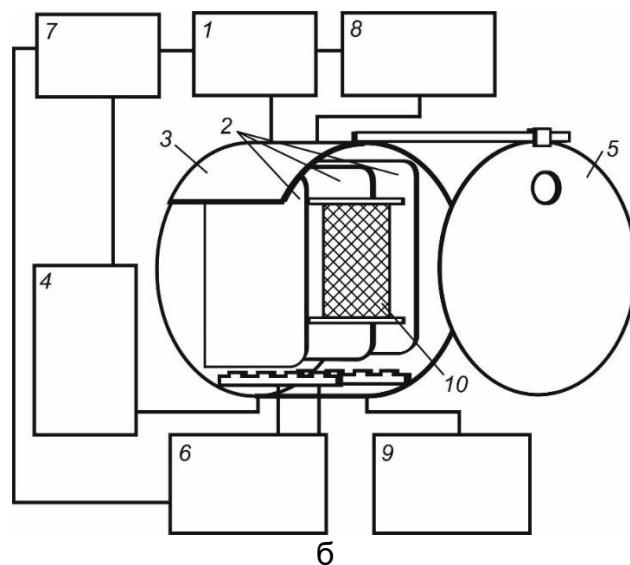
Далее в реактор поз. Р-1 (рисунок 4.2) вводят отвердитель МОКА и разогревают до температуры 110 °С.

ТО3 – Приготовление КМ с ИБВ, модифицированным плазмой

Форполимер СКУ-ПФЛ-100 загружают в реактор поз. Р-2 (рисунок 4.2) и разогревают до температуры 60 ± 3 °С. Далее вводят измельченное модифицированное ИБВ и перемешивают в течение 15 минут. После получения однородной массы вводят разогретый в реакторе поз.Р-1 отвердитель. Полученную реакцию массу перемешивают в течение 5 минут.



а



б

Рисунок 4.3 – Опытно-промышленная ВЧЕ плазменная установка для модификации материалов: а – внешний вид установки; б – схема установки: 1 – ВЧЕ генератор; 2 – электроды; 3 – вакуумная камера; 4 – система откачки воздуха; 5 – крышка вакуумной камеры; 6 – система подачи рабочих газов; 7 – система управления; 8 – система охлаждения; 9 – диагностический комплекс; 10 – модифицируемый образец

ТО4 – Отверждение изделий

Полученную в реакторе поз.Р-2 композиционную массу выливают в металлические формы, предварительно разогретые при температуре

120 ± 5 °С. Далее формы с КМ-БВ помещают в камеру поз.ТШ-1 и оставляют для отверждения при 120 ± 5 °С в течение 24 часов. После чего полученные изделия вынимают из форм и оставляют при температуре 23 ± 5 °С в течение 14 суток.

Разработанная технология производства композиционного материала КМ-БВ на основе полиуретана СКУ-ПФЛ, наполненного измельченным модифицированным базальтовым волокном, с положительным заключением апробирована в ООО «Доркомтехника», г.Москва в качестве элементов снегоуборочных машин.

4.2 Обоснование экономической эффективности производства композиционного материала, наполненного измельченным базальтовым волокном, модифицированным плазмой

По технологическим рекомендациям, описанным в п. 4.1, рассчитана с экономической точки зрения эффективность производственного цикла для композиционного материала, наполненного измельченным модифицированным базальтовым волокном. Расчет экономической эффективности осуществляется на основе данных по вводу в производственный цикл следующих технологических узлов:

- реактор Р-1;
- реактор Р-2;
- высокочастотная емкостная (ВЧЕ) плазменная установка;
- камера термоотверждения ТШ-1

В таблице 4.2 представлены данные по экономическим затратам, связанные с закупкой и вводом новых производственных линий по производству композиционного материала, наполненного измельченным

модифицированным базальтовым волокном. Для промышленного производства спрогнозирован штат сотрудников и фонд заработной платы в таблице 4.3. Расходные и сырьевые производственные материалы представлены в таблице 4.4.

Подсчет затрат на ввод в производство оборудования, на фонд заработной платы на сырье и расходные материалы осуществляется на основе среднего количества рабочих дней в году. Тариф на электроэнергию на первый квартал 2025 года составляет 6,68 руб./кВт×ч. Затраты на электроэнергию ($З_э$), заработную плату ($З_п$) и годовую программу ($З_{гп}$) рассчитываются по формулам 4.1–4.3.

$$З_э = Э_{По} \times T_ч \times T_д \times C_э, \quad (4.1)$$

$$З_{зп} = (З_п + H_o) \times T_м, \quad (4.2)$$

$$З_{гп} = З_э + З_{зп} + C_o + P_т, \quad (4.3)$$

где:

$Э_{По}$ – средняя потребляемая электроэнергия производственной линии, кВт;

$T_ч$ – рабочее время производственной линии в день, ч;

$T_д$ – количество рабочих дней в год;

$C_э$ – стоимость электроэнергии, руб./кВт×ч;

$З_{зп}$ – заработная плата в месяц, руб.;

H_o – налоговые отчисления из заработной платы в месяц, руб.;

$T_м$ – количество рабочих месяцев в году;

C_o – стоимость оборудования, руб.;

$P_т$ – расходы на обслуживание производственной линии, руб.

Оценка экономического эффекта производства композиционного материала, наполненного измельченным модифицированным базальтовым волокном, рассчитывается на основе прибыли от оптовых продаж готового изделия.

Произведен анализ рынка композиционных материалов.

Таблица 4.2 – Перечень затрат для ввода в производство оборудования

Затраты	Реактор Р-1	Реактор Р-2	Плазменная установка	Камера термоотверждения ТШ-1
Стоимость, тыс.руб.	3 000,00	5 000,00	10 000,00	3 600,00
Время работы в день, ч	5,0	12,0	1,0	24,0
Средняя потребляемая мощность, кВт	1,5	1,5	60	4,0
Текущее обслуживание, тыс. руб/год	1000,0	1000,0	1500,00	500,0

Таблица 4.3 – Затраты на заработную плату

Затраты	Технолог	Начальник смены	Оператор реакторного блока	Оператор плазмообработки	Машинист	Слесарь-наладчик
Количество человек	1	1	2	2	2	2
Заработная плата, руб/мес	90000	85000	75000	75000	70000	60000
Процент отчислений на социальное страхование, %	30,2	30,2	30,2	30,2	30,2	30,2
Сумма отчислений на социальное страхование, руб/(мес. ×чел)	27180	25670	22650	22650	21140	18120

Таблица 4.4 – Расход и стоимость материалов для производства 1 тн КМ-БВ

Сырье	Единица измерения	Норма расхода сырья с учетом потерь 10% на 1 кг. продукта	Цена за единицу продукции, руб. с НДС	Стоимость, руб., с НДС
Форполимер	кг	913,5	295,0	269 482,5
Отвердитель	кг	157,5	750,0	118 125,0
Диоктилсебацинат	кг	110,0	450,0	49 500,0
Базальтовое волокно	кг	10,5	50,0	525,0
Аргон	нсм ³	40,0	125,0	5000,
ИТОГО	—	—	—	437632,5

В таблице 4.5 представлены данные по ценообразованию продукта на 1 кг за 7 лет проекта.

Таблица 4.5 –Ценообразование продукции КМ-БВ на 7 лет проекта

Наименование показателя	руб. с НДС						
	1 год	2 год	3 год	4 год	5 год	6 год	7 год
Постоянные расходы за год	5698340,40	7577777,56	7377183,64	7239239,52	7079362,70	6906053,34	6877653,0
Переменные расходы на 1 кг	1586	1586	1586	1586	1586	1586	1586
Себестоимость за 1 кг	3632	2669	2430	2276	2162	2080	2023
Цена за 1 кг	5100	5100	5100	5100	5100	5100	5100

Таким образом, для расчета точки безубыточности мы получили все необходимые данные. Рассчитаем точку безубыточности за 7 лет проекта.

Точка безубыточности рассчитывается по следующей формуле (4.4):

$$Tб = FC/(P-AVC), \quad (4.4)$$

где,

FC– общие постоянные затраты за год, руб.;

P – цена товара, руб.;

AVC– переменные затраты на единицу продукта, руб.

На рисунке 4.4 представлена рассчитанная точка безубыточности за 7 лет проекта.

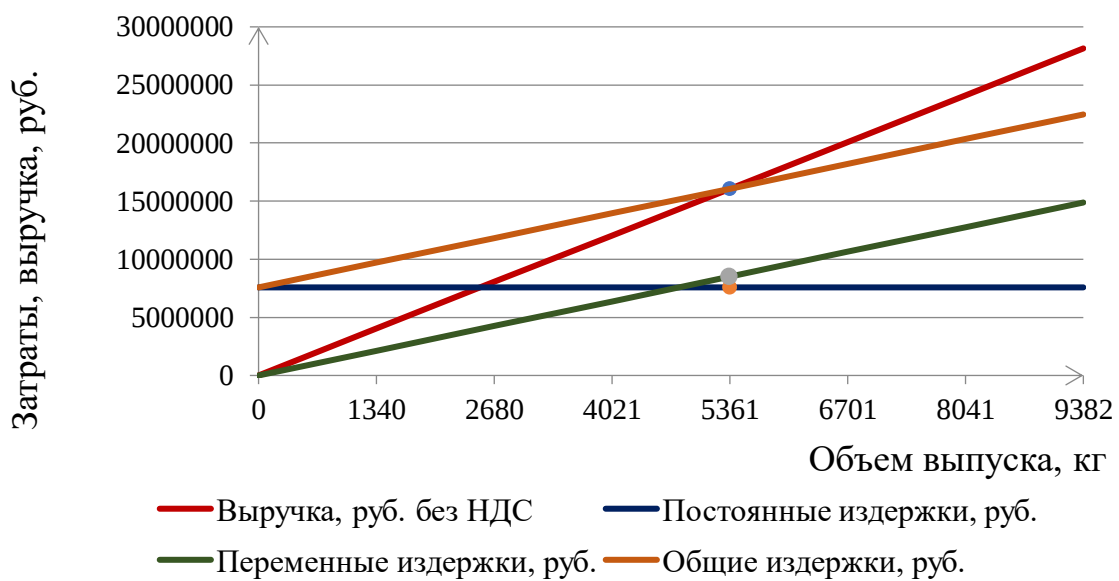


Рисунок 4.4 – График точки безубыточности

На основе данных таблицы Г.1, Приложения Г рассчитаем чистый дисконтированный доход на 7 лет по формуле (4.5):

$$NPV = \sum (CF_i / (1+r)^n) - \sum (I / (1+r)^n), \quad (4.5)$$

где NPV – чистый дисконтированный доход, руб.;

CF_i– денежный поток от текущих операций, руб.;

R- ставка дисконтирования, отн.ед.;

n- количество лет;

I - денежный поток от инвестиционных операций, руб.

В проекте чистый дисконтированный доход за 7 лет больше 0, составил 46984779,51 руб., значить проект следует принять.

Дисконтированный срок окупаемости инвестиций – время, которое требуется, чтобы инвестиция обеспечила достаточные поступления денежных средств для возмещения инвестиционных расходов.

Для расчета дисконтированного срока окупаемости инвестиций построим график зависимости чистого дисконтированного дохода от количества лет, указанного на рисунке 4.5.

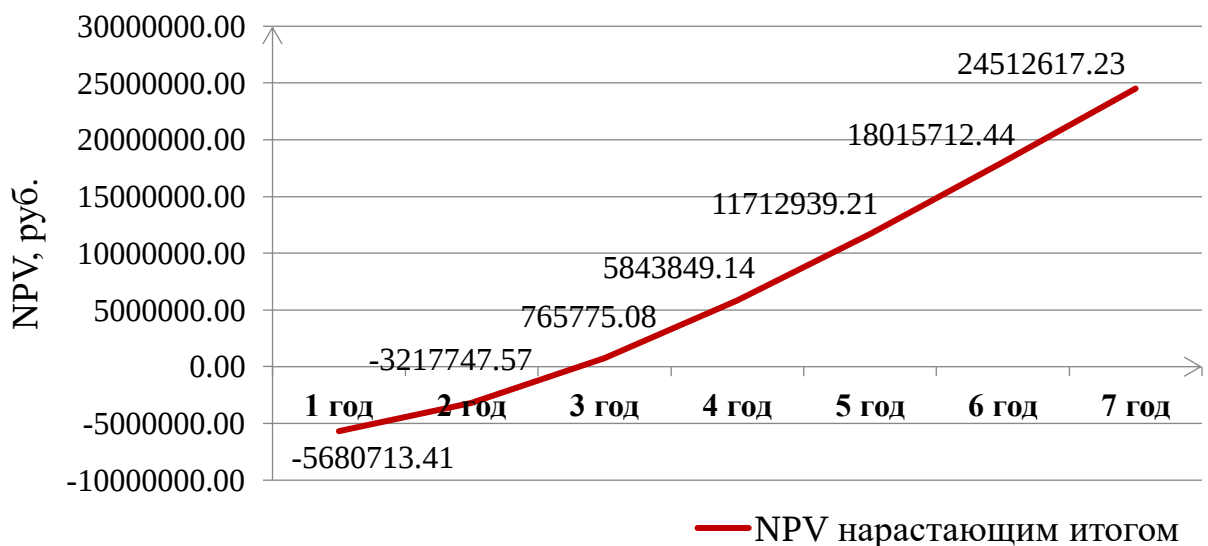


Рисунок 4.5 – Дисконтированный срок окупаемости инвестиций

Из рисунка 4.5 видно, что дисконтированный период окупаемости инвестиций 2 года, так как NPV на второй год становится положительным.

Индекс доходности инвестиций рассчитывается по формуле (4.6):

$$PI = \sum ((CF_i) / (1+r)^n) / \sum (I / (1+r)^n), \quad (4.6)$$

где:

PI – индекс доходности, отн.ед.

Рассчитаем внутреннюю норму доходности по формуле (4.7):

$$IRR = r_1 + ((NPV_1 - (r_2 - r_1)) / (NPV_1 - NPV_2)), \quad (4.7)$$

где:

r_1 – ставка дисконтирования, при котором чистый дисконтированный доход положителен;

r_2 – ставка дисконтирования, при котором чистый дисконтированный доход отрицателен;

NPV_1 – чистый дисконтированный доход при коэффициенте r_1 ;

NPV_2 – отрицательное значение чистого дисконтированного дохода при коэффициенте r_2 .

Внутренняя норма доходности, рассчитанная по формуле (4.7):

$$IRR = 0,94 + \frac{(-5281982,01 \times (0,96 - 0,94))}{-5281982,01 - (-2819660,67)} = 0,95 \approx 95\%$$

На рисунке 4.6 показана внутренняя норма доходности.

Размер внутренней нормы доходности инвестиций 95% больше, чем ставка дисконтирования 20%, поэтому проект можно принять.

На основании анализа рынка композиционного материала, наполненного измельченным базальтовым волокном, были выявлены сильные стороны проекта: географическая близость к покупателям и поставщику сырья по сравнению с конкурентами.

Объем инвестиций в проект составляет 23 940 000,00 руб. (вид инвестиций: оборудование 21 600 000,00 руб., транспортные средства 2 100 000,00 руб., прочие основные средства 200 600,00 руб., нематериальные активы 40 000,00 руб.).

Ценообразование продукта в проекте: стоимость 5 100,00 руб за 1 кг продукции. Цена в проекте такая же, как и у конкурентов. При этом качество продукта выше, поскольку используется модифицированное базальтовое

волокно, которое повышает прочностные характеристики готового продукта КМ-БВ.

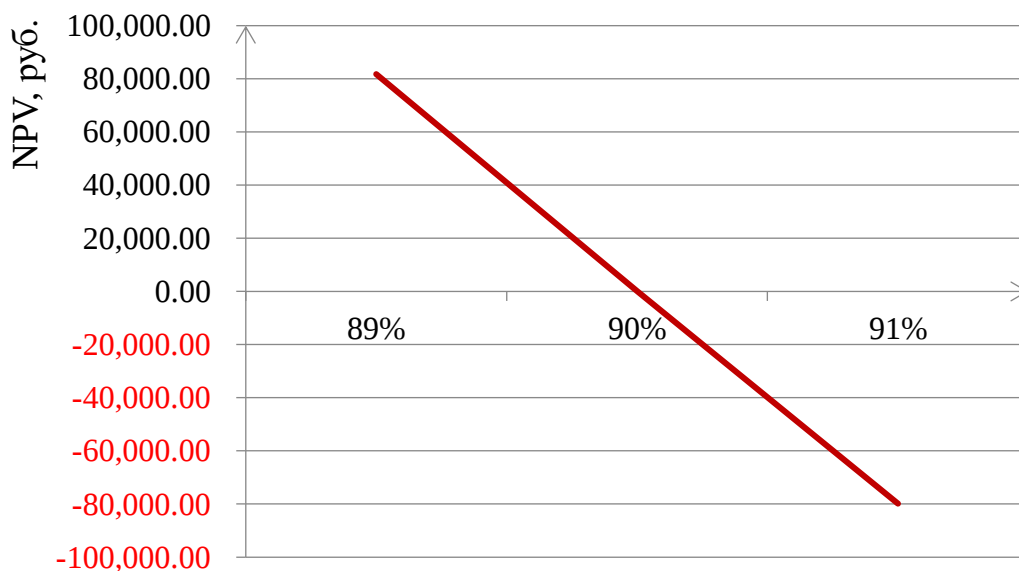


Рисунок 4.6 – Внутренняя норма доходности инвестиций

Оценка рисков проекта при помощи расчета точки безубыточности показала, что в 1 и во 2 год – проект находится в зоне допустимого риска (т.е. возможна потеря прибыли), начиная с 3 года по 7 год – проект находится в безрисковой зоне.

