

А.А.КОЛЕСНИКОВ, Е.Е.ПISКУНОВА, Р.А.САЛИМОВ, Г.А.СПИРИДОНОВ

Федеральное государственное унитарное предприятие «Ивановский научно-исследовательский институт плёночных материалов и искусственной кожи технического назначения» (ФГУП «ИвНИИПИК») *Институт ядерной физики им. Г.И.Будкера СО РАН (г. Новосибирск)*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УСКОРИТЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Одной из важнейших задач в области разработки композиционных материалов является создание принципиально новых безотходных и энергосберегающих технологий, обеспечивающих производство материалов, обладающих комплексом заранее заданных свойств.

В основе всех современных технологий производства полимерных композитных материалов – один и тот же термохимический процесс полимеризации химических соединений. И хотя за многие годы промышленного развития этих технологий имело место их заметное совершенствование, тем не менее основные недостатки так и не были устранены и всё больше стали подталкивать исследователей к изысканию способов коренного изменения технологии в соответствии с достижениями науки и техники. Эти недостатки были обусловлены прежде всего тем, что термохимический процесс полимеризации требует разогрева исходных материалов до 200–250 °С и заметной по длительности выдержки при этих температурах для завершения процесса полимеризации. Это в свою очередь требует затраты большого количества энергии и определяет медлительность производства, плохие условия труда для обслуживающего персонала (вследствие выделения в окружающую атмосферу вредных летучих компонентов при повышенных температурах), необходимость использования растворителей и др.

Предварительные исследования, выполненные в ИвНИИПИК, свидетельствовали о том, что перспективным путём решения данной проблемы могут быть использование для полимеризации энергии ионизирующего излучения и создание на этой основе радиационно-химической технологии производства полимерных композиционных материалов. Относительно малая толщина композитных материалов, высокие требования к скорости и производительности их выпуска практически сразу же обусловили использование в качестве источников ионизирующего излучения ускорителей электронов, которые уже к началу разработки новой технологии имели мощные пучки электронов.

Эти источники электронов позволяют обрабатывать от нескольких десятков до нескольких сот тысяч квадратных метров материала в год на одну установку. Конечно, определяющим фактором выбора источника излучения из их ограниченного состава (ядерные реакторы, отработанные ТВЭЛы и изотопные источники на основе радиоактивных кобальта и цезия) было то, что выключенные ускорители безопасны в радиационном отношении и могут в этом состоянии обслуживаться, как и любое другое электротехническое оборудование. Исходя из выбора источника излучения новую технологию (в отличие от прежней термохимической) стали называть электронно-химической технологией (ЭХТ), подчёркивая тем самым использование в процессе электронов высокой энергии, генерируемых ускорителями.

Предварительные исследования показали, что ЭХТ позволяет:

- ✓ осуществить более экономичный и совершенный (в частности, менее энергоёмкий), чем любой из широко применяемых в настоящее время, способ изготовления композитных материалов и, что особенно важно, при непрерывном процессе производства;
- ✓ значительно ускорить существующие технологические процессы;
- ✓ изменять свойства композиций при использовании химически активных добавок и получать принципиально новые виды композиционных материалов на основе полимеров и их смесей, трудно сшиваемых обычными термохимическими методами, что способствует расширению ассортимента выпускаемой продукции и значительно улучшает её потребительские качества;
- ✓ совершенствовать процессы отделки и придания выпускаемой продукции декоративно-защитных свойств;
- ✓ улучшить энергоскологические характеристики технологического процесса и создать более благоприятные условия для работы персонала и др.

Исследования показали также, что эффективность применения ЭХТ в промышленности зависит главным образом от величины поглощённой дозы облучения при модифицировании полимеров и уровня физико-механических свойств получаемых материалов. В этой связи особо важное значение приобретает выбор высокоэффективных химических добавок – модификаторов полимерных композиций.

Проведённые в ИвНИИПИК исследования и опыт многолетнего использования показывают, что применение ЭХТ является особенно перспективным в процессах производства полимерных композиционных материалов для повышения:

▲ прочности и эластичности материалов при пониженных температурах;

▲ модуля упругости, устойчивости к растворителям, маслам и другим агрессивным средам;

▲ когезионной прочности полимерных композиций.

Эти показатели особенно важны в производстве материалов, используемых при низких температурах, а также при воздействии нефтепродуктов и агрессивных химических веществ, например, для средств индивидуальной защиты, кровельных, тентовых, обивочных и декоративно-отделочных, малоусадочных и пористых резин, самоклеящихся, кожеподобных и др.

