

На правах рукописи

Литус Анна Александровна

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ
ШУМОПНИЖАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ
РАЗЛИЧНОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Специальность 05.17.06 -
Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Саратов 2009

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Проблема создания эффективных звукоизолирующих и вибропоглощающих материалов весьма актуальна, т.к. эксплуатация транспортных средств сопровождается шумом и вибрацией. В последние годы все больше внимания уделяется кардинальному улучшению экологических характеристик автомобилей. Наряду с работой по уменьшению содержания вредных веществ в отработанных газах двигателей автомобилей ведутся исследования по уменьшению акустического загрязнения воздушного бассейна. Значение показателей шума для транспортных средств нормируется ГОСТами и международными стандартами. Требования национальных и международных стандартов к акустическому комфорту в салонах самолетов, автомобилей и других транспортных средств, городских и населенных пунктах регулярно повышаются, и производители автомобилей вынуждены постоянно увеличивать количество применяемых шумопоглощающих материалов, улучшать их качество.

Одним из приоритетных направлений является создание новых звуко- и вибропоглощающих композиционных материалов с улучшенными свойствами и внедрение этих материалов в производство. Наиболее распространенными шумопоглощающими материалами являются битумные композиции на основе волокнистых или дисперсных минеральных наполнителей. Многообразие свойств волокнистых наполнителей позволяет направленно регулировать физико-механические свойства композиционных материалов - прочность, термостойкость и др. При этом важно, чтобы волокнистые наполнители были экологически чистыми и доступными. Именно поэтому отношение к такому наполнителю как асбест становится с каждым годом все отрицательнее и его замена при изготовлении шумопоглощающих материалов в автомобильной промышленности весьма актуальна. В последние годы все увереннее вытесняют канцерогенный асбест в разных технологических процессах композитов базальтовые волокна, которые относятся к самым перспективным волокнам для армирования полимерных композиционных материалов (ПКМ).

Шумопоглощающие звукоизолирующие и вибропоглощающие материалы, изготавливаемые на основе битумных композиций, предназначены для применения в автомобилестроении для эффективного снижения внешнего и внутреннего шума в салоне транспортного средства. Кроме того, это самые недорогие шумопоглощающие материалы, что делает их привлекательными на автомобильном рынке.

Целью настоящей работы являются расширение спектра ассортимента и повышение эффективности шумопоглощающих материалов на основе битума, повышение их вибропоглощающих, звукоизолирующих и прочностных свойств с одновременным снижением массы материала, исключение из рецептуры канцерогенного асбеста с сохранением высокой термостойкости полимерного композиционного материала.

Для достижения поставленной цели решались следующие научно-технические задачи:

- исследование эффективности использования базальтовых волокон (БВ), базальтовой ваты (отходы теплоизоляции азотно-кислородной станции) в битумных вибропоглощающих материалах;
- исследование эффективности использования базальтовых волокон в битумных звукоизолирующих материалах;
- установление закономерностей и технологических параметров изготовления битумных шумопоглощающих материалов на основе базальтовых волокон;
- изучение механизма взаимодействия в системе «базальтовые волокна – битумное связующее» и структуры шумопоглощающих материалов;
- определение физико-химических, механических и акустических характеристик шумопоглощающих материалов на основе БВ;

- исследование влияния модификации базальтовой ваты на физико-механические и акустические характеристики шумопоглощающих материалов;
- сравнительное исследование характеристик разработанных шумопоглощающих материалов с серийноприменяемыми материалами.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

- установлено взаимодействие силикатных групп базальтового волокна с гидроксильными группами битумного связующего. Предложена схема их взаимодействия;
- доказана взаимосвязь состава и плотности резинобитумных композиций с их звукоизолирующей способностью. Отмечено существенное влияние на звукоизолирующие и вибропоглощающие свойства структуры и состава резинобитумных композиций;
- показана возможность регулирования деформационно-прочностных, звукоизолирующих и вибропоглощающих свойств введением в состав дополнительных компонентов и изменением их соотношения;
- доказана возможность изменения деформационно-прочностных свойств разработанного материала модификацией наполнителя физическими методами;
- разработан состав композиции, обеспечивающий при нагреве отсутствие в газовой фазе токсических веществ фенольного типа.

Практическая значимость работы состоит в том, что:

- разработана технология производства эффективных вибропоглощающих и звукоизолирующих композиционных материалов с применением базальтовой ваты, обладающих более высоким комплексом свойств по сравнению с серийными. Так, в диапазоне частот 400-800 Гц способность к звукоизоляции повышается в 1,5-2 раза, в остальном диапазоне – преимущественно на 2-5 дБ. В производственных условиях доказано сохранение высоких термостойких свойств материала в отсутствие канцерогенного асбеста;
- определена оптимальная рецептура битумных звукоизолирующих и вибропоглощающих материалов на основе БВ;
- доказано, что отходы базальтовой ваты являются ценным компонентом для изготовления шумопоглощающих материалов;
- выпущены опытно-промышленные партии композиционных материалов на ЗАО «Химформ», которые соответствуют требованиям, предъявляемым к вибропоглощающим и звукоизолирующим материалам.

На защиту выносятся следующие основные положения:

- результаты исследования эффективности использования базальтовой ваты для замены асбеста и регулирования свойств получаемых вибропоглощающих и звукоизолирующих материалов;
- эффективность влияния физических способов модификации базальтовой ваты на свойства звукоизолирующих и вибропоглощающих материалов;
- результаты комплексных исследований по влиянию базальтовой ваты на структуру и свойства шумопоглощающих материалов.

Апробация результатов работы. Результаты работы доложены в 2 докладах на Международной конференции «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология.» (Саратов, 2007 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 печатных работ, в том числе 1 статья в центральной печати, получено 2 патента, 1 статья в печати.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, в том числе литературного обзора, методической части, выводов, списка использованной литературы.

Автор выражает глубокую благодарность научному консультанту кандидату технических наук, доценту Балаковского института техники, технологии и управления (филиала) СГТУ Синецкой И.Н. за участие в исследованиях и помощь в работе над диссертацией.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности темы, цели и задачи исследований, научную новизну и практическую значимость работы.

Глава 1. Литературный обзор

Содержит анализ современного состояния проблемы использования базальтовых наполнителей и полимерных композиционных материалов на их основе. Проведен анализ литературы, отражающий развитие и современное состояние проблемы создания шумопоглощающих материалов. Проанализированы литературные данные об используемых компонентах и средствах достижения эффективности шумопоглощения. На основании проведенного анализа подтверждены необходимость замены канцерогенного асбеста в составе шумопоглощающих материалов и актуальность создания новых эффективных материалов с высокими эксплуатационными свойствами.

