

УДК 678.046.39(472)

Т.Н. Теряева, О.В. Касьянова, Т.В. Лопаткина

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТМАСС НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ОХРЫ

Полипропилен (ПП) относится к полимерам, до 50 % марок которого выпускаются наполненными [1,2]. Широкое применение в качестве наполнителей для ПП находят дисперсные наполнители, например каолин, графит [3,4]. Одним из новых видов дисперсных наполнителей для полимеров является охра, которая также как и каолин, тальк, слюда мел и т.п. является природным минералом.

Введение наполнителя в полимер, в том числе и ПП, приводит к изменению как эксплуатационных, так и технологических свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ) на его основе [4-6]. Переработка ПП и ПКМ на его основе в изделия предусматривает, как и для других термопластов, плавление и охлаждение полимера. Соответственно необходимо изучение теплофизических характеристик (ТФХ), в частности, теплопроводности (λ), теплоёмкости (C_p) и температуропроводности (a), знание которых позволяет рассчитать тепловой режим формования изделий и определить области применения полимера как теплоизоляционного материала. Определение температурной области эксплуатации изделий проводится по величине теплостойкости полимера, для термопластов это теплостойкость по Вика (T_b) [7-10].

Известно, что ТФХ ненаполненных полимеров зависят от молекулярной массы, молекулярной и надмолекулярной структуры, технологических параметров формования изделий, в частности давления и температуры, вытяжки. Для наполненных полимеров к вышенназванным параметрам, влияющим на ТФХ полимерной матрицы, добавляются такие как доля наполнителя в ПКМ, размер и форма частиц наполнителя, распределение наполнителя в матрице, взаимодействие наполнителя с полимером [5]. Например, теплоёмкость ПКМ на основе полистирола с минеральными наполнителями (каолин, кварцевый порошок, стекловолокно) снижается с увеличением содержания наполнителя [11]. При этом авторы отмечают, что для ПКМ с кварцевым порошком уменьшение размера частиц наполнителя приводит к менее резкому уменьшению теплоёмкости. Исследование ТФХ композиций ПП с мелом, каолином, техническим углеродом ПМ-100 также показало, что увеличение содержания наполнителя приводит к снижению теплопроводности [4]. Кроме этого авторы отметили увеличение теплостойкости по Вика с возрастанием содержания наполнителя.

В целом, анализ литературных данных показал, что информация о теплофизических характе-

ристиках наполненных полимеров немногочисленна и зачастую противоречива.

В данной работе приводятся результаты исследований ТФХ охры в зависимости от условий её термообработки, пластмасс на основе ПП с охрой в зависимости от содержания наполнителя в пластмассе и условий предварительной термической обработки охры.

Объекты исследования:

- охра марки О-2 (ТУ 301-10-019-90). Характеристики охры, добываемой в Кузбассе, исследованы ранее и представлены в работе [12]. Охра термообрабатывалась перед введением в полимер для удаления влаги при температурах 105 °C (охра₁₀₅) и 300 °C (охра₃₀₀). Температура и продолжительность термообработки приняты в соответствии с исследованиями кинетики сушки охры и дериватографического анализа охры [13]. Охра₁₀₅ имеет удельную поверхность 0,0974 м²/г, размер частиц составляет 26-36 мкм, охра₃₀₀, соответственно, 0,12 м²/г и 16-28 мкм;

- ПП марки 21030-16П (ТУ 2211-051-05796653-99) с показателем текучести расплава (ПТР) 3,6 г/10 мин;

- композиции ПП с охрой, полученные предварительным смешением с последующей экструзией на лабораторном экструдере фирмы «Брандендер» при температуре 230°C и вращением шнека со скоростью 20-30 об/мин. Содержание охры в композициях определяли выжиганием полимера при 400°C.

Теплофизические характеристики для исследуемых материалов определяли и рассчитывали в соответствии с методом, изложенным в [14]. Температура испытания составляла 20±2 °C. Образцы для определения ТФХ представляли собой пластины размером 35 × 35 × 4 мм. Образцы охры изготавливали на ручном гидравлическом прессе при давлении 17,1 МПа и времени выдержки 15 мин. Образцы из ПП и ПКМ на его основе с охрой получали литьём под давлением на вертикальной литьевой машине ВЛ-40 при температуре цилиндра 230 ± 4 °C, температуре формы 45 ± 4 °C, времени выдержки под давлением 9 с, времени охлаждения 85 с и давлении литья 113 МПа. Используемая методика позволяет определять коэффициенты теплопроводности и температуропроводности с точностью ± 1 %, объёмной теплоёмкости - с точностью ± 5 %.