Если не рассматривать детали многолетних исследований, выполненных в ИвНИИПИК по разработке технологии и в ИЯФ СО РАН по созданию ускорителей электронов для промышленного использования, а ограничиться их главными итогами, позволившими создать единственное в мировой практике промышленное производство рулонных композитных материалов с использованием ЭХТ, то основные результаты этой громадной работы могут быть сведены к следующим нескольким положениям:

- предложено решение проблемы ускорения реакций сшивания насыщенных и ненасыщенных полимеров и их смесей за счёт образования химических связей разной природы между макромолекулами при электронно-химическом модифицировании;

- найдены высокоэффективные модифицирующие системы, в 3–4 раза ускоряющие процессы радиационного сшивания полимера, позволяющие в несколько раз снизить требуемые дозы облучения и получить полимерные композиции с высокими физико-механическими свойствами;

- установлена взаимосвязь между структурой пространственной сетки полимеров, зависящей от природы и химического строения модификаторов, и физико-механическими свойствами вулканизатов;

- показана возможность направленного регулирования технологических, эксплуатационных и специаль-

ных свойств композиций на основе резко выраженных синергических эффектов при введении моно- и полифункциональных соединений акрилового ряда в полимеры и их смеси;

- изучено влияние целевых ингредиентов на электронно-химические процессы, протекающие в полимерных композициях в целях формирования оптимальных рецептур полимерных композиционных материалов с требуемым комплексом свойств;

- показаны пути электронно-химической совулканизации смесей полимеров, резко отличающихся по химической природе, но обладающих ценным комплексом свойств, совулканизация которых не может быть обеспечена обычным термохимическим или радиационным воздействием;

- изучены особенности формирования отделочных покрытий из жидких композиционных материалов и разработана ЭХТ декоративно-отделочных покрытий широкого ассортимента без применения органических растворителей;

- выполнен расчёт и обоснован выбор ускорителей электронов, показано, что оптимально использовать в производстве полимерных композиционных материалов электронно-химические установки с ускорителями электронов (энергия 0,8–1,5 МэВ, мощность 50–100 кВт);

- разработаны и созданы ускорители электронов с необходимыми для производственных процессов мощностью, энергией и работоспособностью;

- созданы четыре технологические линии по промышленному производству широкой гаммы композитных материалов на базе разработанных ЭХТ.

Рассмотрим в некоторых деталях лишь вопросы о модифицирующих добавках, создании материалов на основе смеси полимеров, а также о создании опытно-промышленной и промышленных установок на основе ЭХТ.

Влияние специальных добавок на снижение требуемых для полимеризации доз облучения

Максимальная производительность процесса радиационного модифицирования полимеров достигается главным образом путём снижения оптимальной (с точки зрения достижения необходимых свойств материала) поглощённой дозы облучения до минимально возможной. Это обеспечивается введением в полимерные композиции специальных добавок, сенсibiliзирующих реакции и приводящих к образованию пространственно-сшитых полимеров. В результате интенсивной прививочной полимеризации, протекающей при дозах, значительно меньших, чем оптимальные дозы для сшивания, в матрице полимера образу-

ются узлы трёхмерной сетки, содержащие отдельные молекулы или блоки ненасыщенных соединений. Особенно активно участвуют в реакции трёхмерной прививочной полимеризации полифункциональные ненасыщенные соединения (ПФНС) (мет)акрилового и алилового рядов, а также малеимиды и др. Особое место среди активаторов радиационного сшивания полимеров занимают так называемые олигоэфиракрилаты – сложные эфирные системы на основе дикарбоновых кислот, полиспиртов и (мет)акриловой кислоты при радиационном сшивании эластомеров. Предложен новый класс эффективных модификаторов – кристаллогидратов солей поливалентных металлов солей (мет)акриловой кислоты.

Для установления общей закономерности влияния активаторов радиационного сшивания на свойства вулканизатов изучена структура пространственных сеток в насыщенных и ненасыщенных полимерах при радиационном облучении в присутствии моно- и полифункциональных акриловых соединений. При этом показано, что широко используемые активаторы радиационного сшивания полимеров – олигоэфиракрилаты – снижают оптимальные поглощённые дозы облучения, но существенно ухудшают физико-механические и особенно эластические свойства вулканизатов, что затрудняет их использование для модифицирования полимерных композиционных материалов. Причины этого состоят в том, что увеличение числа двойных связей в молекуле приводит к избыточному росту концентрации поперечных связей и функциональности узлов пространственной сетки.