Глава 2. Объекты и методы исследования

При выполнении исследований использовались следующие материалы со следующим химическим составом: смола «Политер» по ТУ 2451-012-00149452-99; ди-(2-этилгексил)-фталата по ГОСТ 8728-88; мел МТД-Б по ТУ 5743-114-00149289-2000 микросферы полые по ТУ 5717-37-00284351-20002; смола стирольно-инденная по ТУ 14-6-89-73; слюда марки СДФ по ГОСТ 19571-74; слюда флогопит молотая для металлургической промышленности СМФФ-160 по ТУ 21-25-241-80; микроволластонит фракционированный (МИВОЛЛ) м. 03-97 по ТУ 5777-006-40705684-2003; каучук синтетический бутадиен-стирольный СКС-30АРКМ-15 по ГОСТ 11138-78; сополимер этилена с винилацетатом «Сэвилен» по ТУ 6-05-1636-97; кондиционная базальтовая вата ТУ 21-23-247-88; некондиционная базальтовая вата, длительно использовавшаяся в качестве теплоизоляции реакторов азотно-кислородной станции ОАО «Саратоворгсинтез»; битум нефтяной «Пластбит II» по ТУ 38 101580-75; асбест хризотилвый по ГОСТ 12871-93.

Исследования проводились с применением комплекса современных независимых и взаимодополняющих методов: ИК-спектроскопии, рентгенографического анализа (РГА), термогравиметрического анализа (ТГА), газовой хроматографии (ГХ), стандартных методов испытаний технологических параметров и физико-механических свойств разрабатываемых ПКМ.

Экспериментальная часть работы

Глава 3. Модификация битумных и резинобитумных материалов базальтовыми волокнами с целью повышения комплекса физико-механических и акустических свойств вибропоглощающих шумопоглощающих материалов

Основными задачами при решении проблемы создания битумных композиционных материалов на основе базальтовых волокон являются улучшение их вибропоглощающих, звукоизолирующих и прочностных свойств с одновременным снижением массы, и исключение из рецептуры канцерогенного асбеста с сохранением высоких термостойких свойств материала. Асбест входит в состав резинобитумных композиций в количестве 2-3%, битумных – 4-5%.

В исследованиях использовалась как кондиционная, так и некондиционная базальтовая вата. Базальтовая вата используется в качестве теплоизоляционного материала в азотно-кислородных установках, атомных станциях, магистральных теплопроводах и др. После истечения срока эксплуатации некондиционная (отработанная) вата вывозится на свалку. Поэтому использование такой ваты, наряду с кондиционной, при разработке вибропоглощающих битумных и звукоизолирующих резинобитумных материалов является перспективным направлением. С этой целью изготовлены и исследованы образцы звукоизолирующей резино-битумной композиции по ТУ 38.105.1619-87 с различным процентным содержанием некондиционной базальтовой ваты, заменяющей асбест (табл. 1, 2).

При использовании кондиционной базальтовой ваты для изготовления битумных композиций не достигается ее равномерного распределения в объеме смеси и в результате получается неоднородный материал. Для достижения равномерности распределения волокон в смеси необходимо увеличивать продолжительность перемешивания и проводить дополнительную подготовку кондиционной ваты путем её разволокнения. При применении же некондиционной ваты полученная смесь технологична, пластична, волокна равномерно распределены по всему объему замеса, материал легко каландруется, а физико-механические показатели резинобитумных материалов на основе не ухудшаются (табл.1). В дальнейших исследованиях использовались составы, содержащие от 5 до 8% масс. некондиционной базальтовой ваты (табл.2), и оценивалась их способность к звукоизоляции при частотах 400-6300 Гц (табл.3).

Таблица 1

Физико-механические свойства резинобитумных материалов на основе кондиционной и некондиционной базальтовой ваты

Базальтовая вата	Условная прочность при растяжении, кгс/см ²		Относительное удлинение при разрыве, %		Плотность, кг/м ³
	в продольном направлении	в поперечном направлении	в продольном направл.	в поперечном направл.	
Кондиционная	3,50	2,9	71,0	77,0	1415
Некондиционная	3,65	2,7	70,0	76,0	1406

Примечание: содержание базальтовой ваты: 8%.

Таблица 2

Составы резино-битумных звукоизолирующих композиций

Наименование компонента	Номер состава					
	1	2	3	4	5	6
	Массовые доли, %					
Битум (марка «Пластбит2»)	17,0	19,0	20,0	20,0	21,0	23,0
Сэвилен м. 11306-075	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0	1,0
Дибутилфталат	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Мел (марка МТД-Б)	65,0	64,0	63,0	65,0	63,0	62,0
Бутадиен-сти-рольный каучук	8,0	8,0	10,0	8,0	8,0	8,0
Вата базальтовая (некондиц)	8,0	7,0	5,0	5,0	5,0	5,0

Таблица 3

Показатели звукоизолирующих свойств на основе некондиционных базальтовых волокон.

Физико-механические показатели	Технические условия, ТУ 38.105.1619-87	Состав					
		1	2	3	4	5	6
Плотность, кг/м ³ , не менее	1550	1406	1489	1550	1580	1548	1536
Способность к звукоизоляции, дБ, не менее, при частоте Гц							
400	5	8,2	8,4	9,6	9,7	9,2	6,6
500	6	12,4	12,5	13,3	13,2	12,8	12,1
630	10	17,8	17,9	18,5	18,6	17,2	15,4
800	12	23,0	23,1	23,5	23,6	21,3	19,4
1000	16	24,5	24,3	24,2	24,8	22,2	20,3
1250	18	29,3	29,3	29,4	29,6	23,6	20,9
1600	22	36,7	35,8	34,9	34,3	31,2	29,4
2000	30	43,8	42,9	42,9	43,1	38,6	33,6
2500	29	36,7	36,8	34,1	34,2	36,9	31,4
3150	29	34,2	33,6	33,7	33,2	29,8	28,5
4000	35	41,5	41,3	41,4	42,3	34,5	29,6
5000	40	43,5	43,4	41,9	42,1	34,6	29,9
6300	48	48,6	46,6	48,4	45,2	36,1	30,2

Из табл. 3 видно, что из шести разработанных композиций наиболее соответствуют требованиям ТУ по способности к звукоизоляции первые три. Первая композиция наиболее интересна, так как при наименьшей плотности 1406 кг/м^3 материал обладает практически максимальной способностью к звукоизоляции. Серийные материалы при плотности материала менее 1550 кг/м^3 не обеспечивают требуемой звукоизоляции, поэтому в технических условиях требование к плотности материала одно из самых определяющих.

Установлено, что условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве в продольном и поперечном направлениях для резинобитумных материалов зависят от содержания базальтовой ваты в составе композиций. При нормах условной прочности при растяжении не менее $3,0$ и $2,0 \text{ кгс/см}^2$ и относительного удлинения при разрыве – не менее 60 и 65% соответственно в продольном и поперечном направлениях, разработанные материалы обладают условной прочностью, соответственно, $3,0 - 3,8$ и $2,0 - 2,8 \text{ кгс/см}^2$, относительным удлинением $70 - 89$ и $76 - 91\%$ (рис. 1 и 2).