Проведенная оценка эффективности проекта показала, что проект экономически эффективен и его можно принять, так как:

- чистый дисконтированный доход за весь срок проекта – 24908543,61 руб. (положителен);
- дисконтированный период окупаемости – 2 года;
- индекс доходности за весь срок проекта – 7,19 отн.ед. (больше 1 отн.ед.);
- внутренняя норма доходности за весь срок проекта – 95% (при требуемой норме доходности 20% в год).

4.3 Технология производства полужесткого пенополиуретана, наполненного измельченным базальтовым волокном

Синтез полужесткого ППУ с ИБВ проводился по принципиальной технологической блок-схеме (рисунок 4.7).

Аппаратурное оформление технологического процесса получения композита на основе ППУ с ИБВ представлено на принципиальной технологической схеме (рисунок 4.8). Разработанный технологический регламент ТР 02-20-25 данного процесса представлен в приложении В.

Технологический процесс производства ППУ-БВ включает следующие технологические операции:

- ТО 1 – Загрузка компонентов в литьевую машину;
- ТО2 – Синтез полужесткого ППУ-БВ;
- ТО3 – Нарезка на теплоизоляционные маты и упаковка.

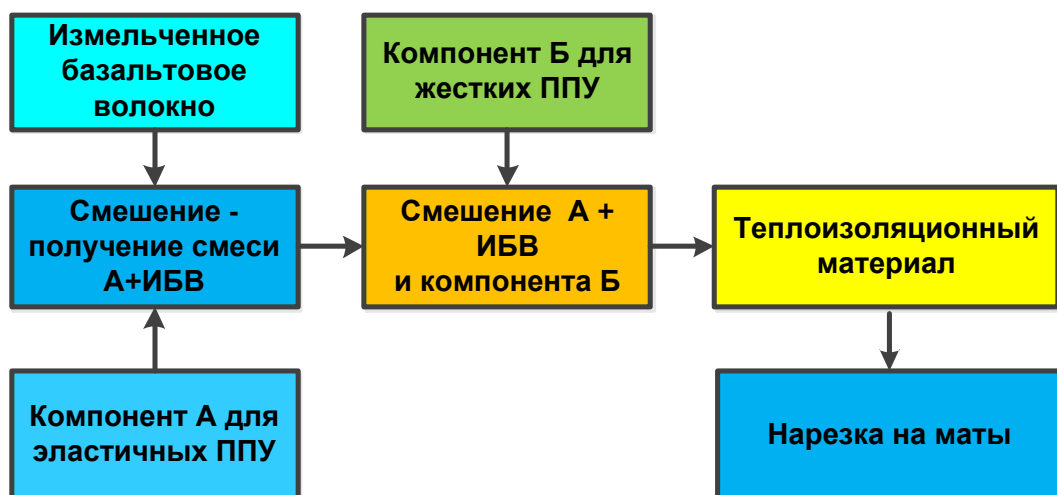


Рисунок 4.7 – Блок-схема получения полужесткого ППУ, наполненного ИБВ

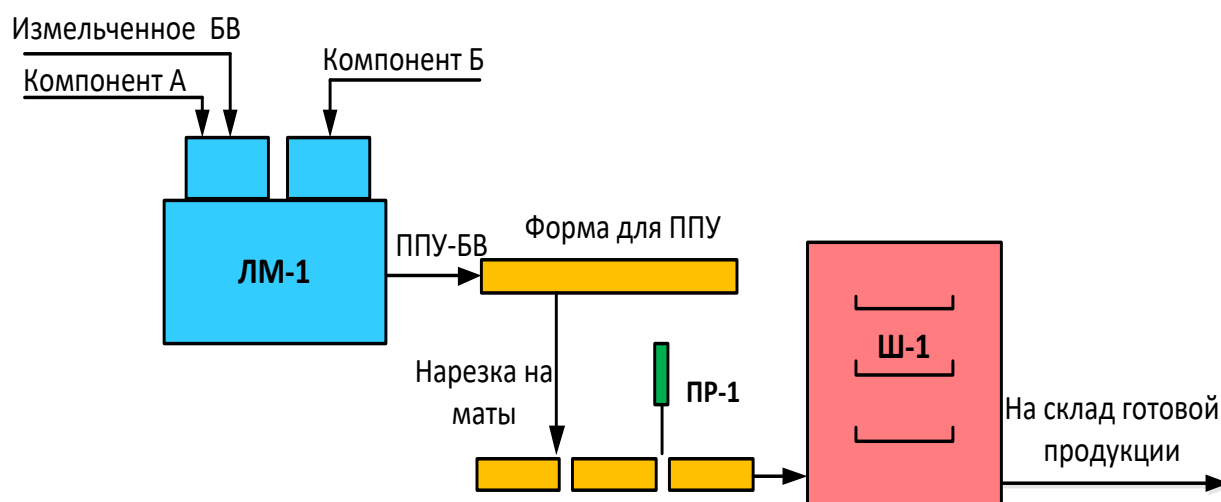


Рисунок 4.8 – Принципиальная технологическая схема получения полужесткого ППУ, наполненного ИБВ: ЛМ1 – литевая машина; Ш-1 – камера термоотверждения; ПР-1 – пила для резки ППУ.

Требования к контролируемым технологическим параметрам представлено в таблице 4.6.

ТО1 Загрузка компонентов в литевую машину

Компонент А из тары поставщика (бочки) заливается в емкость для компонента А литевой машины поз. ЛМ-1. Далее расчетное количество измельченного БВ загружается в емкость для компонента А литевой машины поз. ЛМ-1. Для получения однородной массы перемешивают в течение 5 минут.

Таблица 4.6 – Контролируемые технологические параметры

Наименование технологической операции	Контролируемые параметры
1	2
ТО 1 – Загрузка компонентов в литевую машину	Температура 60÷80 °С – термостатирование компонента

Окончание таблицы 4.6

1	2
ТО2 – Синтез полужесткого ППУ-БВ	Скорость перемешивающего устройства 3000 об/мин; Температура синтеза – 60÷80 °С; Время вспенивания 1-2 мин.
ТО3 – 3 Нарезка на теплоизоляционные маты и упаковка	Температура 23±5 °С

Компонент Б перед употреблением термостатируется в течении 2 суток при температуре (60÷80) °С для полной гомогенизации продукта. Затем компонент Б заливается в емкость для компонента Б литьевой машины поз. ЛМ-1.

Массовое соотношение компонентов А: Б: наполнитель = 1: 0,6: 0,1.

ТО2 – Синтез полужесткого ППУ-БВ

Изготовление ППУ-БВ производится в литьевой машине поз. ЛМ-1. Для работы ЛМ-1 включают дозировочные насосы, с помощью которых происходит подача компонента А + ИБВ и компонента Б в расчётных количествах в высокоинтенсивное перемешивающее устройство (пистолет), где при скорости 3000 об/мин происходит смешение компонентов. Полученная смесь выливается в форму, предварительно смазанную адгезионной смазкой. Для облегчения извлечения ППУ-БВ внутреннюю поверхность формы смазывают антиадгезионной смазкой. Вспенивание композиции происходит в течении 1÷2 минут. При этом фиксируется время старта и время подъема пены. Полное отверждение ППУ-БВ происходит в течение 24 часов.

ТО3 – Нарезка на теплоизоляционные маты и упаковка

После отверждения ППУ-БВ его нарезают с помощью специальной пилы для резки поз. ПР-1 на теплоизоляционные маты и оставляют в шкафу поз.Ш-1 для окончательного отверждения в течение 24 часов.

Далее производят упаковку теплоизоляционных матов в полиэтилен.

Разработанная технология производства полужесткого пенополиуретана, наполненного измельченным базальтовым волокном ППУ-БВ в ООО «Пенополиуретан», г.Казань.

4.4 Обоснование экономической эффективности производства полужесткого пенополиуретана, наполненного измельченным базальтовым волокном

По технологическим рекомендациям, описанным в п. 4.3, рассчитана с экономической точки зрения эффективность производственного цикла для изделий из полужесткого пенополиуретана, наполненного измельченным базальтовым волокном. Расчет экономической эффективности осуществляется на основе данных по вводу в производственный цикл следующих технологических узлов:

- литьевая машина;
- камера термоотверждения Ш-1;
- пила для резки ППУ.

В таблице 4.7 представлены данные по экономическим затратам, связанные с закупкой и вводом новых производственных линий по производству композиционного материала, наполненного базальтовым волокном. Для промышленного производства спрогнозирован штат сотрудников и фонд заработной платы в таблице 4.8. Расходные и сырьевые производственные материалы в таблице 4.9.

Подсчет затрат на ввод в производство оборудования, на фонд заработной платы на сырье и расходные материалы осуществляется на основе среднего количества рабочих дней в году. Тариф на электроэнергию на первый квартал 2025 года составляет 6,68 руб./кВт×ч. Затраты на электроэнергию ($Z_э$), заработную плату ($Z_п$) и годовую программу ($Z_{гп}$) рассчитываются по формулам 4.1–4.3.

Оценка экономического эффекта для производства полужесткого пенополиуретана, наполненного базальтовым волокном, рассчитывается на основе прибыли от оптовых продаж готового изделия.

Таблица 4.9 – Перечень затрат для ввода в производство оборудования

Затраты	Литьевая машина ЛМ-1	Пила для резки ПР-1	Камера термоотверждения ТШ-1	Формы
Стоимость, тыс.руб.	8 820,00	200,0	3 600,00	1 700,00
Время работы в день, ч	3	3	8	8
Средняя потребляемая мощность, кВт	23	0,9	55	–
Текущее обслуживание, тыс. руб/год	1 000,00	100,00	500,00	100,00

Таблица 4.8 – Затраты на заработную плату

Затраты	Технолог	Начальник смены	Оператор литьевой машины	Рабочий	Машинист	Слесарь-наладчик
Количество человек	1	1	4	5	2	2
Заработная плата, руб/мес	90000	85000	75000	75000	70000	60000
Процент отчислений на социальное страхование, %	30,2	30,2	30,2	30,2	30,2	30,2
Сумма отчислений на социальное страхование, руб/(мес. ×чел)	27180	25670	22650	22650	21140	18120

Таким образом, для расчета точки безубыточности мы получили все необходимые данные. Рассчитаем точку безубыточности за 7 лет проекта.

Точка безубыточности рассчитывается по формуле 4.4.

На рисунке 4.9 представлена рассчитанная точка безубыточности за 7 лет проекта.

На основе данных таблицы Г.2, Приложения Г рассчитаем чистый дисконтированный доход на 7 лет по формуле 4.5.

В проекте чистый дисконтированный доход за 7 лет больше 0, составил 46984779,51 руб., значить проект следует принять.

Дисконтированный срок окупаемости инвестиций – время, которое требуется, чтобы инвестиция обеспечила достаточные поступления денежных средств для возмещения инвестиционных расходов.

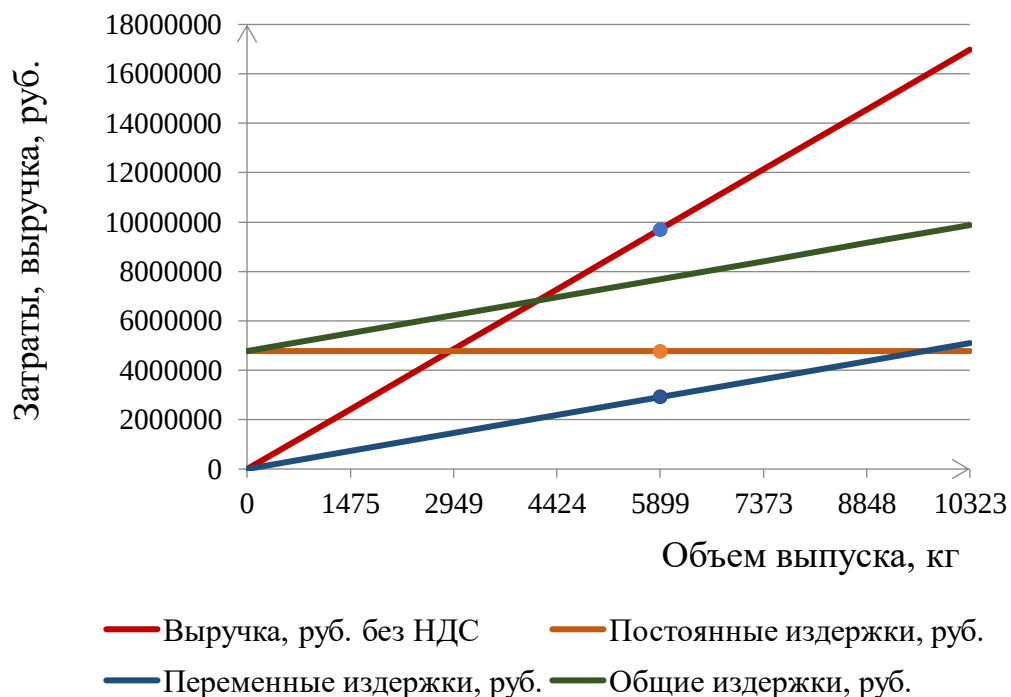


Рисунок 4.9 – График точки безубыточности

Для расчета дисконтированного срока окупаемости инвестиций построим график зависимости чистого дисконтированного дохода от количества лет, указанного на рисунке 4.10.

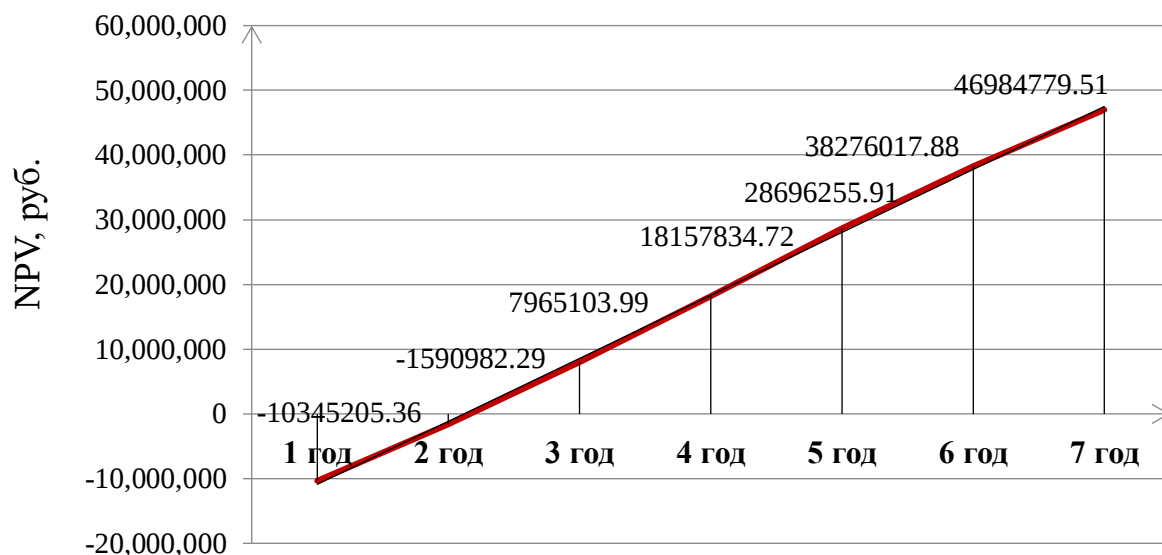


Рисунок 4.10 – Дисконтированный срок окупаемости инвестиций

Из рисунка 4.10 видно, что дисконтированный период окупаемости инвестиций более 2 лет, так как NPV в 3 год становится положительным.

Индекс доходности инвестиций рассчитывается по формуле 4.6.

Внутренняя норма доходности, рассчитанная по формуле 4.7:

$$IRR = 1,06 + \frac{(103821,95 \times (1,08 - 1,06))}{103821,95 - (-101918,84)} = 107 \%$$

На рисунке 4.11 показана внутренняя норма доходности.

Размер внутренней нормы доходности инвестиций 107 % больше, чем ставка дисконтирования 20%, поэтому проект можно принять.

На основании анализа рынка полужесткого пенополиуретана были выявлены сильные стороны проекта: географическая близость к покупателям и поставщику сырья по сравнению с конкурентами.

Объем инвестиций в проект составляет 16 530 500,00 руб. (вид инвестиций: оборудование 14 320 000,00 руб., транспортные средства 1 900 000,00 руб., прочие основные средства 270 500,00 руб., нематериальные активы 40 000,00 руб.).