Изучен механизм радиационной полимеризации (мет)акриловых ПФНС в вязких средах эластомерных матриц. Установлена природа активных центров, инициирующих полимерные цепи в реакциях прививочной полимеризации этих модификаторов эластомеров. Показано, что образующиеся при облучении макрорадикалы инициируют реакции прививочной полимеризации акриловых мономеров с каучуками, а образование сшивков осуществляется через привитые (мет)акриловые цепи, что и обуславливает зависимость физико-механических свойств радиационно-химических вулканизатов от природы и химического строения модифицирующих добавок.

На основе развитых представлений о взаимосвязи между химическим строением модификаторов и свойствами вулканизатов предложен и обоснован механизм реакций сшивания ненасыщенных и насыщенных полимеров в присутствии моно- и полифункциональных производных (мет)акриловой кислоты благодаря образованию химических поперечных связей разной природы между макромолекулами при элект-

ронном модифицировании. Такие сетчатые структуры формируются в результате одновременного протекания реакций сшивания и прививочной полимеризации модификаторов в полимерной матрице. В качестве ПФНС, позволяющих формировать связи различной химической природы при радиационном сшивании эластомеров, предложен новый класс эффективных модификаторов – кристаллогидратов солей поливалентных металлов солей (мет)акриловой кислоты. Показано, что прививочная полимеризация солей в полимерной матрице происходит на границе раздела фаз макромолекула–вода–кристалл соли, а процесс образования сшитых структур осуществляется через частицы привитой полимерной соли.

Для уменьшения концентрации поперечных связей и функциональности узлов пространственной сетки, образующейся при полимеризации добавок в насыщенных и ненасыщенных полимерах, предложено использовать в качестве модификаторов смеси моно- и полифункциональных (мет)акриловых соединений. Для получения вулканизатов с наилучшими характеристиками полифункциональные узлы их пространственной сетки, образованные ПФНС, должны быть разделены привитыми цепями монофункциональных ненасыщенных соединений (МФНС) в 10–12 звеньев, т.е. на каждую двойную связь ПФНС должно приходиться 5–6 звеньев МФНС.

Установлено, что смеси МФНС и ПФНС (мет)акриловых соединений в 3–4 раза снижают оптимальные поглощённые дозы облучения и обеспечивают значительное повышение экономической эффективности ЭХТ производства полимерных композиционных материалов.

Роль специальных добавок в совулканизации смесей полимеров

Расширяющиеся области использования полимерных материалов требуют сочетания взаимоисключающих свойств, которые невозможно получить в одном полимере. Создание таких материалов возможно лишь на основе смесей полимеров, т.е. за счёт смешения полимеров, заметно отличающихся по свойствам. Однако практическое использование смесей полимеров встречает большие трудности, поскольку, как правило, такие полимеры при термохимическом процессе не совулканизуются, а без этого свойства смесей неудовлетворительные. Основными причинами низких свойств материалов из смесей полимеров являются: различные скорости вулканизации полимеров разной химической природы; различная растворимость вулканизирующих агентов в полимерах; диф-

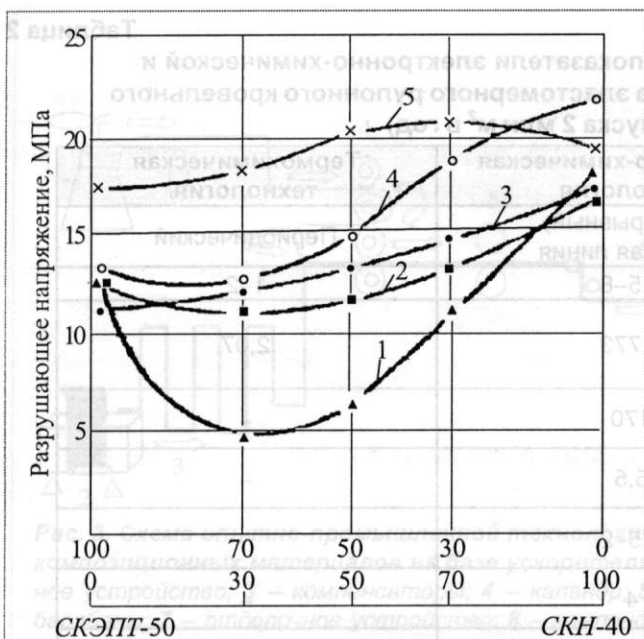


Рис. 1. Прочностные свойства вулканизатов смеси СКЭПТ-СКН: 1 – термохимических (серных); 2 – электронно-химических (доза 200 кГр, без добавок); 3, 4 и 5 – тех же в присутствии 10 масс. ч. ЭГМ, 10 масс. ч. Zn(MAK)₂ и 10 масс. ч. смеси Zn(MAK)₂ + ЭГМ (3, 4, 5 – доза 100 кГр)