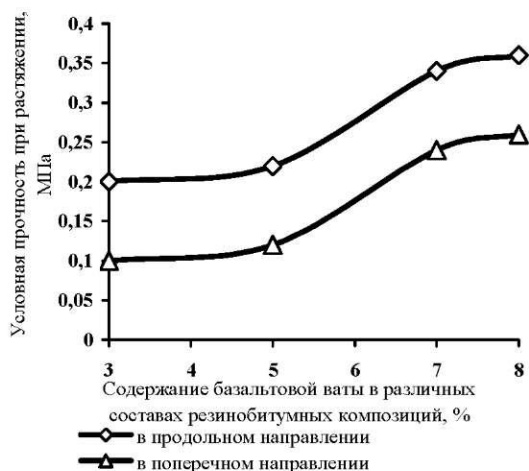


Рис. 1. Зависимость условной прочности при растяжении от состава

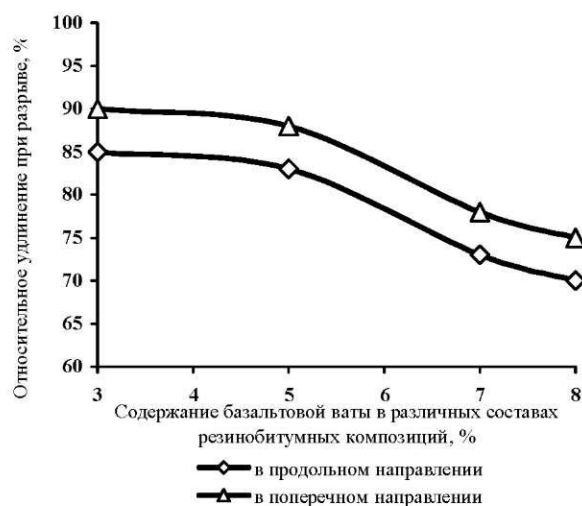


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения при разрыве от состава

Анализ полученных результатов позволил определить оптимальное содержание некондиционной базальтовой ваты при изготовлении композиций для резинобитумных звукоизолирующих материалов – $5 - 8\%$. Меньшее их содержание не обеспечивает необходимой условной прочности при растяжении, а большее – требуемой способности к деформированию.

При создании вибропоглощающих материалов на основе некондиционной базальтовой ваты разработаны составы (табл.4) и определены их физико-механические характеристики (табл.5). Более высокими показателями обладают композиции 4-7 (табл.4). Данные образцы обладают высокой термостойкостью. Масса 1 м^2 материалов находится в интервале $3,2 - 3,5 \text{ кг}$, а коэффициент потерь колебательной энергии на частоте $(200 \pm 5) \text{ Гц}$ при $T = 20$ и 40°C не уступает серийно изготавливаемой продукции.

Вместе с тем для улучшения вибропоглощающих и технологических характеристик, снижения массы разрабатываемых материалов, сокращения времени изготовления битумной смеси и в конечном итоге времени изготовления готового материала в состав разработанной композиции дополнительно введены слюда марки СДФ по ГОСТ 19571-74; слюда флогопит молотая для металлургической промышленности СМФФ-160 по ТУ 21-25-241-80; микроволластонит фракционированный (МИВОЛЛ) (табл. 6-7). Для таких составов на 25% сокращается время изготовления битумной смеси, сохраняются термостойкость и коэффициент потерь материала при значительно

меньшей массе 1 м² - 2,7-3,2 кг. Содержание некондиционной базальтовой ваты в данной композиции составляет 5-7%.

Сравнительные результаты физико-механических показателей битумных вибропоглощающих материалов (табл. 8) и резинобитумных звукоизолирующих материалов (табл. 9) с серийными материалами показывают, что на основе некондиционной и кондиционной базальтовой ваты формируются композиционные шумопонижающие материалы, физико-механические показатели которых значительно превышают требования технических условий и характеристики серийно используемых материалов.

При меньшей массе битумный вибропоглощающий материал (табл. 8) на основе некондиционной и кондиционной базальтовой ваты обладает высокими термо-, огне-, биостойкостью, что важно для процесса монтажа и эксплуатации готовых изделий в автомобилях. При этом мера эффективности вибропоглощающих покрытий и конструкций – коэффициент потерь колебательной энергии не уступает серийно изготавливаемой продукции и не изменяется при хранении (рис. 3). Из рисунка видно, что коэффициент потерь материала с 10% базальтовой ваты превышает коэффициент потерь материала с 6% базальтовой ваты как при 20, так и при 40°C и остается практически постоянным в течение установленного ТУ максимального срока хранения до монтажа, составляющего 8 недель.

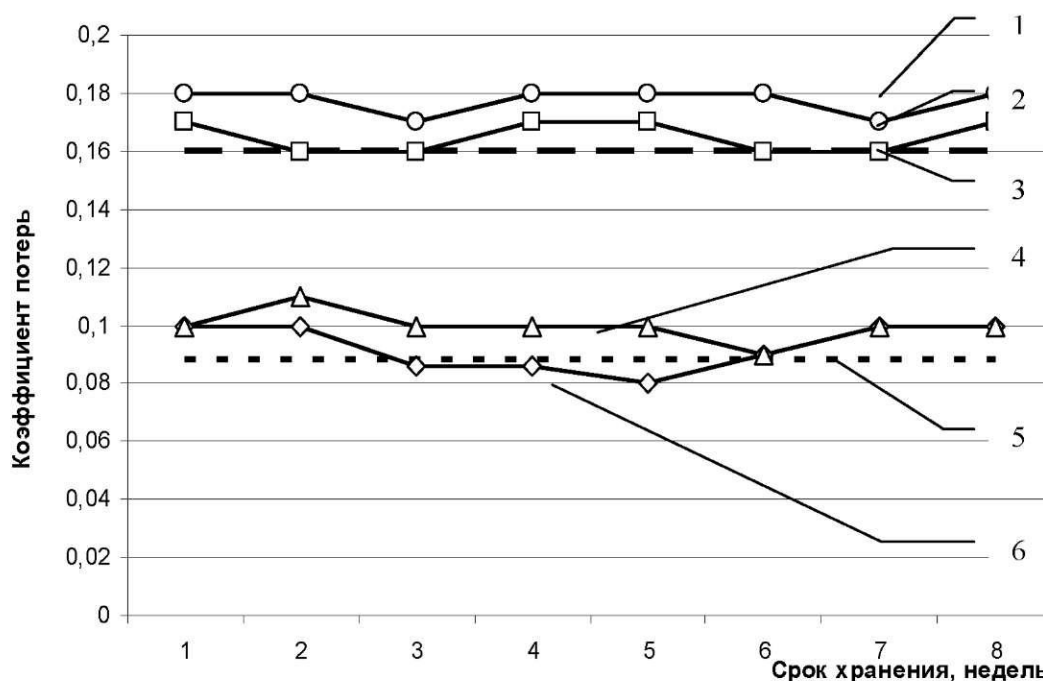


Рис.3. Изменение коэффициента потерь колебательной энергии вибропоглощающего материала в течение установленного ТУ максимального срока хранения до монтажа. 1 – 10% при 20⁰С, 2 – 6% при 20⁰С, 3 – норма при 20⁰С, 4 - 10% при 40⁰С, 5 - норма при 40⁰С, 6 – 6% при 40⁰С.