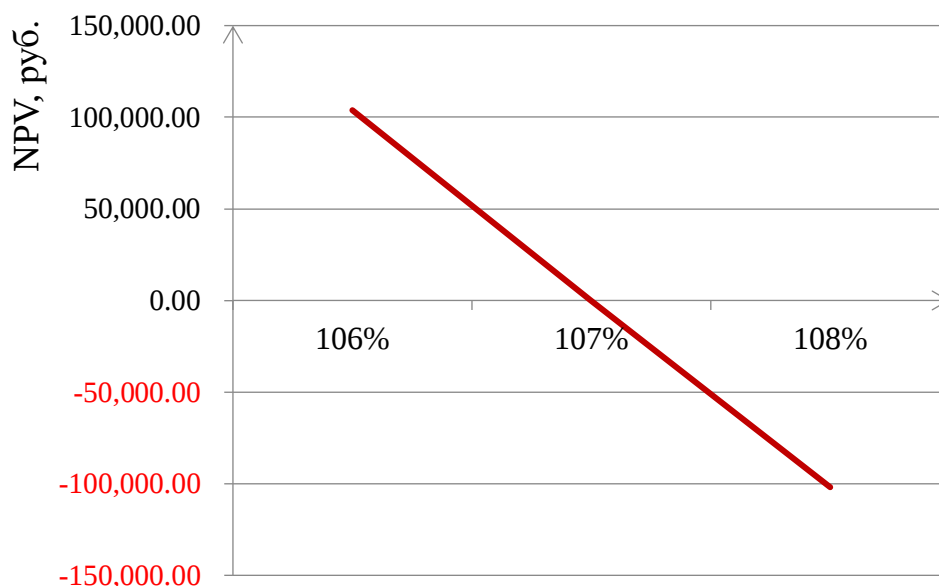


Рисунок 4.11 – Внутренняя норма доходности инвестиций

Оценка рисков проекта при помощи расчета точки безубыточности показала, что с 1 года до 4 года – проект находится в зоне допустимого риска (т.е. возможна потеря прибыли), начиная с 5 года по 7 год – проект находится в безрисковой зоне.

Проведенная оценка эффективности проекта показала, что проект экономически эффективен и его можно принять, так как:

- чистый дисконтированный доход за весь срок проекта – 46984779,51 руб. (положителен);
- дисконтированный период окупаемости – 2 года 2 месяца;
- индекс доходности за весь срок проекта – 4,52 отн.ед. (больше 1 отн.ед.);
- внутренняя норма доходности за весь срок проекта – 107% (при требуемой норме доходности 20% в год).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан способ получения композиционного материала на основе монолитного литьевого полиуретана, наполненного измельченным базальтовым волокном в количестве 1,0% мас., заключающийся в порционном введении базальтового волокна в форполимер на основе полиокситетраметилэгликоля и 2,4 толуиленидиизоцианата (СКУ-ПФЛ-100) с последующим отверждением 4,4'-метилена-бис-(о-хлоранилином) (МОКА).

Выявлено, что наиболее высоким уровнем физико-механических показателей обладают материалы, наполненные базальтовым волокном в количестве 1,0 % мас., прочность при растяжении которых увеличилась на 32 % по сравнению с ненаполненным образцом и достигла 30,9 МПа, что объясняется образованием дополнительной пространственной сетки в композите за счет взаимодействия гидроксильных групп, присутствующих на поверхности базальтового волокна с изоцианатными группами форполимера СКУ-ПФЛ-100.

2. Проведена обработка измельченного базальтового волокна раствором водно-полиуретановой дисперсии с концентрацией от 10 до 20 % мас. Выявлено, что лучшим комплексом прочностных показателей обладают композиционные материалы, наполненные базальтовым волокном, обработанным 15%-ным раствором водно-полиуретановой дисперсии за счет более равномерного распределения наполнителя в полимерной матрице и бифильности полиуретановой дисперсии, что приводит к увеличению адгезионного взаимодействия системы «волокно-адгезив-полимерная матрица».

Проведена модификация базальтового волокна с помощью плазмы высокочастотного емкостного разряда (напряжение на аноде $3,0 \pm 0,1$ кВ; сила тока – $0,5 \pm 0,02$ А; скорость подачи плазмообразующего газа – $0,04$ г/с;

давление в вакуумной камере – $20,0 \pm 0,1$ Па; мощность разряда – $1,5 \pm 0,1$ кВт; время обработки – $10 \pm 0,2$ мин, плазмообразующий газ – воздух-аргон 1:1). При этом выявлено, что лучшим комплексом прочностных показателей обладают композиционные материалы, армированные базальтовым волокном измельченное до модификации плазмой, в количестве 1,0 % мас. При этом прочность при растяжении материала на его основе увеличилась на 22,3% по сравнению с аналогичным наполнением без обработки и на 61% по сравнению с ненаполненным аналогом и составила 37,8 МПа, что объясняется более равномерным распределением наполнителя в полимерной матрице и очистки волокна от загрязнений, приводящее к увеличению адгезионного взаимодействия волокно - полимерная матрица.

3. Разработан способ изготовления материала быстросъемных теплоизоляционных чехлов химического оборудования на основе полужесткого пенополиуретана, наполненного измельченным базальтовым волокном в количестве 10,0% мас. Наличие в составе пенополиуретана негорючего базальтового волокна увеличивает его стойкость к горению в четыре раза, приближаясь к скорости горения огнезащищенного материала, позволяя отказаться от использования антипирена.

4. Разработаны технологические регламенты получения композиционных материалов на основе литьевого полиуретана и полужесткого пенополиуретана, упрочненных базальтовым волокном. Новые материалы прошли успешную апробацию на ООО «Доркомтехника», г. Москва и ООО «Пенополиуретан», г. Казань.

Оценка эффективности проектов показала их экономическую целесообразность:

- чистый дисконтированный доход (ЧДД) проекта производства КМ-БВ составил 24 908 543,61 руб.; дисконтированный срок окупаемости – 2 года;
- ЧДД проекта производства ППУ-БВ составил 46 984 779,51 руб.; дисконтированный срок окупаемости – 2 года 2 месяца.

Перспективным направлением дальнейших работ является применение полученных результатов по модификации базальтового волокна плазмой высокочастотного емкостного разряда на ряд других волокон и при создании композиционных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амерханова Г.И. Базальтовое волокно-наполнитель полиуретанов / Г.И. Амерханова, Е.А. Кияненко, Л.А. Зенитова // Вестник Технологического университета. – 2020. – Т.23.– №8. – С.20–24.
2. Амерханова, Г.И. Исследование физико-химических зависимостей в системе композита на основе полиуретана, армированного плазмобработанным базальтовым волокном /Г.И. Амерханова, Е.А. Кияненко, Л.А. Зенитова// Известия Волгоградского государственного технического университета. 2024. – № 12 (295). – С. 81–91.
3. Амерханова, Г.И. Композит на основе пенополиуретана и базальтового волокна для изготовления съемных чехлов с целью теплоизоляции оборудования/Г.И. Амерханова, Е.А. Кияненко, Л.А. Зенитова// Ползуновский вестник. –2024. –№ 3. – С. 200 –205.
4. Сорокин А.Е. Технологии получения полимерных композиционных материалов на основе термопластичной матрицы (обзор) / А.Е. Сорокин, В.А. Сагомонова, А.П. Петрова, Л.В. Соловьянчик // Труды ВИАМ. – 2021. – №3. – С. 97.
5. Амерханова Г.И. Полиуретановые композиции, наполненные плазмобработанным базальтовым волокном / Г.И. Амерханова, Л.А.Зенитова, Хацринов А.И. // Вестник Технологического университета. – 2020. – Т.23. – №12. – С. 38 – 42.
6. Оснос М.С. Базальтовые непрерывные волокна-основа для создания новых промышленных производств и широкого применения армирующих и композитных материалов / М.С. Оснос, С.П. Оснос // Композитный мир. – 2019. – №1. – С. 58 – 65.
7. Амерханова Г.И. Исследование влияния плазмы высокочастотного разряда пониженного давления на свойства базальтовой ленты / Г.И.

Амерханова, А.И. Хацринов, Л.А. Зенитова // Вестник технологического университета. – 2018. – Т.21. – №1. – С.34 –38.

8. Обзор рынка непрерывного базальтового волокна, армирующих изделий и материалов на его основе в СНГ (5 издание). [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.infomine.ru/research/29/328>.

9. Васильев А.П. Исследование влияния углеродных и базальтовых волокон с ультрадисперсным ПТФЭ на триботехнические свойства политетрафторэтилена / А.П. Васильев, Т.С. Стручкова, А.А. Охлопкова, А.Г. Алексеев // Южно-Сибирский научный вестник. – 2020. – №1. – С.89 – 95.

10. Тинь Н.К. Разработка полипропиленового композита, наполненного базальтовым волокном и стеклянными микросферами / Н.К. Тинь, Н.М. Чалая, В.С. Осипчик // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – 2020. – Т.XXXIV. – №7. – С.105.

11. Khandelwal S. Recent advances in basalt-fiber-reinforced composites: Tailoring the fiber-matrix interface / S. Khandelwal, K.Y. Rhee // Composites Part B: Engineering. – 2020. – Vol.192. – P.108011.

12. Михайлин Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. – СПб: Научные основы и технологии, 2008. – С.822

13. Булатов Г.А. Пенополиуретаны в машиностроении и строительстве. – М., Машиностроение. – 1978. – С.184

14. Bayer O. Polyurethanesv// Mod. Plast. – 1947. –№5 – P.149 –152.

15. Хард Р. Новые области применения пенополиуретанов. – М., Химия. – 1985.

16. Заиков Г.Е. Горение и полимеры // ВМС. – 1995. – Т.37. – №5. – С. 920–922.

17. Морозова З.Г. Особенности термического разложения полиуретанов / З.Г. Морозова, С.М. Решетников, Л.А. Зенитова //Пласт. Массы. – 1990. – № 7. – С. 29 – 31.

18. Воробьев В.А. Горючесть полимерных строительных материалов / В.А. Воробьев, Р.А. Андрианов, В.А. Ушков. – М.: Стройиздат. – 1978. – С. 224.
19. Воробьев В.А. Полимерные теплоизоляционные материалы / В.А. Воробьев, Р.А. Андрианов. – М.: Стройиздат. – 1972. – С.320.
20. Kimmerle G. Physiological Toxicological Aspect of Combustion Products// International Symposium, University of Utah. – 1976.– Vol.19. – P.10 – 16.
21. Ксандопуло Г.И. Химия пламени. – М. – Хими. –1980. – С.256.
22. Райт П. Полиуретановые эластомеры / П. Райт, А. Камминг: Пер. с англ. Л. – Химия. –1973. – С.304.
23. Асеева Р.М. Горение полимерных материалов / Р.М. Асеева, Г.Е. Заиков. – М. – Наука. – 1981. – С.280.
24. Копылов В.В. Полимерные материалы с пониженной горючестью / В.В. Копылов, С.Н. Новиков, Л.А. Оксентьевич. – М. –Химия. –1986. – С.224.
25. The Combustion of Organic Polymer/Ed. by C.F. Cullis, M.M. Hirschler, Oxword. – Clarendon Press. –1980. – P.420.
26. Масловски В.З. Синтез бромсодержащих олигоэфиров и их применение для получения трудносгораемых пенополиуретанов / В.З. Масловски, Н.К. Бушуева, С.М. Соколова и др. // Химия и хим. технология. – 1982. – № 8. – С. 988 – 990.
27. Никонова И.Я. Жесткий модифицированный пенополиуретан пониженной горючести / И.Я. Никонова, А.К. Житинкина, Е.Д. Гасанова и др. // Пласт.массы. – 1982. – № 8. – С. 39 – 40.
28. Termine Einrico J., Uhlmann John G. New low smoke I and glass II systems for rigid polyurethane foam based on reactive halogenated flame retardant// Polyurethane – New Paths Progr. _ Market. – Technol. – Proc. SPI 6 Int. Tachn. / Market. Conf., San Diego, Calif., Nov. 2-4, 1984/ New York, N.Y., 1983. – P. 218-222.

29. E.A. Woycheshin and Sobolev Effect of Particle Size on the Performance of Alumina Hydrate in Glass-Reinforced Polyesters//J. Fire Flamm. / Fire Retardant Chem. – 1975. – P. 224 – 226.
30. Метлякова И.Р. Свойства жестких пенополиуретанов на основе галогенсодержащих полиэфиров / И.Р. Метлякова, Ю.Л. Есипов, А.Г. Окунева и др. // Пласт. Массы. – 1983. – № 6. – С. 21– 22.
31. Дядченко А.И. Галогенсодержащие антипирены / А.И. Дядченко, Н.М. Конова, В.А. Очнева. – М. – НИИТЭХИМ. – 1980. – С.180.
32. Cullis C.F. The combustion of organic polymers / C.F. Cullis, M.M. Hirschler // Europ. Polymer J. – 1984. – v. 20. – № 1. – P. 53–60.
33. Lyons J.W. The Chemistry and Uses of Fire Retardants/ New York, Wiley Interscience. –1970. – P.426.
34. Pitts J.J. Antimony-Halogen Synergistic Reactions in Fire Retardants // Fire and Flammability. 2010 – Vol. 3. – No. 1. – P. 51– 84.
35. Benbow A.W. Flame Retardancy of Polymeric Materials / A.W. Benbow, C.F. Cullis // Fire Safety of Combustible Materials. Intern. Symp., Edinburgh. – 1975. – P. 218– 225.
36. Herrington R. Flexible Polyurethane Foams / R. Herrington, K. Hock // Edition, Dow Chemical Co., Midland. –1997. – P.21.
37. Hartley F.D. The mechanism of polyurethane foam formation / F.D. Hartley, M.M. Cross, F.W. Lord // In Advances in polyurethane technology; Buist J.M., Gudgeon H. Eds., Maclare and Sons: London – 1968. – P.127–140.
38. Saunders J.H. The mechanism of foam formation / J.H. Saunders, R.H. Hansen // In Plastic foams, Part 1; Marcel Dekker: New York. – 1972. – P.3– 108.
39. Бюист Дж.М. Композиционные материалы на основе полиуретанов. – М. – 1982.
40. Саундерс Дж.Х. Химия полиуретанов / Дж.Х. Саундерс, К.К. Фриш. – М. – Химия. – 1968.

41. Sparrow D.J. Synthesis and applications / D.J. Sparrow, D. Thorpe E.J. Goethals / CRC Press: Boca Raton, Florida. – 1989. – P.181– 228.
42. Bailey M.E. Reactivity of organic isocyanates / M.E. Bailey, V. Kirss, R.G. // Spaulburgh Ind.Eng.Chem.– 1956. – P.794 –797.
43. Nierzwichi W. A study of toluene diisocyanate based polyurethanes of various isomer ratios / W. Nierzwichi, B. Walczynski // Apple Polym. Sci. – 1990. – №41. – P.907 – 915.
44. Sparrow D.J. Polyols for polyurethane production / D.J. Sparrow, D. Thorpe, E.J. Goethals // In Telechelic Polymers, Synthesis and applications, Ed., CRC Press: Boca Raton, Florida. – 1989. – Vol.2. – P.181 – 228.
45. Нейланд О.Я. Органическая химия: учеб. для хим. спец. вузов. – М. – Высш.шк. –1990. – С.751.
46. Гоммен Л.М. Использование ароматических аминополиолов в качестве сырья для жестких пенополиуретанов / Л.М. Гоммен, Г.А. Гладковский, И.Л. Турецкая и др // Пласт. массы. – 1987. – № 9. – С. 50-52.
47. Sivriev C. Flame retarded rigid polyurethane foams by chemical modification with phosphorus-containing and nitrogen- containing polyols / C. Sivriev, L. Zabski // Europ. Polym.J. – 1994 – № 4. – P. 509 –514.
48. Knoedgen Marita German rigid foamers hear that polyurethane does well in fire tests// Urethanes Technol. – 1999 – 16. –№1. – P. 42– 43.
49. Walz R. Halogenfreies flammenschutzmittel: PUR –Schaumstoffe brandhemmend und umweltschonend ausrusten / R. Walz, C. Schutz, M. Sicken // Kunststoffe. – 1996. – 86. –№ 2. – P.231–232.
50. Перепелкина Н.К. Наполненный жесткий ППУ пониженной горючести для строительных конструкций / Н.К. Перепелкина, Ю.И. Яманов, Н.В. Лямошина и др. // Пласт.массы. – 1988. – № 6. – С. 61 – 63.
51. Патент US4165411A, 21.08.1979.
52. Богданова В.В. Огнегасящий эффект замедлителей горения в синтетических полимерах и природных горючих материалах / В.В.

Богданова, О.А. Ивашкевич// Химические проблемы создания новых материалов и технологий. – Минск. – 2003.–С.344 –372.

53. Копылов В.В. Полимерные материалы с пониженной горючестью / В.В. Копылов, С.Н. Новиков. – М. –1986. – С.224.

54. Домкин В.С. Моделирование процессов взаимодействия антипиренов с компонентами синтеза полиуретанов / В.С. Домкин, Н.В. Варенцова, Э.А. Васильева // Пласт.массы. – 1974. – № 10. – С. 55–57.

55. Черепанов В.П. Композиционные пенополиуретановые материалы, наполненные интеркалированным графитом и алюмосиликатными зольными микросферами / В.П. Черепанов, И.В. Шамов, О.Г. Тараканов //Сб.: Свойства и применение вспененных пластических масс/ Владимир: ВНИИСС. – 1974. – С. 84-86.

56. Калинин Б.А. Улучшение качества и адгезионных свойств жесткого пенополиуретана / Б.А. Калинин, В.П. Черепанов, Н.В. Шамов // Пластические массы. – 1976. – № 8. – С.59.

57. Кияненко Е.А. Теплоизоляционные материалы на основе пенополиуретана, наполненные базальтовым волокном / Е.А. Кияненко, Л.А. Зенитова // Вестник технологического университета. - 2023. - Т.26. - №12 – С.54-59.

58. Патент RU2123013C1, 10.12.1998 г.