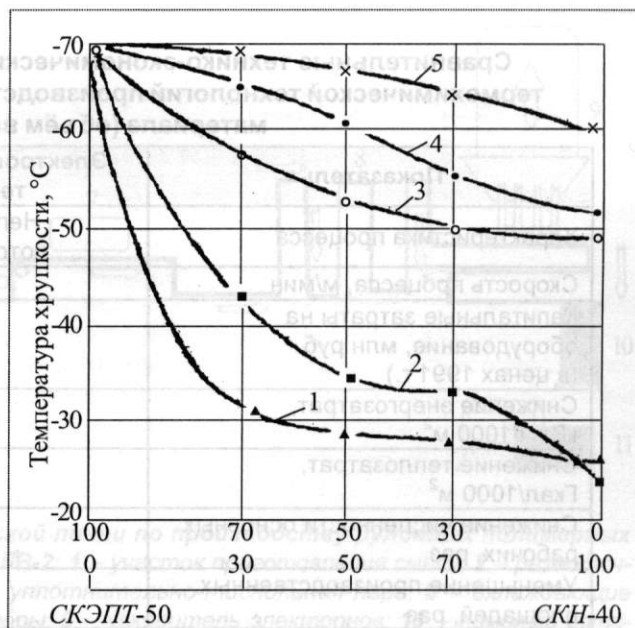


Рис. 2. Морозостойкость вулканизатов смеси СКЭПТ-СКН: 1 – термохимических (серных); 2 – электронно-химических (доза 200 кГр, без добавок); 3, 4 и 5 – тех же в присутствии 10 масс. ч. ЭГМ, 10 масс. ч. Zn(MAK)₂ и 10 масс. ч. смеси Zn(MAK)₂ + ЭГМ (3, 4, 5 – доза 100 кГр)

Таблица 1
Устойчивость к многократному изгибу наполненных радиационных и радиационно-химических вулканизатов смесей эластомеров (тыс. циклов)

| Состав вулканизата | Без модификаторов при температуре | | 10 масс. ч. ПФНС:МФНС = 3:7 при температуре | |
|----------------------|-----------------------------------|--------|---|--------|
| | 20 °С | -40 °С | 20 °С | -40 °С |
| СКЭПТ:СКН-18 = 30:70 | 500 | 6 | 500 | 15 |
| СКЭПТ:СКН-26 = 30:70 | 300 | 4 | 500 | 12 |
| СКЭПТ:СКН-40 = 30:70 | 200 | 3 | 500 | 10 |
| СКЭПТ:СКД = 30:70 | 500 | 3 | 500 | 20 |
| СКД:СКН-40 = 30:70 | 500 | 4 | 500 | 10 |

фузия вулканизирующих агентов в процессе вулканизации в фазу полимера с большей ненасыщенностью. Решение такой задачи возможно при использовании излучения высокой энергии при одновременном модифицировании композиций эффективными химическими добавками.

В целях выявления роли модификаторов и состава полимеров в формировании свойств радиационных вулканизатов изучена совулканизация смесей СКЭПТ-СКН, СКД-СКН, СКЭПТ-наирит, СКЭПТ-ХСПЭ при разном соотношении эластомеров и смесей МФНС и ПФНС. Для всех исследуемых смесей зависимость разрушающего напряжения от состава в присутствии смесей модификаторов значительно выше аддитивной. Некоторые

сравнительные данные представлены на рис. 1, на котором видна значительная роль модификаторов в процессах радиационно-химической совулканизации полимеров. Наряду с прочностными показателями, соотношение модификаторов очень сильно влияет на морозостойкость (рис. 2) и динамические характеристики резин при пониженных температурах (табл. 1).