Теплостойкость по Вика определяли в соответствии с ГОСТ 15065 [15] при массе груза 1 кг.

Результаты исследования свойств охры представлены в табл.1.

Таблица 1

Теплофизические свойства и плотность охры

Охра	ρ , г/см ³	λ , Вт/(м К)	C_p , кДж/(кг К)	$a \times 10^7$, м ² /с
Oxra 105	2,73±0,050	0,33±0,029	0,7±0,005	1,7±0,008
Oxra 300	2,83±0,001	0,296±0,023	0,75±0,040	1,4±0,04

Таблица 2

Теплофизические свойства и плотность минеральных наполнителей

Наполнитель	ρ , г/см ³	λ , Вт/(м К)	C_p , кДж/(кг К)	$a \times 10^7$, м ² /с
Аэросил	2,65	1,08	1,124	3,3
Слюдя	2,9	0,581-2,51	0,879-0,863	2,3-10,27
Тальк	2,8	2,1	0,872	8,6
Мел	2,6-2,9	2,4	0,82	11
Каолин	2,6	0,18	0,89	0,77

Приведённые данные показывают, что изменение температуры термообработки незначительно влияет на такие теплофизические характеристики охры, как λ и C_p . Увеличение плотности и снижение температуропроводности связано с разрушением агрегатов частиц охры и удалением адсорбированной и химически связанный влаги [16].

Согласно литературным данным [17,18] большинство минеральных наполнителей имеют при-

близительно одинаковые теплопроводность и теплёмкость. ТФХ используемых для ПП дисперсных наполнителей представлены в табл.2.

Сравнение данных, представленных в табл. 1 и 2 позволяет сделать вывод, что по ТФХ и плотности охра наиболее близка к каолину, хотя по значению коэффициента температуропроводности разница составляет 50 %.

Проведённые ранее исследования охры как наполнителя для термопластов [12,13,19-22] позволили определить,

- Плотность, г/см³
- Теплопроводность, Вт/(м К)
- ▲ Термоёмкость, кДж/(кг К)
- ✖ Температуропроводность, м²/с 10⁻⁷

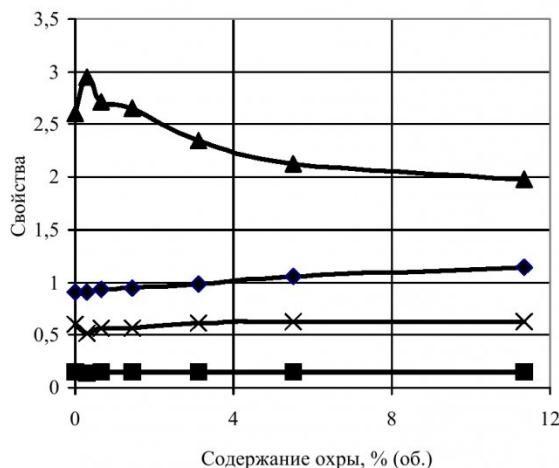


Рис. 1. Свойства ПП, наполненного охрой 105

- ◆ Плотность, г/см³
- Теплопроводность, Вт/(м К)
- ▲ Термоёмкость, кДж/(кг К)
- ✖ Температуропроводность, м²/с 10⁻⁷

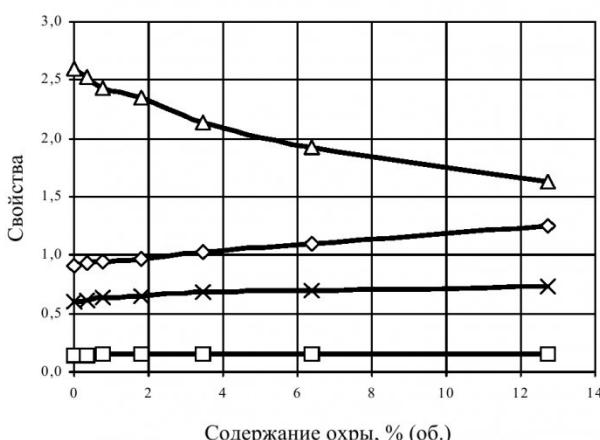


Рис. 2. Свойства ПП, наполненного охрой 300

что максимально рекомендуемое содержание охры в композициях составляет 30% (масс.), а оптимальное значение в каждом конкретном случае определяется требованиями к технологическим и эксплуатационным свойствам ПКМ. Поэтому представляло интерес изучение влияния содержания охры на ТФХ ПКМ на основе ПП. Результаты исследования представлены на рис.1, 2. Ошибка в определении плотности не превышала ± 5 %, теплопроводности ± 2 %, теплоёмкости ± 3 %, температуропроводности ± 1,5 %, теплостойкости по Вика ± 1%.