59. Desroches M. From vegetable oils to polyurethanes: synthetic routes to polyols and main industrial products / M. Desroches, M. Escouvois, R. Auvergne, S. Caillol, B. Boutevin // Polymer Reviews. – 2012. –Vol. 52. – Issue 1. – P. 38 – 79.

60. Платэ Н.А. Основы химии и технологии мономеров / Н.А. Платэ, Е.В. Сливинский. – М.: Наука: «МАИК Наука/Интерпериодика». – 2002. – С.696.

61. Kimmerle G. Physiological Toxicological Aspect of Combustion Products// International Symposium, University of Utah. – Mar. –1976.

62. Халтуринский Н.А. Горение полимеров и механизм действия антипиренов / Н.А. Халтуринский, Т.В. Попова, А.А. Берлин // Успехи химии. – 1984. – Т. LIII, вып. 2. – С.326 –346.

63. Flame Retardancy of Polymeric Materials/ Ed. by W.C. Kuryla, A.J. Papa. New York, Marcel Dekker. – V.1-5. –1973–1979.

64. Der Markt fur Plast-rusatzstoffe im Aufwind// Technica (Suisse), 2000. – № 12. – С. 26.

65. Flame-retardant chemicals // Polymer News. – 1999. – №7. – P. 239 –240.

66. Hirschler M.M. Flame retardant mechanisms: recent developments// Develop. Polym. Stab. – 1982. – v.5.– P.107– 111.

67. Troitzsch J.H. Methods for the fire protection of plastics and coating by flame retardant and intumescent systems// Progress in organic coatings. – 1983.– v. 11.– P. 41 – 45.

68. Javni I. Effect of different isocyanates on the properties of soy-based polyurethanes / I. Javni, W. Zhang, Z.S. Petrovic // Journal of Applied Polymer Science. – 2003. –Vol. 88. – P. 2912 –2916.

69. Parzuchowski P.G. Epoxy resin modified with soybean oil containing cyclic carbonate groups/ P.G. Parzuchowski, M. Jurczyk-Kowalska, J. Ryszkowska, G. Rokicki // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – Vol. 102. – P. 2904–2914.

70. Wiel E.D. Phosphorus based flame retardants// Flame retardant polymer materials. – 1978.– v. 2.– P. 2–10.

71. Грасси Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт. – М.: Мир. – С.1988.– 246

72. Гибов К.М. Ингибирование процессов горения полимеров и создание огнезащитных вспенивающихся покрытий: дис. хим. наук. – Алма-ата. –1986. – С.163.

73. Баранова В.А. Фосфорсодержащие антипирены / В.А. Баранова, А.И. Дядченко, Л.К. Попов и др. – М.: НИИТЭХИМ, 1978. – С.245.

74. Шулындин С.В. Реакционноспособные фосфорсодержащие антипирены / С.В. Шулындин, Т.А. Вахонина, Б.Е. Иванов // Горючесть полимерных материалов. Сб. научных трудов. – Волгоград. – 1987. – С. 109 – 135.

75. Гриневич С.Н. Вопросы горения и тушения полимерных материалов в обогащенных кислородом средах / Н. Гриневич и др. // Сб. трудов ВНИИПО/ М.: ВНИИПО. – 1977. – вып. 2. – С. 56 – 61.

76. M. Reichelt, U. Keppeier, H. Werner Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten Hartschaumstoffen auf Isocyanatbasis // заявка ФРГ №4446847. 1996.

77. Flammwidrige polymer Massen //заявка Германия №19525951. 1997.

78. Ушков В.А. Пожароопасные свойства фосфорсодержащих пенополиуретанов / В.А. Ушков, В.И. Калинин, Р.М. Асеева и др. // Горючесть полимерных материалов/ Сб. научных трудов, Волгоград. – 1987. – С. 5–12.

79. Дементьев А.Г. Влияние старения на горючесть эластичного ППУ с трихлорэтилфосфатом / А.Г. Дементьев, Т.Ю. Дроздова, А.И. Болдузев // Пласт. массы. – 1987. – № 2. – С. 50 –51.

80. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов/ М.: Химия. – 1980. – С.274.

81. Ушков В.А. Эксплуатационные свойства и горючесть фосфорсодержащих жестких ППУ / В.А. Ушков, Р.М. Асеева, В.И. Калинин и др. // пласт. массы. – 1984. – № 9. – С. 21–23.

82. Горение полимеров и создание ограниченно горючих материалов// Тез. Докл. V Всесоюз. Конф. / Волгоград, Волгоградский политехнический ин-т.– 1983. – С.214.

83. Дядченко А.И. Пути уменьшения дымообразования и выделения токсичных газов при горении полимерных материалов / А.И. Дядченко, В.В. Копылов, В.С. Воротилова и др. // Пласт.массы. – 1980. – № 10.– С.49 –52.

84. Патент 5420167 США, 30.05.95.

85. Bahman T. Synthesis and Characterization of Polyureas Derived from 4-aryl-2,6-bis(4-aminophenyl) pyridines and Diisocyanates / T. Bahman, Y. Hamid, A. K. Gholam // Iranian Polymer Journal. – 2005. – №15 (9). – P.785 –792.

86. Mahltig B. Inorganic and Composite Fibers: Production, Properties, and Applications / B. Mahltig, Y. Kyosev. – 2018. – P.195 – 217.

87. Afroz M. Chemical durability and performance of modified basalt fiber in concrete medium / M. Afroz, I. Patnaikuni, S. Venkatesan // Construction and building materials. – 2017. – Vol.154. – P.191–203.

88. Shen D. Experimental investigations on reinforced concrete shear walls strengthened with basalt fiber-reinforced polymers under cyclic load / D. Shen, Q. Yang, Y. Jiao, Z. Cui, J. Zhang // Construction and Building Materials. – 2017. – Vol.136. – P.217–229.

89. Zhao Y.R. Study on bending damage and failure of basalt fiber reinforced concrete under freeze-thaw cycles / Y.R. Zhao, L. Wang, Z.K. Lei, X.F. Han, J.N. Shi // Construction and Building Materials. – 2018. – Vol.163. – P.460 –470.

90. Luo Y. Chloride Diffusion Property of Hybrid Basalt–Polypropylene Fibre-Reinforced Concrete in a Chloride–Sulphate Composite Environment under Drying–Wetting Cycles / Y. Luo, D. Niu, L. Su // Materials. – 2021. – Vol.14. – No.5. – P.1138.

91. Амерханова Г.И. Композиты на основе плазмобработанного базальтового волокна для высоконагруженных бетонных изделий / Г.И. Амерханова, А.И. Хацринов, Л.А. Зенитова // Бутлеровские сообщения. – 2020. – т.63. – в.7. – С. 60 – 65.

92. Shelote K.M. Utilization of Co-Fired Blended Ash and Chopped Basalt Fiber in the Development of Sustainable Mortar / K.M. Shelote, H.R. Gavali, A. Bras, R.V. Ralegaonkar // Sustainability. –2021. – Vol.13. – No.3. – P.1247.

93. Ramesh B. Mechanical behaviour of basalt fibre reinforced concrete: An experimental study / B. Ramesh, S. Eswari // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 43. – P.2317 – 2322.

94. Kirthika S.K. Experimental Investigations on Basalt Fibre-Reinforced Concrete / S.K. Kirthika, S.K. Singh // *Journal of the Institution of Engineers (India): Series A*. – 2018. – Vol.99. – No.4. – P.661– 670.

95. Balaji K.V. Surface treatment of Basalt fiber for use in automotive composites / K.V. Balaji, K. Shirvanimoghaddam, G. Rajan, A. Ellis, M. Naebe // *Materials Today Chemistry*. – 2020. – Vol.17. – P.100 –334.

96. Manikandan V. Investigation of the effect of surface modifications on the mechanical properties of basalt fibre reinforced polymer composites / V. Manikandan, J. Jappes, S. Kumar, P. Amuthakkannan // *Composites Part B: Engineering*. – 2012. –Vol.43. – No.2. – P.812– 818.

97. Wang S. Mechanical characteristics, constitutive models and fracture behaviors of short basalt fiber reinforced thermoplastic composites under varying strain rates / S. Wang, Y. Yao, C. Tang, G. Li, J. Cui // *Composites Part B: Engineering*. – 2021. – P.108–933.

98. Guo J. Mechanical and thermal properties of polypropylene/modified basalt fabric composites / J. Guo, S. Mu, C. Yu, C. Hu, F. Guan, H. Zhang, Y. Gong // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2015. – Vol.132. – No.36. – P. 612 – 618.

99. Szakács J. Effect of fiber contents on fatigue behavior of injection molded polyamide 6 matrix composites / J. Szakács, L. Mészáros // *Periodica Polytechnica Mechanical Engineering*. – 2017. – Vol.61. – No.1. – P.74 –78.

100. Yu S. Enhancement of the mechanical properties of basalt fiber-reinforced polyamide 6, 6 composites by improving interfacial bonding strength through plasma-polymerization / S. Yu, K. H. Oh, S.H. Hong // *Composites Science and Technology*. – 2019. – Vol.182. – P.107–756.

101. Wang J. Interfacial modification of basalt fiber filling composites with graphene oxide and polydopamine for enhanced mechanical and tribological

properties / J. Wang, S. Zhou, J. Huang, G. Zhao, Y. Liu // RSC advances. – 2018. Vol.8. – No.22. – P.12222 –12231.

102. Czigány T. Basalt fiber as a reinforcement of polymer composites / T. Czigány, J. Vad, K. Pölöskei // Periodica Polytechnica Mechanical Engineering. – 2005. – Vol.49. –No.1. – P.3–14.

103. Fiore V. A review on basalt fibre and its composites / V. Fiore, T. Scalici, G. Di Bella, A. Valenza // Composites Part B: Engineering. – 2015. –Vol.74. – P.74 – 94.

104. Subagia I.A. Mechanical performance of multiscale basalt fiber–epoxy laminates containing tourmaline micro/nano particles / I.A. Subagia, L.D. Tijing, Y. Kim, C. Kim, F P. Vista, H.K. Shon // Composites Part B: Engineering. – 2014. – Vol.58. – P.611–617.

105. Scalici T. Mechanical properties of basalt fiber reinforced composites manufactured with different vacuum assisted impregnation techniques / T. Scalici, G. Pitarresi, D. Badagliacco, V. Fiore, A. Valenza // Composites Part B: Engineering. – 2016. – Vol.104. – P.35– 43.

106. Chowdhury I.R. Analysis of failure modes for a non-crimp basalt fiber reinforced epoxy composite under flexural and interlaminar shear loading / I.R. Chowdhury, N.H. Nash, A. Portela, N.P. O'Dowd, A.J. Comer // Composite Structures. – 2020. – Vol.245. – P.112–317.

107. Raajeshkrishna C.R. Thermomechanical characterization and morphological analysis of nano basalt reinforced epoxy nanocomposites / C.R. Raajeshkrishna, P. Chandramohan, V.S. Saravanan // International Journal of Polymer Analysis and Characterization. – 2020. – Vol.25. – No.4. – P.216 –226.

108. He J. Tensile mechanical properties and failure modes of a basalt fiber/epoxy resin composite material / J. He, J. Shi, X. Cao, Y. Hu // Advances in civil engineering. – 2018. – Vol.2018. – P.123

109. Zhang H. Tensile mechanical properties of basalt fiber reinforced polymer composite under varying strain rates and temperatures / H. Zhang, Y. Yao, D. Zhu, B. Mobasher, L. Huang // *Polymer Testing*. – 2016. – Vol.51. – P.29 – 39.
110. Sim V. Buckling resistance of basalt fiber reinforced polymer infill panel subjected to elevated temperatures / V. Sim, W.Y. Jung // *International Journal of Structural and Construction Engineering*. – 2017. – Vol.11. – No.10. – P.1413–1416.
111. Wang Y. Mechanical and tribological enhancement of polyoxymethylene-based composites with long basalt fiber through melt pultrusion / Y. Wang, X. Wang, D. Wu // *Composite Interfaces*. – 2016. – Vol.23. – No.8. –P.743 – 761.
112. Akinci A. Wear behavior of basalt filled low density polyethylene composites / A. Akinci, S. Yilmaz, U. Sen // *Applied Composite Materials*. – 2012. – Vol.19. – No.3-4. – P.499 – 511.
113. Bredikhin P. Preparation of Basalt Incorporated Polyethylene Composite with Enhanced Mechanical Properties for Various Applications / P. Bredikhin, Y. Kadykova, I. Burmistrov, T. Yudintseva, I. Ilinykh, A. Kupava // *MATEC Web of Conferences*. EDP Sciences. – 2017. – Vol.96. – P.100 – 108.
114. Arslan C. The effects of silane coupling agents on the mechanical properties of basalt fiber reinforced poly (butylene terephthalate) composites / C. Arslan, M. Dogan // *Composites Part B: Engineering*. – 2018. – Vol.146. – P.145 – 154.
115. Coughlin N. Development and mechanical properties of basalt fiber-reinforced acrylonitrile butadiene styrene for in-space manufacturing applications / N. Coughlin, B. Drake, M. Fjerstad, E. Schuster, T. Waage, A. Weerakkody, T. Letcher // *Journal of Composites Science*. – 2019. – Vol.3. –No.3. – P.89.
116. Amerkhanova G.I. Basalt fiber and its application in polymer composite materials / G.I. Amerkhanova, E.A. Kiyanenko, L.A. Zenitova / *Butlerov Communications A*. – 2021. – Vol.67. – No.8. – P.25 –37.

117. Абдуллин И.Ш. Высокочастотная плазменная обработка в динамическом вакууме капиллярно-пористых материалов. Теория и практика применения / И.Ш. Абдуллин, Л.Н.Абуталипова, В.С. Желтухин, И.В. Красина. – Казань: Изд-во КГУ. – 2004. – С. 348.

118. Амерханова Г.И. Полиуретаны, наполненные модифицированным базальтовым волокном/ Г.И. Амерханова, Л.А. Зенитова// Бутлеровские сообщения. – 2020. –Т.63. – №7. – С. 111–118.

119. Ершов И. П. Композиты, наполненные плазмообработанными стекловолокнистыми материалами, с повышенными физико-механическими показателями: специальность 2.6.17 – Материаловедение: диссертация: на соискание ученой степени кандидата технических наук / Ершов Иван Павлович; ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет». – Казань, 2023. – 231 с.

120. Amerkhanova G.I. Composite materials based on plasma treated basalt fibers for heavyduty concrete products / G.I. Amerkhanova, A. I.Khatsrinov, L. A. Zenitova// Trans Tech Publications LtdТом 299 SSP, 5th International Conference on Industrial Engineering, ICIE 2019. –Sochi. – 2019. – С. 175 – 180.

121. Кулевцов Г.Н. Повышение эффективности использования сырья, полуфабриката, отходов и вспомогательных материалов кожевенного производства с применением низкотемпературной плазмы / Г.Н. Кулевцов, Л.Р. Джанбекова, И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, И.В. Красина, Э.Ф. Вознесенский. Казань: Изд-во Казан. гос. технол ун-та. – 2008. – С.260.

122. Hildebrand T. Quantification of bone microarchitecture with the structure model index / T. Hildebrand, P. Rüegsegger// Comput. Methods Biomech. Biomed. Engin. – 1997. – Vol.5. –No.4. – P.92.

123. Уэндландт У. Термические методы анализа / У.Уэндландт, пер. с англ. под ред. Степанова В.А., Берштейна В.А.// Издательство «Мир», 1978. – 521 с.

124. Аввакумова В.А. Практикум по химии и физике полимеров / В.А. Аввакумова, Л.А. Бударина, С.М. Дивгун и др. /Под ред. В.Ф. Куренкова // М. –Химия. –1990. – С.304.

125. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие / Под ред. Г.С. Каца. В. Милески; пер. с англ. под ред. П.Г. Бабаевского. — М. — Химия — 1981. — С. 540–586, 710–714.

126. Нотон Б. Применение композиционных материалов в технике. Серия «Композиционные материалы», т. 3 / Пер. с англ.; под ред. С.Е. Салибекова. — М. — Машиностроение. — 1978. — С.270.

127. Иоффе. А. Структура и механические свойства волокна Кевлар фирмы Дюпон // Пластические массы. — 2009. — № 3. — С. 11.

128. Фудзин Т. Механика разрушения композиционных материалов. / Т. Фудзин, М. Дзако — М.: Мир. — 1982. — С.232.

129. Тамуж В. П. Прочность и разрушение композитных материалов. — Рига: Зинатне. — 1983. — С.120.

130. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы: Наука и технология// Пер. с англ. М. — Мир. — 1991. — С.484.

131. Богданова С.А. Смачивающая способность и растекаемость простых олигоэфиров / С.А. Богданова, М.В. Слобожанинова, В.П. Барабанов, О.В. Стоянов // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2007. — №1–2. — С.68.

132. Ma K. A study of the effect of oxygen plasma treatment on the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites // Journal of applied polymer science. — 2010. — Т. 118. — №. 3. — С. 1606-1614.

133. Скидченко Е.А. Влияние низкотемпературной плазменной обработки на показатели капиллярности неорганических волокон / Е.А. Скидченко, И.Ш. Абдуллин, К.Н. Галямова, А.Р. Гарифуллин, И.И. Каримуллин, А.Е. Карноухов // VII Всероссийская (с международным участием) конференция. Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий: сб. материалов. — С. 294–297.

134. Сергеева Л.М. Химия и физико-химия полиуретанов / Л.М. Сергеева, Ю.С. Липатов, Н.И. Бинькевич // изд-во «Наукова думка». — 1967. — С.425.