Существенное отличие радиационного сшивания полимеров и их смесей в присутствии ненасыщенных соединений разной функциональности (в том числе и солей) от термохимической вулканизации заключается в том, что после смешения композиции в процессе переработки сшитые структуры образуются в течение 2–10 с при температуре 40–60 °С (по сравнению с

Таблица 2

Сравнительные технико-экономические показатели электронно-химической и термохимической технологий производства эластомерного рулонного кровельного материала (объём выпуска 2 млн м² в год)

| Показатель | Электронно-химическая технология | Термохимическая технология |
|---|----------------------------------|----------------------------|
| Характеристика процесса | Непрерывный; поточная линия | Периодический |
| Скорость процесса, м/мин | 1,5–8 | 1–2 |
| Капитальные затраты на оборудование, млн руб. (в ценах 1991 г.) | 0,773 | 2,07 |
| Снижение энергозатрат, кВт·ч/1000 м ² | 170 | – |
| Снижение теплотрат, Гкал/1000 м ² | 5,5 | – |
| Снижение численности основных рабочих, раз | 1,5–2 | – |
| Уменьшение производственных площадей, раз | 4 | – |
| Срок окупаемости технологической линии, год | 1,5–2 | – |

десятками минут и температурой 160–200 °С при обычном способе вулканизации). В этих условиях диффузионные процессы не играют определяющей роли. Сформированная в процессе смешения в присутствии модификаторов структура смеси полимеров фиксируется образующейся при облучении пространственной сеткой с заданным оптимальным соотношением связей разной химической природы, как и в случае индивидуальных полимеров, что обеспечивает высокие физико-механические свойства вулканизатов.

Использование ускорителей электронов в производстве полимерных рулонных композиционных материалов

Для создания ЭХТ производства полимерных композиционных материалов наиболее перспективно использование радиационно-химических установок (РХУ) с ускорителями электронов. Ввиду малой толщины обрабатываемых материалов (0,1–2,0 мм) достаточными и оптимальными являются ускорители электронов с энергией 0,3–1,5 МэВ, обеспечивающие проведение технологического процесса со скоростью 15–30 м/мин (по сравнению с 2–8 м/мин на существующем вулканизационном оборудовании).

Вид и условия облучения существенным образом влияют на кинетику электронно-химических процессов, протекающих в полимерных композициях, и на свойства вулканизатов. Так, при γ -облучении системы дозами 200–400 кГр требуется 10–30 ч, что объясняется

сравнительно низкими мощностями доз γ -установок. При облучении ускорителями электронов достаточно 10–20 с, процесс сшивания проходит в атмосфере воздуха и не требует инертной среды. При использовании эффективных модификаторов и при мощностях доз 30 кГр/с время облучения полимерной композиции составляет 2–5 с.

Выявление оптимальных параметров радиационного процесса при использовании РХУ с ускорителями электронов является важной задачей и определяет его эффективность. При этом особое значение имеют определение поглощённой дозы и её распределение в объёме облучаемого объекта. Зная распределение поглощённой дозы в материале и его параметры, можно выбрать оптимальные режимы работы ускорителя, технологические условия. При оптимизации распределения доз в облучаемом материале задача сводится к правильному выбору способа облучения, нахождению оптимальной толщины облучаемого материала, определению оптимальной энергии электронного пучка и вычислению потерь его энергии в фольге, воздухе и материале.

На базе выполненных исследований совместно с ИЯФ СО РАН была создана и введена в эксплуатацию в ИвНИИПИК опытно-промышленная линия по производству композиционных материалов с ускорителем электронов ЭЛВ-2, схема которой представлена на рис. 3.

Показанная схема предусматривает осуществление процесса производства электронно-модифициро-