Из табл. 9 видно, что при меньшей плотности резинобитумный материал на основе кондиционной и некондиционной базальтовой ваты (содержание 8%) не только соответствует требованиям ТУ 38.305-57-077-93, но и обладает более высокой условной прочностью при растяжении и более высоким относительным удлинением при разрыве, чем серийный материал, что важно для процесса формования многослойных шумоизоляционных готовых изделий для автомобилей. При этом способность к звукоизоляции разработанных материалов значительно выше уровня серийного материала (рис. 4).

Таблица 4

Составы битумных вибропоглощающих композиций

Наименование компонента	Номер состава									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Битум (марка «Пластбит II»)	22,0	23,0	24,0	24,0	24,0	24,0	24,0	26,0	27,0	28,0
Смола (марка «Политер»)	6,0	8,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	10,0	10,0	11,0
Ди-(2-этилгексил)-фталат	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Мел (марка МТД-Б)	48,0	45,0	44,0	42,0	40,0	38,0	40,0	36,0	35,0	34,0
Микросферы	20,0	19,0	18,0	17,0	17,0	17,0	15,0	16,0	16,0	15,0
Некондиц. базальтов. вата	2,0	3,0	3,0	6,0	8,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0

Таблица 5

Физико-механические характеристики битумных вибропоглощающих композиций

Физико-механические показатели	Норма по ТУ 38.105-15-40-84	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Огнестойкость	Самозат.	Самозат.	Самозат.	Самозат.	Самозат.	Самозат.	Самозат.	Самозат.	Самозат.	Самозат.	Самозат.	
Масса 1м ² , кг	Не более 3,6	3,3	3,4	3,6	3,5	3,4	3,3	3,2	2,9	2,8	2,6	
Толщина, мм	3,0-3,3	3,0	3,1	3,2	3,2	3,2	3,1	3,2	2,6	2,5	2,3	
Термостойкость при температуре (180±2)°С	Материал должен плотно прилегать к металлу. На поверхности образцов не должно быть пузырей, подтеков	Не соответ.	Не соответ.	Соответ.	Соответ.	Соответ.	Соответ.	Соответ.	Соответ.	Соответ.	Соответ.	
Стабильность в размерах, %	В пределах ±5	3	1	0	0	0	0	0	0	0	1	
Коэффициент потерь на частоте (200±5) Гц, при T=40°С при T=20°С	Не менее	0,1 0,17	0,06 0,1	0,09 0,15	0,1 0,16	0,1 0,17	0,1 0,18	0,11 0,18	0,1 0,18	0,09 0,17	0,09 0,16	0,08 0,15

Таблица 6

Составы битумных вибропоглощающих композиций

Наименование компонента	Номер состава									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Битум (марка «Пластбит II»)	20,0	20	21,0	21,0	22,0	22,0	23,0	24,0	24,0	25,0
Смола стирольно-инденевая	12,0	11,0	10,0	9,0	10,0	10,0	10,0	11,0	12,0	12,0
Ди-(2-этилгексил)-фталат	1,0	2,0	2,0	3,0	2,0	2,0	2,0	2,0	3,0	2,0
Мел (марка МТДБ)	30,0	29,0	29,0	28,0	28,0	27,7	27,0	26,0	25,0	25,0
Слюда СМФФ-160	3,0	3,0	4,0	3,0	4,0	3,1	3,0	3,0	3,0	3,0
Слюда СДФ-3	3,0	4,0	3,0	3,0	3,0	3,7	3,0	3,0	3,0	3,0
Микросферы	25,0	24,0	24,0	23,0	21,0	23,5	22,0	21,0	20,0	20,0
МИВОЛЛ	3,0	4,0	4,0	6,0	5,0	3,0	4,0	4,0	4,0	3,0
Некондиц. базальтовая вата	3,0	3,0	3,0	4,0	5,0	5,0	6,0	6,0	6,0	7,0

Таблица 7

Физико-механические характеристики битумных вибропоглощающих композиций

Физико-механические показатели	Норма по ТУ 38.105-15-40-84	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Огнестойкость	Самозатухающий	Самозат.	Самозат.	Самозат.	Самозат.	Самозат.	Самозат.	Самозат.	Самозат.	Самозат.	Самозат.
Масса 1м ² , кг	Не более 3,6	3,5	3,4	3,3	3,3	3,2	3,2	3,1	2,9	2,9	2,7
Толщина, мм	3,0-3,3	3,0	3,1	3,2	3,2	3,2	3,1	3,2	3,0	3,0	3,0
Термостойкость при температуре (180±2)°С	Материал должен плотно прилегать к металлу	Соответ.	Соответ..	Соответ.	Соответ.	Соответ.	Соответ.	Соответ.	Соответ.	Соответ.	Соответ.
Стабильность в размерах, %	В пределах ±5	2	2	1	0	0	0	0	0	1	1
Коэффициент потерь на частоте (200±5) Гц, при T=40°С при T=20°С	Не менее 0,1 0,17	0,1 0,11	0,09 0,12	0,1 0,16	0,1 0,17	0,11 0,18	0,11 0,18	0,1 0,18	0,1 0,17	0,1 0,18	0,1 0,18

Таблица 8

Сравнительные физико-механические характеристики разработанных битумных вибропоглощающих материалов с серийно выпускаемыми в промышленности аналогами

№ п/п	Наименование показателя	Норма по ТУ 38.105-15-40-84	Фактические показатели				
			Серийный производственный материал (6% асбеста)	Материал, содержащий 6%		Материал, содержащий 10%	
				неконд. базал. ваты	конд. базал. ваты	неконд. базал. ваты	конд. базал. ваты
1	Огнестойкость	Самозатухающий	Самозат.	Самозат.	Самозат.	Самозат.	Самозат.
2	Масса 1 м ² , кг, не более	3,6	3,6	3,5	3,5	3,3	3,3
3	Толщина, мм, в пределах	3,0-3,3	3,3	3,2	3,2	3,1	3,1
4	Термостойкость при температуре (180 ± 2)°С в течение 30 мин	Материал должен плотно прилегать к металлу. На поверхности образцов не должно быть пузырей, подтеков	Соответствует	Соответствует	Соответствует	Соответствует	Соответствует
5	Стабильность в размерах, %	±5	0	0	0	0	0
6	Слипаемость	Свободное отделение с незначительным усилием без разрушения материала	Соответствует	Соответствует	Соответствует	Соответствует	Соответствует

Таблица 9

Сравнительные физико-механические характеристики разработанных резино-битумных материалов с серийно выпускаемыми в промышленности аналогами