123371, Москва, Волоколамское шоссе 116, стр.1
E-mail: hvv@dkl.ru http://www.dkl.ru
Многоканальный тел.: +7(495)902-63-08



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «ДОРКОМТЕХНИКА»

tkp 060 i3
31.03.2025

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

И.о. проректора по научной работе и инновациям – профессору д.т.н.

Гильмутдинову И.М.

420015, Казань, ул. К. Маркса, 68

Об апробации композиции на основе полиуретана СКУ-ПФЛ

Наименование: Общество с ограниченной ответственностью «Доркомтехника»,

Юридический адрес: 125371, Москва, Волоколамское шоссе, д.116, стр.1,

Р/с 40702810038090102259 в ПАО Сбербанк г. Москва, К/с 30101810400000000225 БИК 044525225, ОКОНХ 95300, ОКПО 17226197ИНН 7715007254, КПП 773301001.

Уважаемый Ильфар Маликович!

Рассмотрев результаты научного исследования Амерхановой Г.И. «Композиционные материалы, наполненные базальтовым волокном», а также представленные образцы материала, считаем, что композицию на основе полиуретана СКУ-ПФЛ, наполненную 1% мас. измельченного базальтового волокна, по своим свойствам целесообразно использовать для изготовления полимерных скребков в снегоуборочных машинах коммунального хозяйства.

Апробирование данных материалов запланировано на четвертый квартал 2025 г.

Директор



Д.О. Бойков



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «ПЕНОПОЛИУРЕТАН»

Юридический адрес: 420039, РТ, Казань, ул. Гагарина, д.87/68, комната 41А
Фактический адрес: 420032, РТ, Казань, ул.1мая, д.14, здание 288 помещение 1 (2)
ИНН 1658159731, КПП 165801001, БИК 049205603
тел. (843)554-33-10

Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Казанский национальный
исследовательский технологический
университет»

И.о. проректора по научной работе и
инновациям, профессору,
д.т.н., Гильмутдинову И.М.

Уважаемый Ильфар Маликович!

Рассмотрев результаты научного исследования Амерхановой Г.И. «Композиционные материалы на основе полиуретана, наполненные базальтовым волокном», а также представленные образцы материала, считаем, что композицию на основе пенополиуретана, наполненную измельченным базальтовым волокном в количестве 10% мас., по своим свойствам целесообразно использовать для изготовления теплоизоляционных чехлов оборудования и трубопроводов.

Апробирование данных материалов запланировано на четвертый квартал 2025 г.

Генеральный директор

И.И. Френкель



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о.проректора по научной работе и
инновациям

ФГБОУ ВО «КНИТУ», проф., д.т.н.

И.М. Гильмутдинов



«15» 01 2025 г.

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ ТР 01-20-25
ПРОИЗВОДСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА КМ-БВ
НА ОСНОВЕ СКУ-ПФЛ, НАПОЛНЕННОГО БАЗАЛЬТОВЫМ ВОЛОКНОМ**

Руководитель разработки, проф, д.т.н.

Л.А. Зенитова

«15» 01 2025 г.

Срок действия

с 15.01.2025 г.

до 15.01.2030 г.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1 Общая характеристика производства	3
2 Характеристика производимой продукции	4
3 Характеристика исходного сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов	4
4 Описание технологического процесса и схемы	6
5 Материальный баланс	8
6 Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов	9
7 Контроль производства и управление технологическим процессом	10
8 Охрана окружающей среды	13
9 Безопасная эксплуатация производства	15
10 Перечень обязательных инструкций	22
11 Принципиальная технологическая схемы производства	24
12 Спецификация основного технологического оборудования и технических устройств, включая оборудование природоохранного назначения	25

1 Общая характеристика производства

Производство предназначено для получения композиционного материала на основе форполимера СКУ-ПФЛ-100, наполненного базальтовым волокном (КМ-БВ).

Композиционный материал может использоваться в качестве конструкционного материала в различных сферах, включая строительство, машиностроение, авиастроение и т.д.

Разработчиком технологического процесса производства КМ-БВ является ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань.

2 Характеристика производимой продукции

В таблице 1 приведена характеристика производимой продукции.

Таблица 1 — Характеристика производимой продукции

Наименование продукта	Номер ГОСТа или ТУ	Основные свойства и качество выпускаемой продукции		Область применения
		Основные показатели	Нормативное значение	
КМ-БВ	—	Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	37,8	Применяется в качестве конструкционного материала
		Условная прочность при 100 % удл., МПа, не менее	11,5	
		Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	199	
		Твердость, усл. ед., не менее	96	
		Эластичность по отскоку, %, не менее	42	

3 Характеристика исходного сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов

В таблице 2 приведена характеристика исходного сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов

Наименование продукта	Номер ГОСТ или ТУ	Показатели по стандарту, обязательные для проверки	Регламентируемые показатели	Область применения
1	2	3	4	5
Форполимер СКУ-ПФЛ-100	ТУ 38.103-137-78	Внешний вид при 25 °С	Твердая белая масса, при температуре выше +30 °С – прозрачная жидкость	Используется для синтеза литьевых полиуретанов
		Содержание NCO – групп, мас. %	6,0 ± 0,3	
		Вязкость при 30 °С, Па*с	6,5 ± 2,0	

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5
4,4'-метилен- бис-(о- хлоранилин) (МОКА), диамет X	ТУ 6-14- 9-80	Внешний вид	Гранулы желто-серого цвета	Отверждаю щий агент полиуретан ов
		Запах	Специфич.	
		Эквивалентный вес, г/моль	133,5	
		Плотность, кг/м ³	1440,0	
		Температура вспышки, °С	113,0	
		Растворимость в воде при 20 °С	Не растворяется	
Базальтовое волокно (фибра)	ТУ 5769- 004- 8010476 5-2008	Минимальный диаметр волокна, мкм	20	Наполни- тель КМ
		Максимальный диаметр волокна, мкм	400	
		Средний диаметр волокна, мкм	200±20	
		Длина отрезка волокна, мм	(6,12,18,24)±1	
		Массовая доля влаги, не более	0,3	
		Массовая доля замасливателя, % : - замасливатель «парафиновая эмульсия»; - прямые замасливатели; - неорганические замасливатели.	не более 1,0 не менее 0,3 не менее 0,3	
		Плотность рыхлой массы, кг/м ³	70÷80	
		Химическая устойчивость (потеря в весе после 3 ч кипячения, г): в Н ₂ О в NaOH в HCl	1,6 2,75 2,2	
		Диапазон рабочих температур, °С	минус 260 ÷ плюс 700	
Аргон, высший сорт	ГОСТ 10157- 79	Объемная доля аргона, %, не менее	99,993	Используе тся в качестве плазмообра зующего газа в ВЧЕ плазменной установке
		Объемная доля кислорода, %, не более	0,0007	
		Объемная доля азота, не более	0,005	
		Объемная доля водяных паров, %, не более, что соответствует температуре насыщения аргона водяными парами при давлении 101,3 кПа, °С, не выше	минус 61	

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5
		Объемная доля суммы углерод-содержащих соединений в пересчете на CO ₂ , %, не более	0,001	
Воздух	ГОСТ 17433-80	Размер твердой частицы, мкм, не более	0,5	Используется в качестве плазмообразующего газа в ВЧЕ плазменной установке
		Содержание посторонних примесей, мг/м ³ , не более: - твердых частиц; - вода; - масло	0,001 отсутствие отсутствие	

4 Описание технологического процесса и схемы

Технологический процесс производства КМ-БВ включает следующие стадии:

- плазмообработка базальтового волокна;
- приготовление композиции КМ-БВ;
- отверждение, сушка.

4.1 Плазмообработка базальтового волокна

Плазменная обработка БВ проводится в высокочастотной емкостной (ВЧЕ) плазменной установке (рисунок 1). Установка работает следующим образом. БВ с помощью направляющих роликов 5 перематывается со сматывающего барабана 4 на приемный барабан 6. При этом БВ проходит между тремя параллельными до охлаждаемыми электродными пластинами 7 и подвергается плазменному воздействию при следующем режиме:

- напряжение на аноде – $3,0 \pm 0,1$ кВ;
- сила тока – $0,5 \pm 0,02$ А;
- время обработки – $2,5 \pm 0,1$ мин;
- скорость подачи плазмообразующего газа (воздух-аргон 1:1) – 0,04 г/с;
- давление – $20,0 \pm 0,1$ Па;
- мощность – $1,5 \pm 0,1$ кВт;

- время обработки – $10 \pm 0,2$ мин.

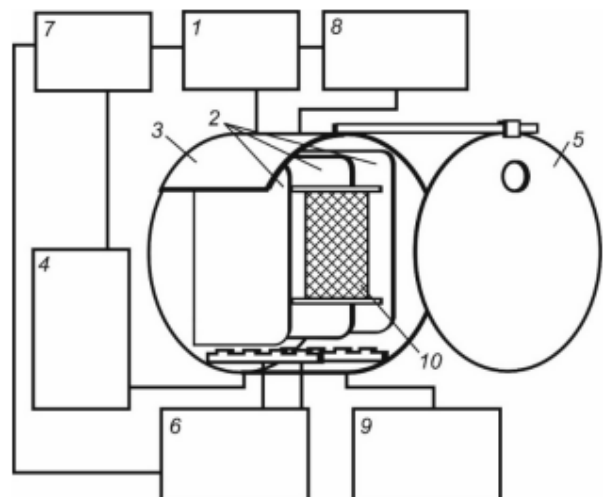
Работа ВЧЕ плазменной установки включает следующие технологические операции:

- 1) ежедневная очистка вакуумной камеры;
- 2) закрепление БВ на приемный барабан так, чтобы при прохождении его между электродами вакуумной камеры плазменный поток омывал всю поверхность БВ;
- 3) откачка из камеры воздуха для создания вакуума, необходимого для образования ВЧЕ-плазмы;
- 4) подача рабочего газа и зажигание разряда, установка режимов обработки;
- 5) введение БВ в плазменный поток и обработка его в заданном режиме;
- 6) вывод обработанного БВ из плазменного потока на приемный барабан и ввод следующей партии материала;
- 7) выключение разряда, охлаждение деталей, разгерметизация вакуумной камеры.

Модифицированное плазмой БВ подвергается рубке с помощью устройства 8.



а



б

Рисунок 1 – Опытно-промышленная ВЧЕ плазменная установка для модификации текстильных материалов: а – внешний вид установки; б – схема установки: 1 – ВЧ генератор; 2 – электроды; 3 – вакуумная камера; 4 – система откачки воздуха; 5 – крышка вакуумной камеры; 6 – система подачи рабочих газов; 7 – система управления; 8 – системы охлаждения; 9 – диагностический комплекс; 10 – модифицируемый образец

4.2 Приготовление композиции КМ-БВ

В реактор поз.Р-1 вводят отвердитель МОКА и разогревают до температуры 110 °С.

Форполимер СКУ-ПФЛ загружают в реактор поз. Р-2 и разогревают до температуры 60 °С. Далее вводят измельченное плазмообработанное БВ и перемешивают в течение 15 минут. После получения однородной массы вводят разогретый из реакторе поз.Р-2 отвердитель. Полученную реакционную массу перемешивают в течение 5 минут.

4.3 Отверждение, сушка.

Полученную в реакторе поз.Р-2 реакционную массу выливают в металлические формы, предварительно разогретые при температуре $(120 \pm 5) ^\circ\text{C}$ в течение двух часов. Далее помещают в термошкаф и оставляют для отверждения при $(120 \pm 5) ^\circ\text{C}$ в течение 24 часов. После чего полученные изделия вынимают из форм и оставляют отверждаться при температуре $(23 \pm 5) ^\circ\text{C}$ в течение 14 суток.

5 Материальный баланс



Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема получения КМ-БВ

В таблице 3 приведен материальный баланс производства КМ-БВ.

Таблица 3 – Материальный баланс производства в расчете на одну тонну продукции КМ-БВ

Приход			Расход		
Наименование сырья	кг/т	% мас.	Наименование продукта	кг/т	% мас.
Форполимер	913,5	87,0	КМ-БВ	1000,0	95,0
Отвердитель	157,5	12,0	Потери, в том числе:	50,0	5,0
Базальтовое волокно	10,5	1,0	-стадия получения КМ-БВ; - стадия плазмообработки БВ		
Итого	1050,0	100,0		1050,0	100,0

6 Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов

В таблице 4 приведены нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов на 1 т продукции.

Таблица 4 - Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов на 1 т продукции

Наименование сырья	Ед.изм.	Нормы расхода	Примечание
Форполимер	кг	913,5	Исходное сырье для получения композиционного материала КМ-БВ
Отвердитель	кг	157,5	
Базальтовое волокно	кг	10,5	
Аргон-воздух	г/с	0,04	Плазмообразующий газ
Электроэнергия	кВт/час	120	Для подготовки исходного сырья; плазмообработки, резки БВ, проведения синтеза КМ-БВ
Вода обратная технологическая деминерализованная	м ³	0,1	Для охлаждения ВЧЕ плазменной установки.

7 Контроль производства и управление технологическим процессом

Таблица 5 – Параметры аналитического контроля производства

Наименование стадий процесса, места измерения параметров или отбор проб	Контролируемый параметр	Норма и технологический показатель	Метод испытания и средство контроля	Требуемая точность измеренных параметров	Частота и способ контроля	Кто контролирует
1	2	3	4	5	6	7
1 Анализ исходного сырья						
1.1 Форполимер СКУ-ПФЛ	Внешний вид при 25 °С	Твердая белая масса, при температуре выше +30 °С – прозрачная жидкость	В соответствии с методиками ТУ 38.103-137-78	Согласно методикам ТУ 38.103-137-78	Каждая партия	Контрольная лаборатория
	Содержание NCO-групп, мас. %	6,0 ± 0,3				
	Вязкость при 30 °С, Па·с	6,5 ± 2,0				
1.2 Отвердитель 4,4'-метилена-бис-(о-хлоранилин) (МОКА), диаметр X	Внешний вид	Гранулы желто-серого цвета	В соответствии с методиками ТУ 6-14-9-80	Согласно методикам ТУ 6-14-9-80	Каждая партия	Контрольная лаборатория
	Запах	специфический				
	Эквивалентный вес, г/моль	133,5				
	Плотность, кг/м³	1440,0				
	Температура вспышки, °С	113,0				
	Растворимость в воде при 20 °С	Не растворяется				

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7
2 Анализ готовой продукции	Прочность при растяжении, МПа, не менее	36,7	ГОСТ 11262-80	ГОСТ 11262-80	Каждая партия	Контрольная лаборатория
	Модуль упругости, МПа	12,0-12,5	ГОСТ 11262-80	ГОСТ 11262-80		
	Удлинение при разрыве, %	198-205	ГОСТ 11262-80	ГОСТ 11262-80		
	Твердость, усл. ед.	95-96	ГОСТ 24621-2015	ГОСТ 24621-2015		
	Эластичность по отскоку, %, не менее	39,0	ГОСТ 27110-86	ГОСТ 27110-86		
3 Анализ воздушной среды рабочих помещений	Содержание пыли базальтового волокна	1 раз в квартал	6*/2** мг/м ³	МУК 4.1.2468-09 Методы контроля. Химические факторы. Измерение массовых концентраций пыли в воздухе рабочей зоны предприятий горнорудной и нерудной промышленности	Согласие МУК 4Л .2468-09	Лаборатория ГСО

Окончание таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7
	Содержание изоцианата в воздухе рабочей зоны и в выхлопах	1 раз в квартал	0,02* / 0,05 мг/м ³	ГОСТ Р 53562- 2009/ISO/TR 17737:2007 Основные положения по выбору методов отбора и анализа проб на содержание изоцианатов в воздухе	ГОСТ Р 53562- 2009/ISO/TR 17737:2007	Лаборатория ГСО

Примечание: * - максимальная разовая концентрация вещества

** - среднесменная концентрация

Таблица 6 – Управление технологическим процессом

Наименование стадий процесса, места измерения параметров или отбор проб	Контролируемый параметр	Частота и способ контроля	Норма и технологический показатель	Метод испытания и средство контроля	Требуемая точность измерения параметров	Кто контролирует
1 Подогрев отвердителя МОКА	Температура	Каждая операция	110 °С	Датчик температуры	±2°С	Рабочий персонал
2. Подогрев форполимера СКУ-ПФЛ	Температура	Каждая операция	60 °С	Датчик температуры	±2°С	Рабочий персонал
3. Плазмообработка БВ в ВЧЕ установке	Напряжение на аноде	Каждая операция	3,0 кВ	Контрольно-измерительный прибор	0,5 %	Рабочий персонал
	Сила тока		0,5 А			
	Продолжительность обработки		10 мин			
	Скорость подачи плазмообразующего газа		0,04 м/с			
	Давление		20,0 Па			
4. Загрузка отвердителя в реактор поз. Р-1, поз. Р-2	Количество	Каждая операция		Весы технические, шкала (0÷50) кг	0,4 %	Рабочий персонал
5. Загрузка форполимера в реактор поз. Р-2.	Количество	Каждая операция		Весы технические, шкала (0÷50) кг	0,4 %	Рабочий персонал
6. Загрузка измельченного БВ в реактор поз. Р-2.	Количество	Каждая операция		Весы технические, шкала (0÷50) кг	0,4 %	Рабочий персонал
7. Взвешивание готовой продукции	Количество	Каждая операция	(24,9-25,1) кг	Весы технические, шкала (0÷50) кг	0,4 %	Рабочий персонал

8 Охрана окружающей среды

Таблица 7.1 – Выбросы в атмосферу

Наименование выброса, отделение, аппарат	Количество источников выброса	Суммарный объем, кг/год	Периодичность	Характеристика выброса			
				Температура, °С	Состав выброса, г/дм ³	ПДК атм.в. вредных веществ	Допустимое количество нормируемых компонентов вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу, кг /ч
Вентиляционный выброс; Участок получения КМ-БВ	2	5,0	Во время получения КМ-БВ	25,0	Пары изоцианата	0,05 мг/м ³	0,0008

Таблица 7.2 – Сточные воды

Наименование сбрасываемых сточных вод, отделение, аппарат	Место сбрасывания	Количество стоков, м ³ /сутки	Периодичность сброса	Примечание
Вода после охлаждения плазмотрона	ХЗК	0,002	Периодически	

Таблица 7.3 – Твердые отходы

Наименование отходов, отделение, аппарат	Место складирования	Количество отходов, кг/сутки	Периодичность	Характеристика твердых отходов		Примечание
				Химический состав	Класс опасности	
1 Некондиционная продукция – КМ-БВ; реактор поз. Р-2	Бункер для складирования отходов на участке получения КМ-БВ	0,09	Периодически	Полиуретан – 99% базальтовое волокно – 1 %	4	Вторичная переработка
2. Отходы КМ-БВ после чистки реактора поз. Р-2.	Бункер для складирования отходов на участке получения КМ-БВ	0,04	Периодически	Полиуретан – 99% базальтовое волокно – 1 %	4	Вторичная переработка
3. Тара исходного сырья	Бункер для сбора отходов	0,007	Во время загрузки сырья	Полиэтилен – 98% Форполимер – 2%	4	Вторичная переработка

9 Безопасная эксплуатация производства

9.1 Основные правила безопасной эксплуатации производства

Процесс производства композиционного материала КМ-БВ из полиуретана согласно ГОСТ 12.3.002-75 должен соответствовать следующим основным требованиям безопасности:

- основные технологические операции проводятся на исправном оборудовании;
- производство обеспечивается приточно-вытяжной вентиляцией с кратностью воздухообмена не менее 8;
- процесс проводится в полном соответствии с заданным технологическим режимом;
- работы по обслуживанию производства проводятся с применением индивидуальных средств защиты;
- исходные продукты хранят в специальной герметичной таре в пожаровзрывобезопасном помещении;
- к работе допускаются лица, прошедшие инструктаж и сдавшие экзамен по технике безопасности с последующим оформлением допуска.