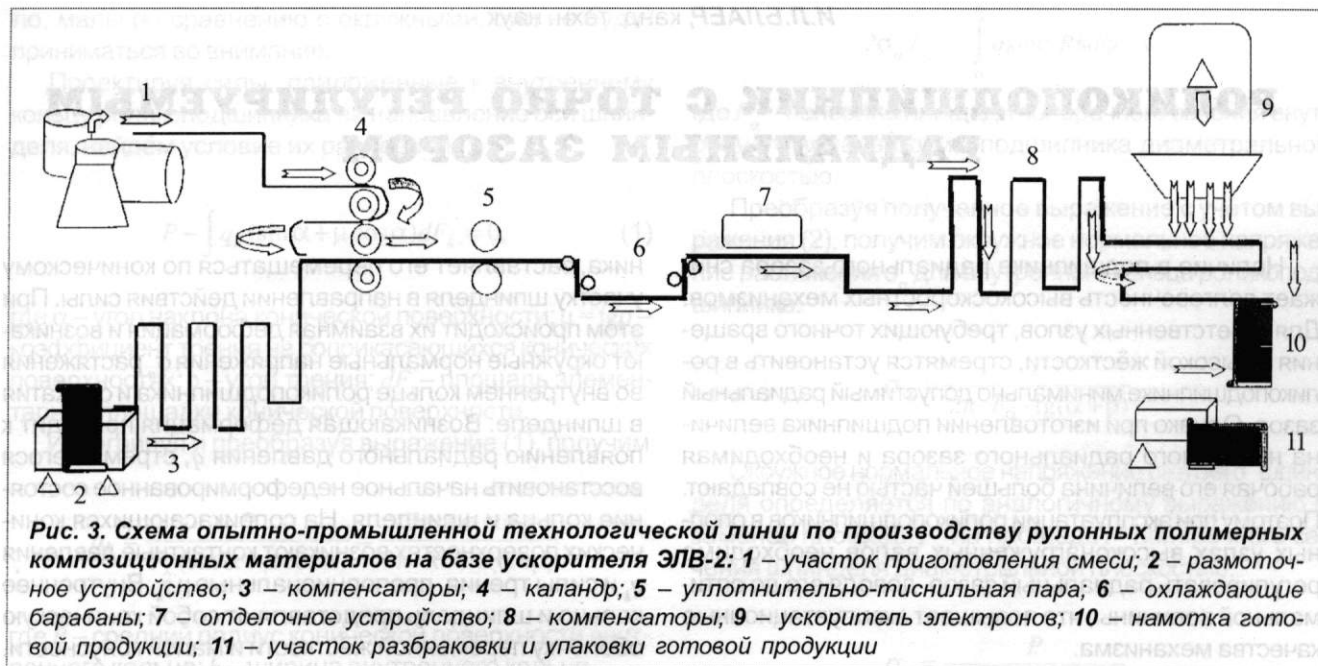


Рис. 3. Схема опытно-промышленной технологической линии по производству рулонных полимерных композиционных материалов на базе ускорителя ЭЛВ-2: 1 – участок приготовления смеси; 2 – размоточное устройство; 3 – компенсаторы; 4 – каландр; 5 – уплотнительно-тисильная пара; 6 – охлаждающие барабаны; 7 – отделочное устройство; 8 – компенсаторы; 9 – ускоритель электронов; 10 – намотка готовой продукции; 11 – участок разбраковки и упаковки готовой продукции

ванных полимерных композиционных материалов по каландровой технологии. Анализ данной схемы показывает, что ускорители электронов хорошо вписываются в непрерывный каландровый поток производства полимерных композиционных материалов, не требуют дополнительного технологического оборудования.

Аналогичные линии эксплуатируются на АО «Кировский комбинат искусственных кож» (с ускорителем электронов ЭЛВ-6 ИЯФ), Уфимском заводе РТИ (с ускорителем электронов ЭЛВ-8 ИЯФ), АО «Ивановский КИП» (с ускорителем электронов «Электрон-10М» НИИЭФА).

В табл. 2 в качестве примера приведены сравнительные технико-экономические показатели электронно- и термохимической технологий производства эластомерного рулонного кровельного материала.

В результате многолетней эксплуатации указанных технологических линий установлено, что электронно-химическая технология производства позволяет:

- интенсифицировать в 2–3 раза существующие технологические процессы производства искусственных кож в результате высоких скоростей структурирования полимерного покрытия под действием ионизирующего излучения (время облучения 1–3 с вместо 10–20 мин при термической вулканизации);
- уменьшить в 10–15 раз теплоэнергетические затраты путём замены существующего энергоёмкого

вулканизационного оборудования высокопроизводительными установками с ускорителями электронов;

□ снизить в 5–7 раз энергетические затраты за счёт исключения наиболее энергоёмких операций из производственного цикла, в том числе полного исключения необходимости рекуперации растворителей;

□ снизить на 20–50% материалоемкость продукции благодаря формированию тонких полимерных слоёв непосредственно на подложке;

□ сократить в среднем на 50% занимаемые производственные площади;

□ сократить отходы и потери сырья в процессе производства, уменьшить количество вспомогательных материалов;

□ улучшить экологические показатели производства и условия труда работающих путём снижения температуры на всех производственных операциях до комнатной, а также исключения растворителей и других токсичных и взрывоопасных ингредиентов.

Разработанная электронно-химическая технология производства искусственных кож защищена 40 авторскими свидетельствами СССР и патентами РФ.

Ежегодно по ЭХТ на существующих линиях промышленностью выпускается порядка 110 тыс. м² рулонных полимерных композиционных материалов различного назначения.