№ п/п	Наименование показателя	Норма по ТУ 38.305-57-077-93	Характеристики образцов, изготовленных из различных смесей				
			Серийный производственный материал (4% асбеста)	Материал, содержащий 5%		Материал, содержащий 8%	
				неконд. базальтовой ваты	конд. базальтовой ваты	неконд. базальтовой ваты	конд. базальтовой ваты
1	Условная прочность при растяжении, кгс/см ² , не менее - в продольном направлении - в поперечном направлении	3,0	3,1	2,3	2,5	3,65	3,50
		2,0	2,3	1,33	1,50	2,7	2,9
2	Относительное удлинение при разрыве, %, не менее - в продольном направлении - в поперечном направлении	60,0	65,0	92,0	90,0	70,0	71,0
		65,0	67,0	97,0	98,0	76,0	77,0
3	Плотность, кг/м ³ , не менее	1550	1520	1550	1540	1406	1415

На рис.4 представлены результаты определения способности к звукоизоляции опытных образцов резинобитумных материалов, содержащих 5% (образец №1) и 8% (образец №2) некондиционной базальтовой ваты, в сравнении с серийно применяемым образцом №3. Способность к звукоизоляции значительно выше уровня серийного материала. Так, в диапазоне частот 400-800 Гц способность к звукоизоляции повышается в 1,5-2 раза, в остальном диапазоне преимущественно на 2-5 дБ.

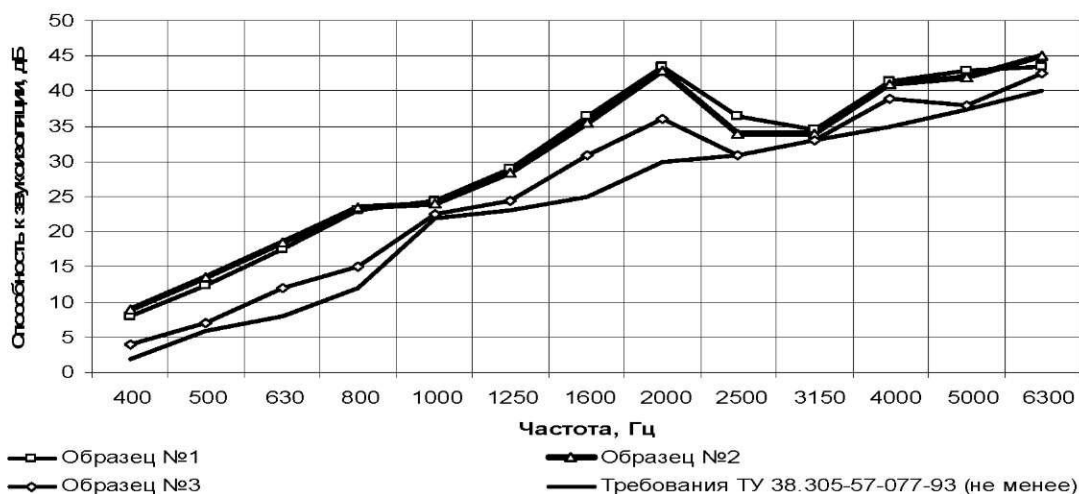


Рис. 4. Способность к звукоизоляции композиционных материалов с разным содержанием БВ в сравнении с серийным на основе асбеста

Полученные результаты исследования доказывают, что применение кондиционной и некондиционной базальтовой ваты позволит: исключить из битумных композиций асбест, сохранив термостойкость материала; уменьшить массу изделий и, следовательно, снизить массу автомобиля; значительно улучшить в нем акустический комфорт. Важно также, что для этих материалов применяется и базальтовая вата, которая является отходом производства и в настоящее время не используется.

Глава 4. Модификация базальтовой ваты с целью улучшения свойств материала

Для активации поверхности БВ были использованы следующие методы модификации: термообработка ($\tau=1$ ч, $T=300^{\circ}\text{C}$) и СВЧ-обработка ($\tau=3$ мин, $N=750$ Вт). Эти методы по-разному влияют на параметры пористой структуры базальтовой ваты.

При производстве базальтовой ваты в качестве аппрета используется фенол-формальдегидная смола в количестве $\sim 3\%$. Нанесение смолы закрывает поры, дефекты и трещины на поверхности волокон, что снижает возможность взаимодействия базальтовых волокон с битумным вяжущим. С целью повышения активности взаимодействия между компонентами битумной композиции и проводили термообработку базальтовой ваты.

Сравнительные результаты испытаний вибропоглощающих материалов на основе нетермообработанной и термообработанной некондиционной базальтовой ваты доказывают (табл.10), что на основе термообработанной ваты формируются композиционные материалы, коэффициент потерь колебательной энергии которых (0,21 при 20°C) превосходит композиционные материалы на основе обычной некондиционной базальтовой ваты (0,18 при 40°C).

Анализ полученных результатов показывает (табл.11), что в 2 раза повышается условная прочность при растяжении как в продольном, так и в попереч-

ном направлениях, на 16 % повышается относительное удлинение в продольном направлении и на 4% - в поперечном. Кроме этого, на 2-3 дБ повышается способность к звукоизоляции в широком диапазоне частот (400-5000 Гц) .

Таблица 10

Сравнительные физико-механические характеристики вибропоглощающих битумных материалов на основе термообработанной и нетермообработанной некондиционной базальтовой ваты

№ п/п	Наименование показателя	Норма по ТУ 38.105-15-40-84	Характеристики образцов, изготовленных из	
			некондиц. базальтовой ваты 10%	модиф. некондиц. базальтовой ваты 10%
1	Огнестойкость	Самозатухающий	Самозатухающий	Самозатухающий
2	Масса 1 м ² , кг, не более	3,6	3,3	3,2
3	Толщина ,мм , в пределах	3,0-3,3	3,1	3,0
4	Термостойкость при температуре (180 ±2)°С в течение 30 мин	Материал должен плотно прилегать к металлу. На поверхности образцов не должно быть пузырей, подтеков	Соответств.	Соответств.
5	Стабильность в размерах ,%, в пределах	±5	0	0
6	Коэффициент потерь колебательной энергии на частоте (200±5) Гц, %, не менее, при Т=40°С, Т=20°С	0,10 0,17	0,11 0,18	0,13 0,21

Применение термообработанной базальтовой ваты позволит увеличить долговечность изделий на ее основе, стабилизировать изготовление сложных формованных изделий разнообразной геометрической формы, значительно облегчив при этом готовое изделие.

Использование модификации при помощи СВЧ значимых результатов не дает.

Таблица 11

Сравнительные физико-механические характеристики звукоизолирующих разработанных резинобитумных материалов на основе термообработанной и нетермообработанной некондиционной базальтовой ваты

№ п/п	Наименование показателя	Норма по ТУ 38.305-57-077-93	Характеристики образцов, изготовленных из	
			некондиц. базальтовой ваты	модиф. некондиц. базальтовой ваты
1	Условная прочность при растяжении, кгс/см ² , не менее			
	- в продольном направлении - в поперечном направлении	3,0 2,0	3,65 2,7	7,7 6,5
2	Относительное удлинение при разрыве, %, не менее			
	- в продольном направлении - в поперечном направлении	60,0 65,0	70,0 76,0	86 80
3	Способность к звукоизоляции, дБ, не менее, при частоте Гц			
	400	3	7	7
	500	3	6	7
	630	3	6	7
	800	3	4	5
	1000	5	6	7
	1250	5	9	10
	1600	5	10	12
	2000	5	10	13
	2500	5	13	16
	3150	5	10	14
	4000	10	12	18
5000	12	16	19	
6300	12	21	19	

Глава 5. Исследование формирования структуры композиционных материалов

Изучение взаимодействия между компонентами композиции проводили методом инфракрасной спектроскопии.