Основными опасностями при производстве композиционного материала КМ-БВ являются:

1) применение форполимера СКУ-ПФЛ и отвердителя МОКА, переработка которых предусматривает воздействие повышенных температур. В случае контакта с расплавленными веществами необходимо охладить пораженную часть тела в холодной воде. Не удалять продукты полимера кожи. Обернуть ожоги стерильным перевязочным материалом. Обратиться за медицинской помощью.

Продукты могут воспламенятся под действием пламени и продолжает гореть после удаления источника. С термическим разложением происходит выделение токсичных и горючих газов. Для тушения полиамида применяют огнетушители любого типа, воду, водяной пар, огнегасительные пены, инертные газы, песок, асбестовые одеяла. Для защиты от токсичных продуктов, образующихся в условиях пожара, при необходимости применяют изолирующие противогазы любого типа или фильтрующие противогазы марки БКФ.

2) применение базальтового волокна приводит к выделению базальтовой пыли в воздушную среду производственных помещений. Пыль раздражающе

действует на слизистые оболочки верхних дыхательных путей и кожный покров работающих, может вызывать зуд кожи.

Для защиты органов дыхания при работе с базальтовым волокном необходимо применять респиратор 1ПБ-1 типа «Лепесток» по ГОСТ 12.4.028 или респиратор У-2К, а для защиты кожного покрова используют защитные дерматологические средства по ГОСТ 12.4.068.

3) При работе и техническом обслуживании ВЧЕ плазменной установки может возникнуть электроопасность и пожароопасность.

Работы должны проводиться в соответствии с инструкцией по безопасной эксплуатации плазматрона с соблюдением следующих правил: ГОСТ 12.2.007.0-75 «Система стандартов безопасности труда. Изделия электрические. Общие требования безопасности» и «Правила технической эксплуатации электроустановок потребителем и правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителем».

9.2 Характеристика опасностей производства

В таблице 8 приведены данные по характеристике пожароопасных и токсичных свойств сырья, полупродуктов, готовой продукции и отходов
В таблице 9 приведены данные по взрывопожарной и пожарной опасности, санитарные характеристики производственных зданий, помещений и зон.

Таблица 8 - Характеристика пожароопасных и токсичных свойств сырья, полупродуктов, готовой продукции и отходов производства

Наименование сырья, полупродуктов, готовой продукции (вещества - % мас.), отходов пр-ва	Класс опасности (ГОСТ 12.1.005-88 или ГН 2.2.5.686-98)	Агрегатное состояние при норм. условиях	Плотность паров по воздуху	Уд. вес для твердых и жидких веществ в г/см ³	Растворимость в воде	Возможно ли воспламенение или взрыв при воздействии		Температура, °С				
						Воды (да, нет)	Кислорода (да, нет)	Кипения	Плав-ления	Само-воспла-менени я	Воспла-менени я	Начала экзотер-мического разложени я
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Форполимер СКУ-ПФЛ-100	IV	жидкое	–	1,09÷1,11	Не растворим	Нет	Нет	Нет	Не менее 215	665,0	585,0	Выше 600,0
Отвердитель МОКА	III	Твердое	–	1,26	Плохо растворим	Нет	Нет	Нет	98-108	Около 300	113	Выше 300
Базальтовое волокно	V	Твердое	–	2,8	Не растворим	Нет	Нет	Нет	1200-1300	Взрывопожаробезопасен		
Аргон- воздух	Не опасен	Газ	0,725	–	Плохо растворим	Нет	Нет	–185,5	–189,4	Взрывопожаробезопасен		
Отходы КМ	IV	Твердое	–	Не менее 1,34	Не растворим	Нет	Нет	Нет	Не менее 230	Около 400	245-280	Выше 300
Тара полиэтиленовая	IV	Твердое	–	0,92-0,96	Не растворим	Нет	Нет	Нет	105–135	Около 400	245-280	Выше 300

Окончание таблицы 8

Наименование сырья, полупродуктов, готовой продукции (вещества - % масс.), отходов производства	Пределы воспламенения				Аэровзвеси (г/см ³) дисперсность	ПДК в воздухе раб. зоны производ. помещений мг/м ³	Характеристика токсичности (воздействия на организм человека)	Литература
	Концентрационные, (% об.)		Температурные, °С					
	нижний	верхний	нижний	верхний				
1	14	15	16	17	18	19	20	21
Форполимер СКУ-ПФЛ-100	–	–	–	–	Нет	5,0	Не токсичен	ТУ 38.103137-78
Отвердитель МОКА					10,0	4,0	Не обладает хронической токсичностью	CAS 101-14-4
Базальтовое волокно	Пожаровзрывобезопасно						Не токсично. Базальтовая пыль, выделяющаяся из базальтового волокна, раздражающе действует на слизистые оболочки верхних дыхательных путей и кожный покров работающих.	ТУ 5761-001-0109295200-2007
Аргон	Пожаровзрывобезопасен							ГОСТ 10157-89
Отходы КМ	–	–	–	–	–	–	При температуре до 600 °С нетоксичны и не оказывают вредного влияния на организм человека.	ГОСТ 24888-81
Тара полиэтиленовая	20,0	–	–	–	12,0	10,0	При комнатной температуре не токсичен и не оказывает вредного влияния на организм человека	Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справ, изд.: в 2-х книгах; 2/А.Н. Барат, А.Я. Корольченко, Г.Н.Кравченко и др.-М.: Химия. 1990. -С125.

Таблица 9 – Взрывопожарная и пожарная опасность, санитарная характеристика производственных помещений

Наименование производственных зданий, помещений, установок	Категория взрывопожарной опасности помещений и зданий (НПБ 105-03)	Классификация взрывоопасных зон внутри и вне помещений для выбора установки электрооборудования по ПЭУ			Группа производственных процессов по санитарной характеристике (СНиП 2.09.04-87)	Средства пожаротушения
		Класс взрывоопасности	Категория и группа взрывоопасных смесей	Наименование веществ, определяющих категорию и группу взрывоопасных смесей		
Участок получения КМ-БВ	Г	–	–	Форполимер, отвердитель МОКА	1	Огнетушитель любого типа, вода, водяной пар, песок

9.3 Возможные неполадки и аварийные ситуации, причины и способы их устранения

Таблица 10 - Возможные неполадки и аварийные ситуации, причины и способы их устранения

№ п/п	Возможные неполадки	Причины возникновения неполадок	Способы устранения неполадок
1	2	3	4
	Реакторы Р-1, Р-2		
1	Не достигаются номинальные температуры в зоне реакции	- нагревательные элементы; - термодатчики подключены к неверной зоне; - регулятор.	- электрический контроль сопротивлений нагревательных патронов; - проверка распределения зон; - проверить параметры регулирования; - отключить регулятор от напряжения и снова включить; - проверить регулятор и при необходимости заменить.
2	Номинальные температуры превышены в течение длительного срока.	- термодатчик; - регулятор; - подключение.	- термодатчик - проверить распределение зон; - проверить прилегание термодатчиков; - проверить параметры регулирования; - отключить регулятор от напряжения и снова включить; - проверить регулятор и при необходимости заменить; - проверить переключательную функцию полупроводниковых реле.
	Установка плазмообработки ВЧЕ		
3	В вакуумной камере не достигается рабочее давление	- неисправны манометрические преобразователи; - наличие течи в вакуумной системе; - наличие загрязнений на внутренних поверхностях камеры.	- заменить манометрические преобразователи, согласно паспортов на манометрические преобразователи; - проверить герметичность вакуумной системы с помощью гелиевого течеискателя и устранить обнаруженные течи; - очистить от загрязнений и промыть бензином Б-70.

Окончание таблицы 10

1	2	3	4
4	Аварийные ситуации		
5	Отсутствие электроэнергии, воды	Отключение электроэнергии, подачи воды	Технологический процесс остановить, отключив все электрооборудование, стравить вакуум.
6	Загазованность помещения	Отключение приточно-вытяжной вентиляции.	Ликвидация аварии проводится в противогазе.
7	Возникновение пожара	Наличие источника огня.	Все технологические операции прекратить и провести работы по ликвидации пожара в соответствии с планом ликвидации аварий.

9.4 Защита от статического электричества

Для защиты от статического электричества с металлических и токоведущих частей оборудования, трубопроводов снимаются заряды по защитным заземляющим устройствам: сопротивление заземления не превышает 100 Ом. Полы около оборудования бетонные.

9.5 Индивидуальные средства защиты

Индивидуальными средствами защиты, работающих в производстве композиционного материала ПА-М-МП являются:

- противогаз фильтрующий марки БКФ, ТУ 1243-29-78;
- респиратор У-2К, ТУ 6-16-2267-78;
- очки защитные, ГОСТ 12.4.013-85;
- резиновые перчатки, прорезиненный фартук;
- костюм хлопчатобумажный;
- хлопчатобумажные перчатки;
- защитные дерматологические средства по ГОСТ 12.4.068.

При термических ожогах на обожженное место нужно наложить повязку с мазью от ожогов, если загорелась одежда, то прежде всего нужно погасить пламя, накинув на пострадавшего шерстяное или асбестовое одеяло, а затем снять обгоревшую одежду и немедленно вызвать врача.

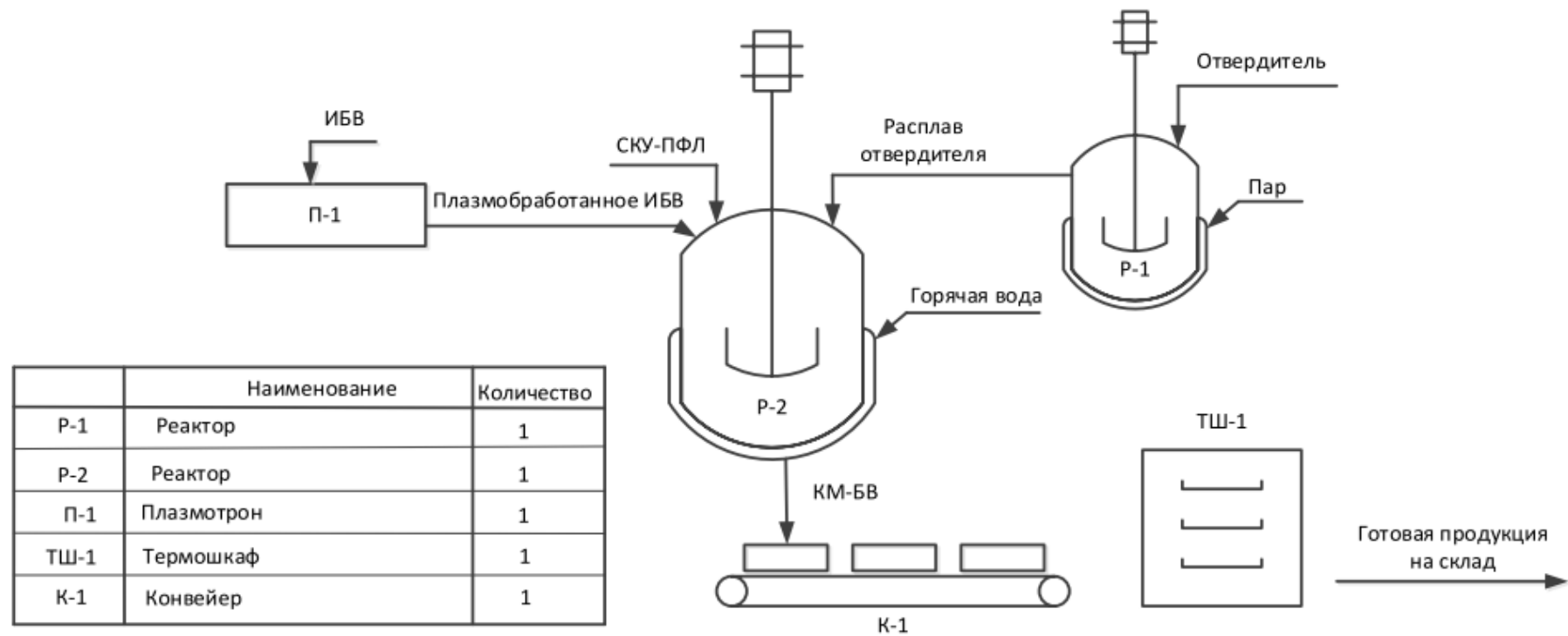
При поражении электрическим током, если пострадавший остался под последним, необходимо отключить ток; если нет возможности быстро отключить ток, то оказывающий помощь должен изолировать свои руки резиновыми перчатками, встать на резиновый коврик и отделить пострадавшего от токоведущих частей (нельзя прикасаться к человеку, находящемуся под током голыми руками). Если пораженный электрическим током потерял сознание. Ему следует сделать искусственное дыхание.

10 Перечень обязательных инструкций.

- 1) Инструкция по охране труда, технике безопасности и о мерах пожарной безопасности производства композиционного материала КМ-БВ.
- 2) Инструкция для аппаратчиков по обслуживанию установки производства композиционного материала КМ-БВ.
- 3) Инструкция для аппаратчиков по безопасной эксплуатации реакторов.
- 4) Инструкция по безопасной эксплуатации плазматрона ВЧЕ.

- 5) Инструкция по эксплуатации устройств от статического электричества.
- 4) План локализации аварийных ситуаций.
- 5) Инструкция по безопасному хранению и использованию противогазов.
- 7) Инструкция по противопожарному режиму.
- 8) Инструкция по оказанию первой помощи при поражении электрическим током химических и термических ожогов, острых отравлениях и механических травмах.
- 9) Инструкция по безопасной эксплуатации вентиляционных систем.
- 10) Инструкция по эксплуатации защитных устройств от статического электричества.
- 11) Инструкция по безопасному производству погрузочно- разгрузочных работ.
- 12) Должностная инструкция начальника участка.
- 13) Должностная инструкция начальника смены.
- 14) Должностная инструкция механика.
- 15) Должностная инструкция кладовщика.
- 16) Должностная инструкция лаборанта сырьевой лаборатории и ОТК.

11 Принципиальная технологическая схема получения КМ-БВ



12 Спецификация на основное технологическое оборудование и технические средства

Таблица 11 – Спецификация на основное технологическое оборудование и технические средства

Номер позиции по схеме	Наименование оборудования или технических устройств	Количество	Материал, способ защиты	Техническая характеристика
1	2	3	4	5
P-1	Реактор	1	ВСт3сп4	Аппарат с эллиптической крышкой и днищем, объем – 1,0 м³, оборудован перемешивающим устройством, рубашкой обогрева, температура среды 0÷ 200°C мотор-редуктор МПО 1-10-7,34-3/195-4A100S4.
P-2	Реактор	1	ВСт3сп4	Аппарат с эллиптической крышкой и днищем, объем – 2,0 м³, оборудован перемешивающим устройством, рубашкой обогрева, температура среды 0÷ 200°C мотор-редуктор МПО 1-10-7,34-3/195-4A100S4.
П-1	Плазмотрон	1	Сборный	Высокочастотная емкостная плазменная установка предназначена для обработки базальтового волокна, а также рулонных тканей из высокомолекулярных полимеров в высокочастотной плазме в условиях вакуума. Установка состоит из следующих основных частей: вакуумная камера с внутренней оснасткой, откатная дверь с тележкой на которой базируется машина для перемотки волокна, системы вакуумной откачки, системы охлаждения, высокочастотный генератор, пульт управления. Технические характеристики установки: диапазон рабочих давлений, Па - 1М05-1,33; внутренний полезный объем, м³ – 6,5; диапазон регулирования скорости подачи волокна, м/мин - 1 ÷ 10; средняя потребляемая мощность, кВт - 60.