Анализ полученных данных показывает, что введение охры в ПП не оказывает существенного

влияния на теплопроводность.

Теплоёмкость ПКМ с увеличением содержания наполнителя уменьшается, но характер изменения зависит от вида предварительной термической обработки охры. Так, при введении малых количеств охры (0,29 % об.), высушенной при 105°C, наблюдается увеличение теплоёмкости примерно на 14% по сравнению с теплоёмкостью исходного ПП. Дальнейшее увеличение содержания охры приводит к уменьшению теплоёмкости ПКМ. Охра, высушенная при 300°C, вызывает монотонное снижение теплоёмкости ПКМ с увеличением содержания наполнителя.

Наблюданное отличие в характере изменения теплоёмкости при введении охры с различной температурой термообработки связано, скорее всего, с наличием в охре₁₀₅ связанной воды, которая при переработке ПКМ в температурном диапазоне 200-300°C выделяется в результате термического разложения кристаллогидратов [13], что вызывает образование неоднородной структуры ПКМ, уменьшает силы взаимодействия полимерной матрицы (ПП) с наполнителем (охра) и в известной степени пластифицирует полимер. Теплоёмкость тела зависит от числа внутренних степеней свободы, возможных видов движения молекул. Для твёрдых тел число степеней свободы колебательного движения ограничивается вследствие взаимного взаимодействия атомов и групп атомов в молекуле, а также замораживания части степеней свободы при низких температурах [6,14]. Поэтому при введении в ПП охры, термообработанной при 105°C, наблюдается увеличение числа степеней свободы колебательного движения молекул полимера вследствие пластифицирующего воздействия молекул воды, что в свою очередь вызывает увеличение коэффициента теплоёмкости. С увеличением количества охры в ПКМ теплоёмкость снижается в связи преимущественным влиянием вклада наполнителя в общую теплоёмкость ПКМ, т.к. коэффициент теплоёмкости охры в 3,8 раза меньше, чем значение этого коэффициента для ПП.

Коэффициент температуропроводности характеризует скорость изменения температуры в любой точке тела под действием теплового потока. Изменение температуропроводности с увеличением содержания охры в ПКМ также зависит от условий предварительной термообработки охры. При содержании охры 105 до 1,43 % об. температуропроводность ПКМ ниже, чем для ПП, хотя с увеличением содержания охры в ПКМ температуропроводность композиций увеличивается. Отмечаемое снижение коэффициента температуропроводности связано, также как и для коэффициента теплопроводности, наличием кристаллической воды в охре 105 и её влиянием на структуру ПКМ.

Теплостойкость по Вика, определённая для исследуемых композиций, показала, что введение охры 105 приводит к снижению теплостойкость на

1-6°C, а введение охры 300 – к повышению теплостойкости до 162°C при максимальном содержании охры. Исходное значение теплостойкости по Вика 154°C.

Для более детального анализа влияния содержания охры в ПКМ на исследуемые характеристики нами были получены зависимости плотности, коэффициентов теплоёмкости и температуропроводности от объёмного (1-3), массового (4-6) содержания охры и рассчитаны значения по закону аддитивности (7-12) для охры 105 и охры₃₀₀ (13-24):

$$\rho = 0,9152 + 0,02073 \Phi_{об} \quad F_p = 0,022 \quad (1)$$

$$C_p = 2,7147 - 0,0735 \Phi_{об} \quad F_p = 0,1654 \quad (2)$$

$$a \times 10^7 = 0,5684 + 0,00678 \Phi_{об} \quad F_p = 0,222 \quad (3)$$

$$\rho = 0,9091 + 0,0085 \Phi_m \quad F_p = 0,019 \quad (4)$$

$$C_p = 2,7389 - 0,0305 \Phi_m \quad F_p = 0,156 \quad (5)$$

$$a \times 10^7 = 0,5659 + 0,00284 \Phi_m \quad F_p = 0,218 \quad (6)$$

$$\rho = 2,73 \Phi_{об} + 0,91(1 - \Phi_{об}) \quad F_p = 0,21 \quad (7)$$

$$C_p = 0,7 \Phi_{об} + 2,6 (1 - \Phi_{об}) \quad F_p = 0,423 \quad (8)$$

$$a \times 10^7 = 1,7 \Phi_{об} + 0,6 (1 - \Phi_{об}) \quad F_p = 0,921 \quad (9)$$