Исследование ИК-спектров компонентов композиционных материалов показало, что для базальтовой ваты характерны следующие полосы поглощения: 3417,1, 2922,3, 2852,4, 1145,8, 1627,1 1750, 1429,6, 800, 594,7 и 555,7 см⁻¹.

Относительно интенсивная полоса поглощения с максимумом 3417 см⁻¹ обусловлена валентными колебаниями в базальтовых волокнах молекул воды. Полоса сравнительно широкая вследствие того, что поверхность базальтовой ваты химически и энергетически неоднородна.

Широкая интенсивная полоса с максимумом 1145,8 см⁻¹ обусловлена валентными колебаниями связи Si-O в цепочном кремнекислородном мостике: апорита и твердого раствора между ними – бетонита. По числу тетраэдров [SiO₄]⁴⁻, составляющих период повторяемости в цепочке [SiO₃]_∞ различают цепи с одним, двумя, тремя, четырьмя, пятью, семью тетраэдрами. Основными активными группами являются связи Si-O-Si, Al-O и кремнийкислородные мостики Si-O-Si и O-Si-O. В состав базальта в качестве примеси входит ортосиликат оливин 2MgO*SiO₂ -2FeO*SiO₂, структурной единицей которого является изолированный тетраэдр [SiO₄]⁴⁻. Вследствие неоднородности распределения связи

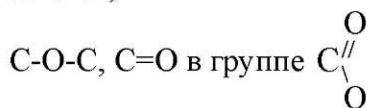
Si-O и других связей в структуре базальта полоса поглощения широкая. Очень слабый максимум 800 см^{-1} – валентные колебания связи Si-O в изолированных тетраэдрах. Очень слабый максимум при 1750 см^{-1} обусловлен валентными колебаниями ионов гидроксония H_3O^+ .

Общий анализ спектров показывает, что некондиционная вата более гидратирована и обладает большей реакционной способностью (острые максимумы при 2920 см^{-1} , 2340 см^{-1} , 1090 см^{-1}). Очевидно, это связано с разрыхленностью ее структуры, а следовательно, большей удельной поверхностью, способной к физико-химическому взаимодействию с реакционными группами битума.

На ИК-спектрах битума присутствуют полосы поглощения CH_2 : валентные асимметричные - 2923 см^{-1} , симметричные - 2853 см^{-1} ; деформационные CH_2 : ножничные - 1458 см^{-1} , маятниковые - 722 см^{-1} , деформационные CH_3 : асимметричные - 1458 см^{-1} , симметричные - 1375 см^{-1} ; полосы поглощения конденсированных ароматических соединений - 1602 см^{-1} , полосы связанной воды в районе 3200 см^{-1} и узкий слабовыраженный максимум при 1025 см^{-1} , обусловленный валентными колебаниями связи C=O.

На ИК-спектрах битумных композиционных образцов отчетливо идентифицируются полосы: $3052,56, 3025,1, 2923,58, 2852,74, 2512,76, 1797,09, 1727,27, 1601,34, 1434,64, 1079,3, 1038, 875,71, 797,97, 752,82, 712,22, 699,81, 597,12, 577,60, 525,04, 509,97\text{ см}^{-1}$.

Полосы поглощения в области $2512,76, 1797,09, 1601,34, 1434,64, 1079,3, 875,71, 752,82\text{ см}^{-1}$ относятся к карбонату кальция. Полосы поглощения $3509,7, 3468,98, 3426,45\text{ см}^{-1}$ связаны с симметричными и асимметричными колебаниями OH^- групп, $2923,58, 2852,74\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным асимметричным колебаниям CH_2 – групп, $3052,56\text{ см}^{-1}$ – ароматических CH -групп, наличие полос поглощения при $1079,3\text{ см}^{-1}$ характеризует деформационные колебания связей Si-O-Si,



Наблюдается смещение полосы поглощения валентных колебаний связи Si-O, что обусловлено взаимодействием активных групп поверхности Si-O с макромолекулами битума. Основная полоса валентных колебаний связи 1090 см^{-1} расщепляется на два максимума $1079,3\text{ см}^{-1}$ и 1038 см^{-1} . Это подтверждает, что группа участвует в образовании химических связей с функциональными группами компонентов композиций, в том числе с гидроксильной группой ароматических соединений и карбоновых кислот битума:

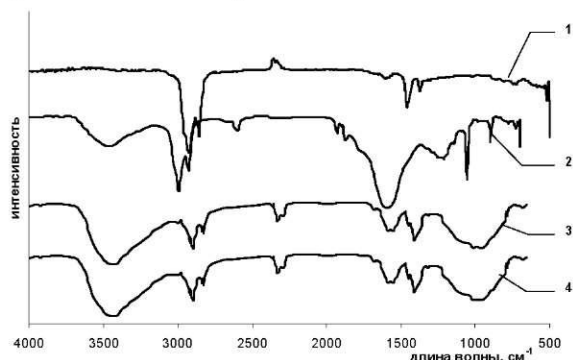
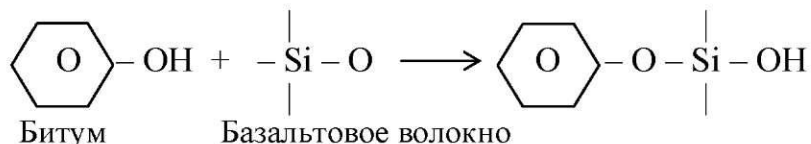
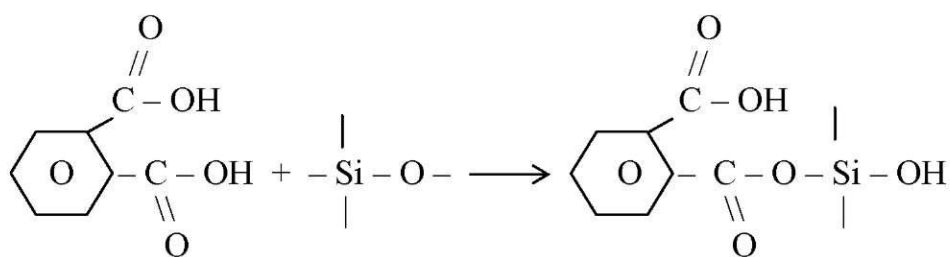


Рис. 5. Данные ИКС: 1 – исходный битум; 2 – композиционный материал; 3- кондиционная базальтовая вата; 4- некондиционная базальтовая вата



Таким образом, анализ ИК – спектров образцов материала показывает, что базальтовые волокна упорядочивают структуру, образуя органосиликатные соединения, упрочняющие структуру композиционного материала.