Окончание таблицы 11

1	2	3	4	5
ТШ-1	Термошкаф	1	Сборный	Сушильный шкаф, модель CD-9, предназначен для сушки готовых изделий на латках с заданной температурой. Мощность нагрева, кВт – 4, мощность вентилятора, кВт, 50Гц/60Гц – 0,37/0,42; температурный диапазон, ° – 200; количество латков, шт. – 9; наружные размеры, мм - 1440 x 800 x 610; внутренние размеры, мм - 900 x 600 x 550; масса, кг - 180.
К-1	Ленточный конвейер	1	Сборный	Максимальная нагрузка – 100 кг/м, скорость движения – до 30 м/мин, длина транспортирования – до 10000мм, рабочая ширина – 300-1500, высота минимальная 500 мм, диаметр ведущего вала 108 мм, диаметр холостого вала 108 мм.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о.проректора по научной работе и
инновациям

ФГБОУ ВО «КНИТУ», проф., д.т.н.

И.М. Гильмутдинов

« 15 »

2025 г.



ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ ТР 02-20-25
ПРОИЗВОДСТВА ПЕНОПОЛИУРЕТАНА ППУ-БВ, НАПОЛНЕННОГО
БАЗАЛЬТОВЫМ ВОЛОКНОМ

Руководитель разработки, проф., д.т.н.

Л.А. Зенитова

« 15 »

01

2025 г.

Срок действия

с 15.01.2025 г.

до 15.01.2030 г.

СОДЕРЖАНИЕ

	стр
1 Общая характеристика производства	3
2 Характеристика производимой продукции	4
3 Характеристика исходного сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов	4
4 Описание технологического процесса и схемы	6
5 Материальный баланс	7
6 Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов	8
7 Контроль производства и управление технологическим процессом	9
8 Охрана окружающей среды	11
9 Безопасная эксплуатация производства	13
10 Перечень обязательных инструкций	19
11 Принципиальная технологическая схемы производства	21
12 Спецификация основного технологического оборудования и технических устройств, включая оборудование природоохранного назначения	22

1 Общая характеристика производства

Производство предназначено для получения пенополиуретана, наполненного базальтовым волокном (ППУ-БВ).

Пенополиуретан может использоваться в качестве теплоизоляционных материалов в различных сферах, включая строительство, машиностроение, авиастроение и т.д.

ППУ-БВ представляет собой материал, в состав которого входит компонент А на основе смеси простых полиэфиров, катализаторов, ПАВ и воды, компонент Б – полиизоцианат (ПИЦ), измельченное базальтовое волокно.

Разработчиком технологического процесса производства ППУ-БВ является ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань.

2 Характеристика производимой продукции

В таблице 1 приведена характеристика производимой продукции.

Таблица 1 — Характеристика производимой продукции

Наименование продукта	Номер ГОСТа или ТУ	Основные свойства и качество выпускаемой продукции		Область применения
		Основные качества	Норма	
ППУ-БВ	—	Напряжение при сжатии, кПа, не менее	3,8	Применяется в качестве теплоизоляционного материала
		Остаточная деформация, %, не менее	5,2	
		Эластичность по отскоку, %, не менее	33,0	
		Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К, не менее	0,032	
		Вторения, мм/мин, не менее	94,0	

3 Характеристика исходного сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов

В таблице 2 приведена характеристика исходного сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов

Наименование продукта	Номер ГОСТ или ТУ	Показатели по стандарту, обязательные для проверки	Регламентируемые показатели	Область применения
1	2	3	4	5
Компонент А для эластичного ППУ – полиэфирный компонент А	ТУ 2226-068-10480596-07	Внешний вид	Жидкость от светло желтого до коричневого цвета	Используется для синтеза ППУ
		Показатели вспенивания по ТУ 6-55-32-89: - время старта, с; - время гелеобразования, с.;	35,0	
		- плотность свободной пены, кг/м ³	83,0	
		Массовая доля воды, %	30,0	
			0,80	

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5
Компонент А		Состав	Полиэфирный компонент А Изолан ЭЛ-45М (или любой другой компонент А, отвечающий требованиям ТУ2226-068-10480596-07) ООО «ИЗОЛАН» на основе смеси простых полиэфиров, катализаторов, ПАВ и воды	
Компонент Б – полиизоцианат (ПИЦ) на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата	ТУ 113-03-38-106-90	Внешний вид	темно коричневая жидкость со специфическим запахом	Используется для синтеза ППУ
		Содержание NCO-групп, % мас.	29,4- 30,4	
		Состав	Полиизоцианат-смесь изомеров дифенилметандиизоцианатов и полиизоцианатов большей молекулярной массы	
Базальтовое волокно (фибра)	ТУ 5769-004-80104765-2008	Минимальный диаметр волокна, мкм	20	Наполнитель ППУ
		Максимальный диаметр волокна, мкм	400	
		Средний диаметр волокна, мкм	200±20	
		Длина отрезка волокна, мм	(6,12,18,24)±1,0	
		Массовая доля влаги, не более	0,3	
		Массовая доля замасливателя, % : - замасливатель «парафиновая эмульсия»; - прямые замасливатели; - неорганические замасливатели.	не более 1,0 не менее 0,3 не менее 0,3	

	Плотность рыхлой массы, кг/м ³	70÷80	
	Химическая устойчивость (потеря в весе после 3 ч кипячения, г)		
	в H ₂ O	1,6	
	в NaOH	2,75	
	в HCl	2,2	
	Диапазон рабочих температур, °C	минус 260 ÷ плюс 700	

4 Описание технологического процесса и схемы

Технологический процесс производства ППУ-БВ включает следующие стадии:

- 4.1 Загрузка компонентов в литьевую машину;
- 4.2 Синтез ППУ-БВ;
- 4.3 Нарезка на теплоизоляционные маты и упаковка.

4.1 Загрузка компонентов в литьевую машину

Компонент А из тары поставщика (бочки) дозировочным насосом поз. Н-1 перекачивается в емкость для компонента А литьевой машины поз. ЛМ-1.

Далее расчетное количество измельченного БВ загружается в емкость для компонента А литьевой машины поз. ЛМ-1. Для получения однородной массы перемешивают в течение 10-15 с.

Компонент Б перед употреблением термостатируется в течении 2 суток при температуре $(60 \pm 80)^\circ\text{C}$ для полной гомогенизации продукта. Затем производится транспортирование компонента Б с помощью дозировочного насоса поз. Н-2 в емкость для компонента Б литьевой машины поз. ЛМ-1.

Массовое соотношение компонентов А : Б : наполнитель = 1 : 0,6 : 0,1.

4.2 Синтез ППУ-БВ

Изготовление ППУ-БВ производится в литьевой машине поз. ЛМ-1. Для работы ЛМ-1 включают дозировочные насосы, с помощью которых происходит подача компонента А + БВ и компонента Б в расчётных количествах в высокоинтенсивное перемешивающее устройство (пистолет), где при скорости 3000 об/мин происходит интенсивное смешение компонентов. Полученная смесь выливается в форму, предварительно выложенную полиэтиленовой пленкой. Для облегчения извлечения ППУ-БВ из формы пленку с внутренней стороны смазывают антиадгезионной смазкой. Вспенивание композиции происходит в течении 1÷2 минут. При этом фиксируется время старта и время подъема пены. Полное отверждение ППУ-БВ происходит в течение 24 часов.

4.3 Нарезка на теплоизоляционные маты и упаковка.

После отверждения ППУ-БВ его нарезают с помощью пилы для резки на теплоизоляционные маты и оставляют в шкафу Ш-1 для окончательного отверждения в течение 24 часов.

Далее производят упаковку теплоизоляционных матов в полиэтилен.

5 Материальный баланс

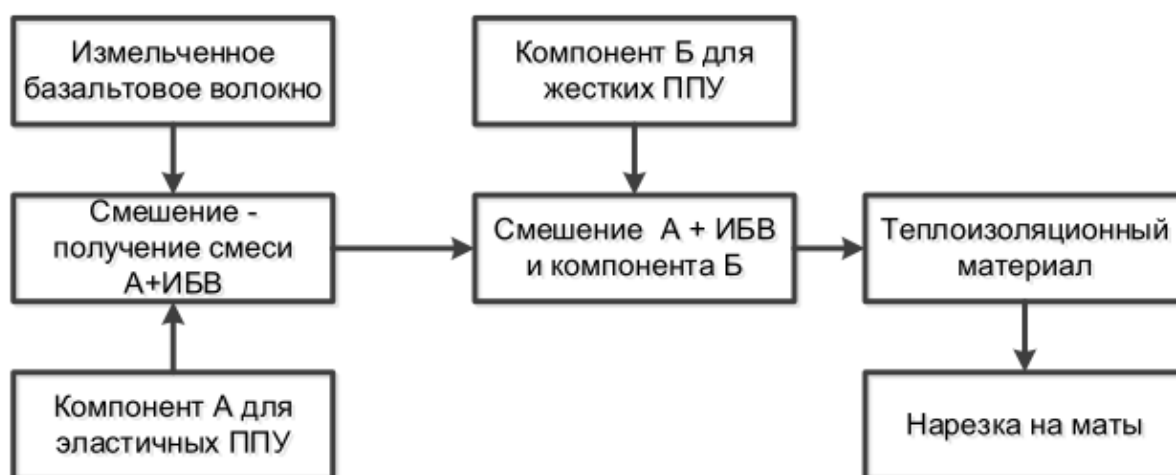


Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема получения теплоизоляционного материала ППУ-БВ

В таблице 3 приведен материальный баланс производства ППУ-БВ.

Таблица 3 – Материальный баланс производства в расчете на один цикл загрузки продукции ППУ-БВ

Приход			Расход		
Наименование сырья	кг	% мас.	Наименование продукта	кг	% мас.
Компонент А	100,0	56,0	ППУ-БВ	170,0	96,6
Компонент Б	60,0	34,0	Потери	6,0	3,4
Базальтовое волокно	16,0	10,0			
Итого	176,0	100,0		176,0	100,0

6 Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов

В таблице 4 приведены нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов на 1 т продукции.

Таблица 4 - Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов на 1 т продукции

Наименование сырья	Ед.изм.	Нормы расхода	Примечание
Компонент А	кг	588,0	Исходное сырье для получения ППУ-БВ
Компонент Б	кг	352,0	
Базальтовое волокно	кг	94,0	
Электроэнергия	кВт/час	120	Для подготовки исходного сырья,, резки БВ, проведения синтеза ППУ-БВ
Полиэтиленовая пленка	м ²	30,0	Для упаковки теплоизоляционного материала
Антиадгезионная смазка	кг	0,3	Смазка форм

7 Контроль производства и управление технологическим процессом

Таблица 5 – Параметры аналитического контроля производства

Наименование стадий процесса, места измерения параметров или отбор проб	Контролируемый параметр	Норма и технологический показатель	Метод испытания и средство контроля	Требуемая точность измеренных параметров	Частота и способ контроля	Кто контролирует
1	2	3	4	5	6	7
1 Анализ исходного сырья						
1.1 Компонент А	Время старта, с	35,0	В соответствии с методиками 2226-068-10480596-07	Согласно методикам 2226-068-10480596-07	Каждая партия	Контрольная лаборатория
	Время гелеобразования, с	83,0				
	Плотность свободной пены, кг/м ³	130,0				
	Массовая доля воды, %	0,8	ГОСТ 14870-77	ГОСТ 14870-77		
1.2 Компонент Б	Содержание NCO-групп, % мас.	29,4-30,4	В соответствии с методиками ТУ 6-14-9-80	Согласно методикам ТУ 6-14-9-80	Каждая партия	Контрольная лаборатория
2 Анализ готовой продукции						
ППУ-БВ	Напряжение при сжатии, кПа	3,8	ГОСТ 23206-78	ГОСТ 23206-78	Каждая партия	Контрольная лаборатория
	Остаточная деформация, %	5,2	ГОСТ 11262-80	ГОСТ 11262-80		
	Эластичность по отскоку, %	33,0	ГОСТ 27110-86	ГОСТ 27110-86		

Окончание таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7
3 Анализ воздушной среды рабочих помещений	Содержание пыли базальтового волокна	1 раз в квартал	6*/2** мг/м ³	МУК 4.1.2468-09 Методы контроля. Химические факторы. Измерение массовых концентраций пыли в воздухе рабочей зоны предприятий горнорудной и нерудной промышленности	Согласно МУК 4Л .2468-09	Лаборатория ГСО
	Содержание изоцианата в воздухе рабочей зоны и в выхлопах	1 раз в квартал	0,02* / 0,05 мг/м ³	ГОСТ Р 53562- 2009/ISO/TR 17737:2007 Основные положения по выбору методов отбора и анализа проб на содержание изоцианатов в воздухе	ГОСТ Р 53562- 2009/ISO/TR 17737:2007	Лаборатория ГСО

Примечание: * - максимальная разовая концентрация вещества

** - среднесменная концентрация

Таблица 6 – Управление технологическим процессом

Наименование стадий процесса, места измерения параметров или отбор проб	Контролируемый параметр	Частота и способ контроля	Норма и технологический показатель	Метод испытания и средство контроля	Требуемая точность измерения параметров	Кто контролирует
1. Загрузка компонентов А, Б, БВ в литевную машину ЛМ-1	Количество	Каждая операция		Весы технические, шкала (0+50) кг	0,4 %	Рабочий персонал
2. Взвешивание готовой продукции	Количество	Каждая операция	(24,9-25,1) кг	Весы технические, шкала (0+50) кг	0,4 %	Рабочий персонал

8 Охрана окружающей среды

Таблица 7.1 – Выбросы в атмосферу

Наименование выброса, отделение, аппарат	Количество источников выброса	Суммарный объем, кг/год	Периодичность	Характеристика выброса			
				Температура, °С	Состав выброса, г/дм ³	ПДК атм.в. вредных веществ	Допустимое количество нормируемых компонентов вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу, кг /ч
Вентиляционный выброс; Участок получения ППУ-БВ	2	5,0	Во время получения ППУ-БВ	25,0	Пары изоцианата	0,05 мг/м ³	0,0008

Таблица 7.2 – Твердые отходы

Наименование отходов, отделение, аппарат	Место складирования	Количество отходов, кг/сутки	Периодичность	Характеристика твердых отходов		Примечание
				Химический состав	Класс опасности	
1 Некондиционная продукция –ППУ-БВ; Литьевая машина ЛМ-1	Бункер для складирования отходов на участке получения ППУ-БВ	0,09	Периодически	Полиуретан – 99% базальтовое волокно – 1 %	4	Вторичная переработка
2. Отходы ППУ-БВ после чистки литьевой машины ЛМ-1	Бункер для складирования отходов на участке получения ППУ-БВ	0,04	Периодически	Полиуретан – 99% базальтовое волокно – 1 %	4	Вторичная переработка
3. Тара исходного сырья	Бункер для сбора отходов	0,007	Во время загрузки сырья	Полиэтилен – 96% Компонент А – 2% Компонент Б – 2%	4	Вторичная переработка
4. Тара из-под БВ	Бункер для сбора отходов	0,005	Во время загрузки сырья	Полиэтилен – 98% БВ – 2%	4	Вторичная переработка

9 Безопасная эксплуатация производства

9.1 Основные правила безопасной эксплуатации производства

Процесс производства теплоизоляционного материала ППУ-БВ согласно ГОСТ 12.3.002-75 должен соответствовать следующим основным требованиям безопасности:

- основные технологические операции проводятся на исправном оборудовании;
- производство обеспечивается приточно-вытяжной вентиляцией с кратностью воздухообмена не менее 8;
- процесс проводится в полном соответствии с заданным технологическим режимом;
- работы по обслуживанию производства проводятся с применением индивидуальных средств защиты;
- исходные продукты хранят в специальной герметичной таре в пожаровзрывобезопасном помещении;
- к работе допускаются лица, прошедшие инструктаж и сдавшие экзамен по технике безопасности с последующим оформлением допуска.

Основными опасностями при производстве теплоизоляционного материала ППУ-БВ являются:

1) применение базальтового волокна приводит к выделению базальтовой пыли в воздушную среду производственных помещений. Пыль раздражающе действует на слизистые оболочки верхних дыхательных путей и кожный покров работающих, может вызывать зуд кожи.

Для защиты органов дыхания при работе с базальтовым волокном необходимо применять респиратор 1ПБ-1 типа «Лепесток» по ГОСТ 12.4.028 или респиратор У-2К, а для защиты кожного покрова используют защитные дерматологические средства по ГОСТ 12.4.068.

Работы должны проводиться в соответствии с инструкцией по безопасной эксплуатации плазматрона с соблюдением следующих правил: ГОСТ 12.2.007.0-75 «Система стандартов безопасности труда. Изделия электрические. Общие требования безопасности» и «Правила технической эксплуатации электроустановок потребителем и правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителем».