Доказательством формирования более плотной структуры в битумных композициях на основе базальтовой ваты по сравнению с серийными служат результаты термогравиметрического анализа (табл.11). По данным ТГА (табл.11), битумные композиции на основе кондиционной и некондиционной базальтовой ваты в сравнении с битумными материалами на основе асбеста более термостойки. Так, начальная температура деструкции увеличивается с 255 до 265⁰С, а потери массы при 300⁰С у битумных и резинобитумных материалов с базальтовой ватой снижаются на 12-15%. В целом деструкция предлагаемых образцов смещается в область более высоких температур по сравнению с серийным материалом.

Таблица 12

Сравнение термостойкости битумных и резинобитумных композиций методом термогравиметрического анализа

Состав	Потери массы, % при температуре, ° С							
	100	200	300	400	500	600	700	800
Битумный материал (асбест 5%)	4	8	16	31	58	66	70	80
Резинобитумный материал (асбест 2%)	3,0	5,0	14	28	45	57	59	69
Битумный материал (некон. базальтовая вата 10%)	3	5	13	26	50	61	62,5	70
Битумный материал (кон. базальтовая вата 10%)	3,1	4,8	12,8	25	49,6	60	61	68,2
Резинобитумный материал (некон. базальтовая вата 8%)	2,9	3,5	11,0	23	39	51	53	66
Резинобитумный материал (кон. базальтовая вата 8%)	2,7	3,4	10,4	22,6	38,4	50,1	51,8	64,2

Хроматографическое исследование серийного материала и расшифровка масс-спектров показала, что выделяющиеся при нагревании соединения принадлежат к гомологическим рядам алканов, алкенов и алкилбензолов (рис. 7а). Исследование разработанных составов показало отсутствие в паровой фазе токсических веществ фенольного типа. Происходит выделение вещества с временем удерживания 9,47 мин – предположительно это сложный эфир фталевой кислоты (рис. 7б).

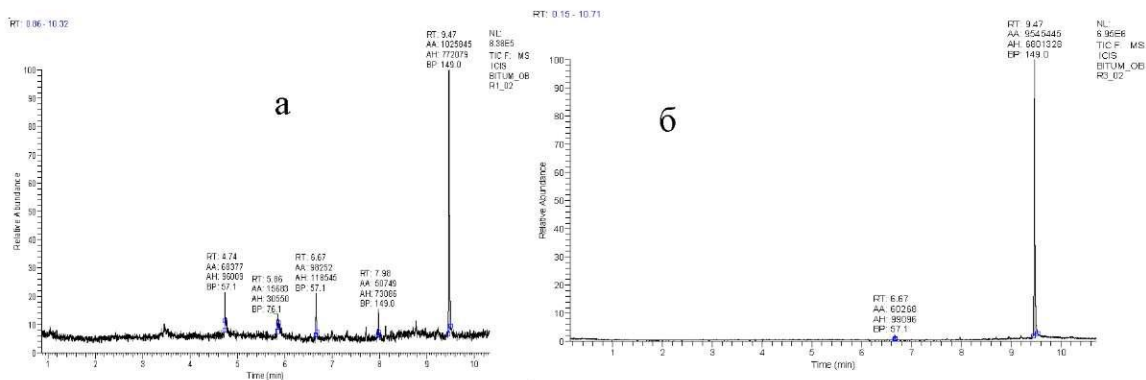


Рис. 6. Хромограмма резинобитумного материала: а – серийный; б – с базальтовой ватой

Анализ дифрактограммы битумного материала с асбестом (рис. 7) показал, что в композиционном материале в качестве доминирующего компонента присутствует пирофиллит $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, который диагностируется по дифракционным максимумам при $d/n=3.100, 4.130, 4.506, 5.450$ и 9.309 \AA , вторичный кальцит (CaCO_3) с аналитическими линиями при $d/n=2.085, 2.281, 2.489, 2.823, 3.028 \text{ \AA}$ и тоберморит $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, для которого характерны максимумы $d/n=2.823, 3.028, 3.100, 5.540$ и 14.029 \AA . Дифракционные максимумы при $d/n=3.028, 3.100, 3.339, 4.130, 4.230, 4.647, 8.425 \text{ \AA}$ говорят о некотором присутствии в образце кордиерита $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$, максимумы при $d/n=2.450, 3.339, 4.230 \text{ \AA}$ – о присутствии α -кварца SiO_2 , максимумы при $d/n=2.010, 2.610, 3.339, 10.048 \text{ \AA}$ – о присутствии в составе композиционного материала флогопита $\text{KMg}_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] \cdot [\text{F}, \text{OH}]$ или $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Анализ дифрактограммы битумного материала с базальтовой ватой (рис. 8) показал, что в композиционном материале в качестве доминирующего компонента присутствует кальцит (CaCO_3), который диагностируется по дифракционным максимумам при $d/n=1.910, 2.095, 2.276, 2.491, 2.830, 3.020$ и 3.818 \AA , каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с аналитическими линиями при $d/n=1.973, 2.366, 2.550, 3.562, 4.440$ и 7.080 \AA . Также в составе композиции присутствует пирофиллит $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, который диагностируется по дифракционным максимумам при $d/n=3.080, 4.440, 9.309 \text{ \AA}$ и дикальциевый гидроалюминат (ДЧА) $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, для которого характерны максимумы $d/n=1.973, 2.095, 2.151, 2.368, 2.550, 2.683, 2.880, 3.440, 3.818, 4.035, 5.340$ и 9.869 \AA .

В небольшом количестве, возможно, присутствует пирит FeS , для которого характерны максимумы $d/n=2.683$ и 3.140 \AA .

В результате анализа данных РСА и ИКС установлено, что при замене традиционного наполнителя – асбеста, в состав которого входят гидроалюминаты и гидроалюмосиликаты, на базальтовую вату, в составе которой преобладают двуокись кремния и гидросиликаты, происходит взаимодействие гидроксильных групп ароматических соединений и карбоновых кислот битума с соеди-

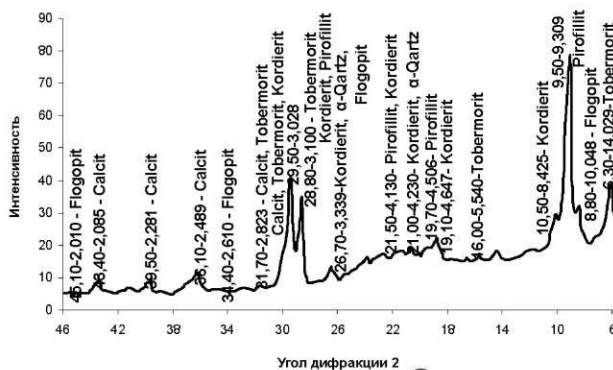


Рис. 7. Дифрактограмма вибропоглощающего КМ состава битум + асбест

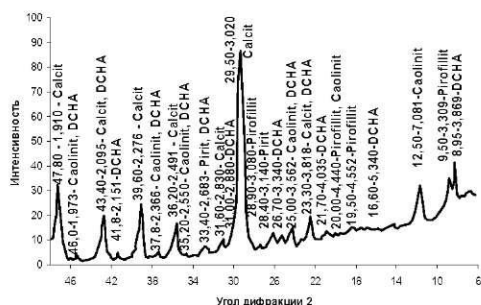


Рис. 8. Дифрактограмма вибропоглощающего КМ состава битум + базальтовая вата

нениями кремния с образованием органосиликатных соединений, упорядочивающих структуру композиционного материала и приводящих к оптимальному сочетанию кристаллической и аморфной структур, повышающему как физико-механические характеристики, так и звукоизолирующие и вибропоглощающие свойства. Так, например, механическая прочность возрастает на 10 %, вибропоглощение повышается на 1 %, а звукоизолирующие свойства – на 5-8%.

Глава 6. Технология и апробация битумных материалов

Способ получения разработанного резинобитумного звукоизолирующего листового материала включает приготовление битумной композиции в смесителе. В нем битум разогревается до 150-170⁰С и в него частями вводят остальные ингредиенты, перемешивается в течение 30 минут и затем состав на каландре вальцуется в лист.

Из предложенных композиций на ЗАО «Химформ» выпущены опытные партии звукоизолирующих и вибропоглощающих материалов, которые по своим физико-механическим и эксплуатационным свойствам соответствуют современным требованиям, предъявляемым к данному классу материалов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Доказана эффективность замены канцерогенного асбеста некондиционной базальтовой ватой в разработанных битумных и резинобитумных вибропоглощающих и звукоизолирующих материалах, что является решением важнейшей экологической проблемы.
2. Разработаны оптимальные рецептура и технологические режимы изготовления битумных звукоизолирующих и вибропоглощающих материалов на основе БВ. Доказано, что при меньшей массе резинобитумный материал на основе базальтовой ваты обладает более высокой прочностью при растяжении и более высоким относительным удлинением при разрыве, что является важным требованием для процесса формования многослойных шумоизолирующих готовых изделий для автомобилей, самолетов и других транспортных средств.
3. Различными современными методами (ИК-спектроскопия, дифференциально-термический, рентгенографический, хроматографический) анализа установлены механизм взаимодействия базальтовых волокон и битумной смеси, структура и свойства разработанных ПКМ.
4. Методами определения коэффициента потерь и способности к звукоизоляции изучены вибро- и звукоизолирующие свойства разработанных материалов, что позволило сравнивать их с серийно выпускаемыми промышленностью в настоящее время. Доказано испытаниями в лабораториях АвтоВАЗа и ОАО «Балаковорезинотехника» улучшение акустических и прочностных характеристик материала; способность к звукоизоляции значительно выше уровня серийного материала. Так, в диапазоне частот 400-800 Гц способность к звукоизоляции повышается в 1,5-2 раза, в остальном диапазоне – преимущественно на 2-5 дБ.

5. Доказано в производственных условиях сохранение высокой термостойкости разработанных материалов, армированных базальтовыми волокнами без применения канцерогенного асбеста.
6. Разработаны технологии получения звукоизолирующих и вибропоглощающих ПКМ. Из предложенных композиций на ЗАО «Химформ» выпущены опытные партии звукоизолирующих и вибропоглощающих материалов, которые по своим физико-механическим и эксплуатационным свойствам соответствуют современным требованиям, предъявляемым к данному классу материалов.
7. Проведено сравнение разработанных шумопоглощающих материалов на основе базальтовой ваты с отечественными аналогами с использованием асбеста в количестве 2-5%. Показано, что кондиционная и некондиционная базальтовая вата является эффективным заменителем асбеста, который не только сохраняет термостойкие свойства материалов, но и значительно улучшает их эксплуатационные характеристики.

Основные положения и результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях

В изданиях, рекомендуемых ВАК РФ:

1. Литус А.А. Шумопоглощающие и звукоизоляционные материалы на основе базальтовых волокон / А.А. Литус, С.Е. Артеменко, И.Н. Синицина, А.А. Землянский // Пластические массы. – 2008. - №1. – С. 25-27.
2. Литус А.А. Эффективные вибропоглощающие материалы с использованием отходов базальтовой ваты / А.А. Литус, И.Н. Синицына, С.Е. Артеменко, А.А. Землянский // Известия Волгоградского гос. техн. ун-та: межвуз. сб. науч. ст. №1(49) / ВолгГТУ. - Волгоград, 2009. (Сер. Реология, процессы и аппараты химической технологии. Вып. 2). С. 47-49.

В других изданиях:

3. Литус А.А. Термошумоизолирующий композиционный материал с использованием базальтовых волокон / А.А. Литус, С.Е. Артеменко, И.Н. Синицина, А.А. Землянский // Проблемы прочности строительных конструкций, математическое моделирование и проектирование: межвуз. сб. науч. тр. Саратов: СГТУ, 2005. – С. 210-213.
4. Литус А.А. Композиционные материалы для автомобильной промышленности / А.А. Литус, С.Е. Артеменко, И.Н. Синицина, А.А. Землянский // Проблемы прочности, надежности и эффективности: сб. науч. тр., посвящ. 50-летию БИГТУ. Балаково, 2007. – С. 265-271.
5. Литус А.А. Исследование физико-механических свойств резинобитумных композитов на основе базальтовой ваты / А.А. Литус, С.Е. Артеменко, И.Н. Синицина, А.А. Землянский // Композит-2007: докл. Междунар. конф. Саратов: СГТУ, 2007. – С. 150-152.
6. Литус А.А. Композиционные шумопоглощающие материалы с применением базальтовой ваты / А.А. Литус, С.Е. Артеменко, И.Н. Синицина, А.А. Землянский // Композит-2007: докл. Междунар. конф. Саратов: СГТУ, 2007. – С. 281-284.
7. Патент RU 2326142 С1 2007 г. / Виброшумопоглощающий листовой материал // А.А. Литус, С.Е. Артеменко, И.Н. Синицина, А.А. Землянский.
8. Патент RU 2340640 С1 2007г. / Виброшумопоглощающий звукоизолирующий материал // А.А. Литус, С.Е. Артеменко, И.Н. Синицина, А.А. Землянский.

ЛИТУС Анна Александровна

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ
ШУМОПНИЖАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ
РАЗЛИЧНОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

АВТОРЕФЕРАТ

Корректор О.А. Панина

Подписано в печать 10.03.09

Формат 60×84 1/16

Бум. офсет.

Усл. печ.л. 1,0

Уч.-изд.л. 1,0

Тираж 100 экз.

Заказ 77

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет

410054, Саратов, Политехническая ул., 77

Отпечатано в РИЦ СГТУ. 410054, Саратов, Политехническая ул., 77