Теплоизоляционный материал ППУ-БВ не токсичен, относится к 4 классу опасности. В процессе эксплуатации ППУ-БВ, погрузке и выгрузке в рабочих помещениях и на рабочих площадках может образовываться взвешенная в воздухе пыль. Предельно-допустимая концентрация пыли в воздухе производственных помещений устанавливается согласно ГОСТ 12.1.005-88 (Приложение 2, п. 918,ж), ГН 2.2.5.686-98 /5/ не более 6,0 мг/куб.м.

Теплоизоляционный материал ППУ-БВ трудно горюч, взрывобезопасен. После упаковки в мешки относится к классу малоопасных веществ и материалов. При применении сорбента должны соблюдаться общие требования пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91.

Первичными средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83 являются водные огнетушители; пенные (воздушно-пенные, химические пенные) огнетушители; порошковые огнетушители; газовые (СО₂, хладоновые и др.) огнетушители, а также пожарные гидранты, гидрант-колонки.

При хранении, транспортировке и применении ППУ-БВ следует соблюдать нормы и правила по ГОСТ 12865-67, ГОСТ 12.3.009-76, ГОСТ 12.3.020-80. В случае нарушения целостности упаковки, препарат собрать в полиэтиленовый мешок и утилизировать в мусоросборник, сделать влажную уборку.

Производственные и лабораторные помещения, в которых производится работа с ППУ-БВ, должны быть оснащены приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021-75, обеспечивающей состояние воздуха рабочей зоны в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-83.

Места, где проводятся операции по обработке проб, должны быть снабжены местной вытяжной вентиляцией.

9.2 Характеристика опасностей производства

В таблице 8 приведены данные по характеристике пожароопасных и токсичных свойств сырья, полупродуктов, готовой продукции и отходов. В таблице 9 приведены данные по взрывопожарной и пожарной опасности, санитарные характеристики производственных зданий, помещений и зон.

Таблица 8 - Характеристика пожароопасных и токсичных свойств сырья, полупродуктов, готовой продукции и отходов производства

Наименование сырья, полупродуктов, готовой продукции (вещества - % мас.), отходов пр-ва	Класс опасности (ГОСТ 12.1.005-88 или ГН 2.2.5.686-98)	Агрегатное состояние при норм, условиях	Плотность паров по воздуху	Уд. вес для твердых и жидких веществ в г/см ³	Растворимость в воде	Возможно ли воспламенение или взрыв при воздействии		Температура, °С				
						Воды (да, нет)	Кислорода (да, нет)	Кипения	Плав-ления	Само-воспла-менени я	Воспла-менени я	Начала экзотер-мического разложени я
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Компонент А	3	жидкое	–	1,23	Не растворим	Нет	Нет	330	200	150	215	Выше 600,0
Компонент Б	2	жидкое	–	1,26	реагирует с водой на граничной поверхности с выделением CO ₂	Нет	Нет	190	98-108	175	215	Выше 300
Базальтовое волокно	V	Твердое	–	2,8	Не растворим	Нет	Нет	Нет	1200-1300	Взрывопожаробезопасен		
Отходы ППУ	IV	Твердое	–	Не менее 1,34	Не растворим	Нет	Нет	Нет	Не менее 230	Около 400	245-280	Выше 300
Тара полиэтиленовая	IV	Твердое	–	0,92-0,96	Не растворим	Нет	Нет	Нет	105–135	Около 400	245-280	Выше 300

Окончание таблицы 8

Наименование сырья, полупродуктов, готовой продукции (вещества - % масс.), отходов производства	Пределы воспламенения				Аэрозвеси (г/см³) дисперсность	ПДК в воздухе раб. зоны прозвод. помещений мг/м³	Характеристика токсичности (воздействия на организм человека)	Литература
	Концентрационные, (% об.)		Температурные, °С					
	нижний	верхний	нижний	верхний				
1	14	15	16	17	18	19	20	21
Компонент А	–	–	–	–	Нет	5,0	Не токсичен	ТУ 38.103137-78
Компонент Б	–	–	–	–	Нет	4,0	Не обладает хронической токсичностью	CAS 101-14-4
Базальтовое волокно	Пожаровзрывобезопасно						Не токсично. Базальтовая пыль, выделяющаяся из базальтового волокна, раздражающе действует на слизистые оболочки верхних дыхательных путей и кожный покров работающих.	ТУ 5761-001-0109295200-2007
Отходы ППУ	–	–	–	–	–	–	При температуре до 600 °С нетоксичны и не оказывают вредного влияния на организм человека.	ГОСТ 24888-81
Тара полиэтиленовая	20,0	–	–	–	12,0	10,0	При комнатной температуре не токсичен и не оказывает вредного влияния на организм человека	Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справ, изд.: в 2-х книгах; 2/А.Н. Барат, А.Я. Корольченко, Г.Н.Кравченко и др-М.: Химия. 1990. -С125.

Таблица 9 – Взрывопожарная и пожарная опасность, санитарная характеристика производственных помещений

Наименование производственных зданий, помещений, установок	Категория взрывопожарной опасности помещений и зданий (НПБ 105-03)	Классификация взрывоопасных зон внутри и вне помещений для выбора установки электрооборудования по ПЭУ			Группа производственных процессов по санитарной характеристике (СНиП 2.09.04-87)	Средства пожаротушения
		Класс взрывоопасности	Категория и группа взрывоопасных смесей	Наименование веществ, определяющих категорию и группу взрывоопасных смесей		
Участок получения ППУ-БВ	4	–	–	Компоненты А, Б	1	Водные огнетушители; пенные (воздушно-пенные, химические пенные) огнетушители; порошковые огнетушители; газовые (СО ₂ , хладоновые и др.)

9.3 Возможные неполадки и аварийные ситуации, причины и способы их устранения

Таблица 10 - Возможные неполадки и аварийные ситуации, причины и способы их устранения

№ п/п	Возможные неполадки	Причины возникновения неполадок	Способы устранения неполадок
1	2	3	4
Литьевая машина ЛМ-1			
1	Не достигаются номинальные температуры в зоне реакции	- нагревательные элементы; - термодатчики подключены к неверной зоне; - регулятор.	- электрический контроль сопротивлений нагревательных патронов; - проверка распределения зон; - проверить параметры регулирования; - отключить регулятор от напряжения и с включить; - проверить регулятор и при необходим заменить.
2	Номинальные температуры превышены в течение длительного срока.	- термодатчик; - регулятор; - подключение.	- термодатчик - проверить распределение зон; - проверить прилегание термодатчиков; - проверить параметры регулирования; - отключить регулятор от напряжения и снова включить; - проверить регулятор и при необходимости заменить; - проверить переключательную функцию полупроводниковых реле.
4	Аварийные ситуации		
5	Отсутствие электроэнергии, воды	Отключение электроэнергии, подачи воды	Технологический процесс остановить, отключить все электрооборудование, стравить вакуум.
6	Загазованность помещения	Отключение приточно-вытяжной вентиляции.	Ликвидация аварии проводится в противогазе.
7	Возникновение пожара	Наличие источника огня.	Все технологические операции прекратить и провести работы по ликвидации пожара в соответствии с планом ликвидации аварий.

9.4 Защита от статического электричества

Для защиты от статического электричества с металлических и токоведущих частей оборудования, трубопроводов снимаются заряды по защитным заземляющим устройствам: сопротивление заземления не превышает 100 Ом. Полы около оборудования бетонные.

9.5 Индивидуальные средства защиты

Индивидуальными средствами защиты, работающих в производстве композиционного материала ПА-М-МП являются:

- противогаз фильтрующий марки БКФ, ТУ 1243-29-78;
- респиратор У-2К, ТУ 6-16-2267-78;
- очки защитные, ГОСТ 12.4.013-85;
- резиновые перчатки, прорезиненный фартук;
- костюм хлопчатобумажный;
- хлопчатобумажные перчатки;
- защитные дерматологические средства по ГОСТ 12.4.068.

При термических ожогах на обожженное место нужно наложить повязку с мазью от ожогов, если загорелась одежда, то прежде всего нужно погасить пламя, накинув на пострадавшего шерстяное или асбестовое одеяло, а затем снять обгоревшую одежду и немедленно вызвать врача.

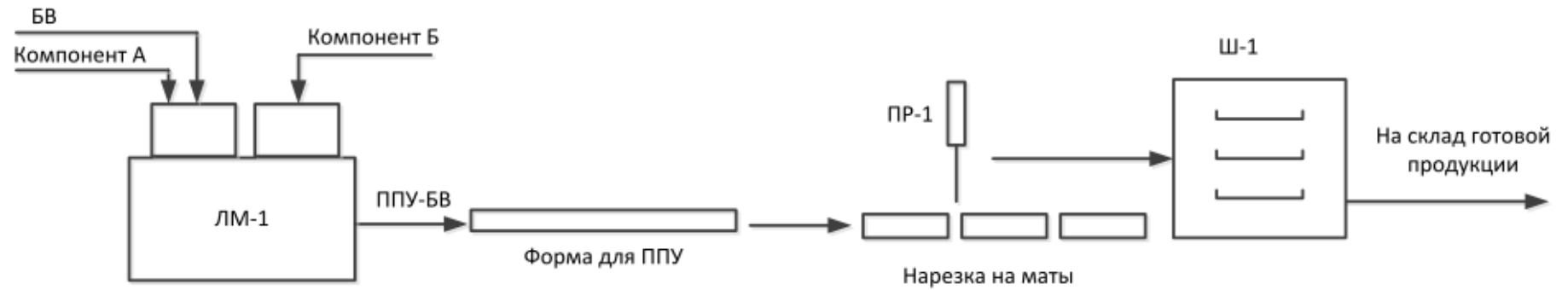
При поражении электрическим током, если пострадавший остался под последним, необходимо отключить ток; если нет возможности быстро отключить ток, то оказывающий помощь должен изолировать свои руки резиновыми перчатками, встать на резиновый коврик и отделить пострадавшего от токоведущих частей (нельзя прикасаться к человеку, находящемуся под током голыми руками). Если пораженный электрическим током потерял сознание. Ему следует сделать искусственное дыхание.

10 Перечень обязательных инструкций.

- 1) Инструкция по охране труда, технике безопасности и о мерах пожарной безопасности производства теплоизоляционного материала ППУ-БВ.
- 2) Инструкция для аппаратчиков по обслуживанию установки производства теплоизоляционного материала ППУ-БВ.
- 3) Инструкция для аппаратчиков по безопасной эксплуатации реакторов.
- 5) Инструкция по эксплуатации устройств от статического электричества.

- 4) План локализации аварийных ситуаций.
- 5) Инструкция по безопасному хранению и использованию противогазов.
- 7) Инструкция по противопожарному режиму.
- 8) Инструкция по оказанию первой помощи при поражении электрическим током химических и термических ожогов, острых отравлениях и механических травмах.
- 9) Инструкция по безопасной эксплуатации вентиляционных систем.
- 10) Инструкция по эксплуатации защитных устройств от статического электричества.
- 11) Инструкция по безопасному производству погрузочно- разгрузочных работ.
- 12) Должностная инструкция начальника участка.
- 13) Должностная инструкция начальника смены.
- 14) Должностная инструкция механика.
- 15) Должностная инструкция кладовщика.
- 16) Должностная инструкция лаборанта сырьевой лаборатории и ОТК.

11 Принципиальная технологическая схема



Позиция	Наименование	Количество
ЛМ-1	Литьевая машина	1
ПР-1	Пила для резки ППУ	1
Ш-1	Стеллаж для ППУ-БВ	1

12 Спецификация на основное технологическое оборудование и технические средства

Таблица 11 – Спецификация на основное технологическое оборудование и технические средства

Номер позиции по схеме	Наименование оборудования или технических устройств	Количество	Материал, способ защиты	Техническая характеристика
1	2	3	4	5
ЛМ-1	Литьевая машина	1	Сборный	Основные составляющие: пневматический компрессор; трубчатые теплообменники; электронагреватели; механические мешалки; пневматический насос; самоочищающиеся фильтры; заливочная головка, смесительная камера; датчик уровня наполняемости.
ПР-1	Пила для резки ППУ	1	Сборный	Установка включает механизм подачи базальтового волокна, ножевой барабан, прижимной элемент и привод

Приложение Г

Таблица Г.1 – движение денежных средств

Объем выпущенной продукции за год,

кг

2786	6998	8748	10498	12298	13997	15746
------	------	------	-------	-------	-------	-------

-

Полная себестоимость, руб.

-9907327,87	-18679967,57	-21255714,39	-23894111,02	-26589898,96	-29112019,85	31858373,77
-------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	-------------

Прибыль до налогообложения, руб.

-1549327,87	2314032,428	4988285,606	7599888,979	10304101,04	12878980,15	15379626,23
-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

Показатель	1 год	2 год	3 год	4 год	5 год	6 год	7 год
Выручка	8358000,00	20994000,00	26244000,00	31494000,00	36894000,00	41991000,00	47238000,00
Расходы на сырье	-3504788,00	-8803484,00	-11004984,00	-13206484,00	-15470884,00	-17608226,00	-19808468,0
Расходы на энергию	-62774,15	-157678,94	-197109,94	-236540,94	-277098,54	-315380,40	-354788,87
Расходы на воду	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Расходы на оплату труда (сдельно)	-467105,30	-1173296,08	-1466703,92	-1760111,77	-2061902,71	-2346759,81	-2640000,00
Страховые взносы на заработную плату (сдельно)	-142467,12	-357855,30	-447344,70	-536834,09	-628880,33	-715761,74	-805200,00
Расходы на упаковку	-242799,90	-609875,70	-762388,20	-914900,70	-1071770,70	-1219838,55	-1372263,90
Расходы на оплату труда (повременная оплата)	-2900000,00	-3780000,00	-3780000,00	-3780000,00	-3780000,00	-3780000,00	-3780000,00
Страховые взносы (повременная оплата)	-884500,00	-1152900,00	-1152900,00	-1152900,00	-1152900,00	-1152900,00	-1152900,00
Амортизация оборудования	-285072,86	-570145,71	-570145,71	-570145,71	-570145,71	-570145,71	-570145,71
Амортизация транспортных средств	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Амортизация прочего оборудования	-78000,00	-78000,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Окончание таблицы Г.1

Аренда помещения (в т.ч. коммунальные расходы)	-138303,00	-419100,00	-419100,00	-419100,00	-419100,00	-419100,00	-419100,00
Амортизация НМА	-8333,33	-8333,33	-8333,33	-8333,33	-8333,33	0,00	0,00
Реклама	-564000,00	-568000,00	-568000,00	-568000,00	-568000,00	-568000,00	-568000,00
Транспортные расходы	-30000,00	-60000,00	-60000,00	-60000,00	-60000,00	-60000,00	-60000,00
Налог на имущество (освобождены)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Накладные расходы	-271349,54	-360846,55	-351294,46	-344725,69	-337112,51	-328859,68	-327507,29
Погашение процентов по кредиту	-327834,67	-580451,96	-467410,13	-336034,78	-183771,14	-27047,94	0,00
Единый налог	92959,67	-138841,95	-299297,14	-455993,34	-618246,06	-772738,81	-922777,57
Уплата НДС (освобождены)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Денежный поток от операционной деятельности (амортизация не включается)	-1084962,01	2831669,53	5267467,52	7722374,69	10264334,02	12676387,06	15026994,37
Приобретение основных средств, монтаж (без НДС)	-3991020,00						
Приобретение прочих основных средств	-156000,00						
Приобретение НМА	-50000,00						
Денежный поток от инвестиционной деятельности	-4197020,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Увеличение уставного капитала	1500000,00						
Поступление кредита	4500000,00						
Погашение основной части кредита	-696201,61	-1293486,66	-1295067,78	-1296743,38	-1298700,03	-542351,16	0,00
Денежный поток от финансовой деятельности	5303798,39	-1293486,66	-1295067,78	-1296743,38	-1298700,03	-542351,16	0,00
Денежный поток за год	21816,38	1538182,87	3972399,74	6425631,31	8965633,99	12134035,90	15026994,37

Окончание таблицы Г.2

Транспортные расходы	-56 666,67	-85 000,00	-85 000,00	-85 000,00	-85 000,00	-85 000,00	-85 000,00
Налог на имущество (освобождены)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Накладные расходы	-147 000,00	-147 000,00	-147 000,00	-147 000,00	-147 000,00	-147 000,00	-147 000,00
Погашение процентов по кредиту	0,00	0,00	0,00	0,00			
Единый налог 15%	-352 526,79	-1 369 702,12	-1 710 858,42	-2 064 445,52	-2 393 171,02	-2 394 171,02	-2 394 371,02
Уплата НДС, 18% (освобождены)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Денежный поток от текущих операций (амортизация не включается)	2 985 294,64	9 629 645,37	11 562 864,40	13 566 524,61	15 429 302,46	15 428 302,46	15 428 102,46
Приобретение основных средств, монтаж (без НДС)	-132 905 000,00						
Приобретение НМА	-40 000,00						
Денежный поток от инвестиционных операций	-133 305 000,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Увеличение уставного капитала, поступление гранта	28 000 000,00						
Поступление кредита	0,00						
Погашение основной части кредита	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Денежный поток от финансовых операций	28 000 000,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Денежный поток за год	17 654 794,64	9 629 645,37	11 562 864,40	13 566 524,61	15 429 302,46	15 428 302,46	15 428 102,46