$$\rho = 2,73 \Phi_m + 0,91(1 - \Phi_m) \quad F_p = 1,93 \quad (10)$$

$$C_p = 0,7 \Phi_m + 2,6 (1 - \Phi_m) \quad F_p = 0,261 \quad (11)$$

$$a \times 10^7 = 1,7 \Phi_m + 0,6 (1 - \Phi_m) \quad F_p = 4,9 \quad (12)$$

$$\rho = 0,9265 + 0,02915 \Phi_{об} \quad F_p = 0,21 \quad (13)$$

$$C_p = 2,4949 - 0,083 \Phi_{об} \quad F_p = 0,423 \quad (14)$$

$$a \times 10^7 = 0,627 + 0,01028 \Phi_{об} \quad F_p = 0,921 \quad (15)$$

$$\rho = 0,9188 + 0,0116 \Phi_m \quad F_p = 0,126 \quad (16)$$

$$C_p = 2,52 - 0,0333 \Phi_m \quad F_p = 0,247 \quad (17)$$

$$a \times 10^7 = 0,6319 + 0,0042 \Phi_m \quad F_p = 0,695 \quad (18)$$

$$\rho = 2,83 \Phi_{об} + 0,91(1 - \Phi_{об}) \quad F_p = 0,278 \quad (19)$$

$$C_p = 0,75 \Phi_{об} + 2,6 (1 - \Phi_{об}) \quad F_p = 1,758 \quad (20)$$

$$a \times 10^7 = 1,4 \Phi_{об} + 0,6 (1 - \Phi_{об}) \quad F_p = 0,506 \quad (21)$$

$$\rho = 2,83 \Phi_m + 0,91(1 - \Phi_m) \quad F_p = 1,54 \quad (22)$$

$$C_p = 0,75 \Phi_m + 2,6 (1 - \Phi_m) \quad F_p = 0,738 \quad (23)$$

$$a \times 10^7 = 1,4 \Phi_m + 0,6 (1 - \Phi_m) \quad F_p = 3,45 \quad (24)$$

где ρ - плотность ПКМ, г/см³; C_p – теплоёмкость ПКМ, Вт/(м К); a – температуропроводность ПКМ, м²/с; $\Phi_{об}$ - объёмная доля охры в ПКМ; Φ_m – массовая доля охры в ПКМ; F_p - расчётное значение критерия Фишера.

Критерий Фишера определялся как отношение остаточной дисперсии к дисперсии воспроизводимости, соответственно, уравнение адекватно опытным данным при выполнении неравенства $F_p < F_t$, где F_t - табличное значение критерия. Для данных условий табличное значение критерия Фишера равно 2,37 [15].

Как видно из приведённых данных неадекватно описывают опытные данные уравнения для расчёта коэффициента температуропроводности по уравнениям аддитивности для массового содержания охры в композиции (уравнения 12 и 24). Остальные уравнения с достаточной степенью точности аппроксимируют опытные данные. Оценка значимости коэффициентов по критерию Стьюдента показывает, что для всех исследованных характеристик содержание охры оказывает влияние, превосходящее ошибку опыта на исследуемые свойства. Наиболее точно описывают

опытные данные уравнения, связывающие массовое содержание охры с исследуемыми свойствами ПКМ (уравнения 4-6 и 16-18). Из предложенных уравнений расчёта исследуемых характеристик по аддитивности в зависимости от содержания охры наиболее точными являются зависимости плотности и температуропроводности от объёмного содержания охры (уравнения 7,9 и 19,21), а объёмная теплоёмкость более точно описывается зависимостью от массового содержания охры (уравнения 11 и 23).

Проведённые исследования теплофизических характеристик пластмасс на основе полипропилена с охрой показали:

- введение охры в ПП не оказывает влияния на теплопроводность композиций и незначительно влияет на теплостойкость по Вика;
- плотность, теплоёмкость и температуропроводность зависят от содержания охры – с увели-

чением количества охры в композициях плотность и температуропроводность повышаются, а теплоёмкость – снижается;

- на характер изменения исследуемых характеристик ПКМ оказывает влияние способ предварительной термической обработки охры.

Получены экспериментальные уравнения для расчёта теплоёмкости, температуропроводности и плотности ПКМ от содержания охры и даны рекомендации по их использованию. Анализ расчёта теплоёмкости, температуропроводности и плотности по уравнениям аддитивности для массового и объёмного содержания охры показал, что по объёмным долям компонентов можно точнее рассчитать плотность и температуропроводность, объёмная теплоёмкость более точно описывается в зависимости от массового содержания охры в композициях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основы технологии переработки пластических масс. Власов С.В., Калинчев Э.Л., Кандырин Л.Б. Москва. Химия.1995.- 528 с.
2. Макаров В.Г., Коптенарамусов В.Б. Промышленные термопласти: Справочник. – М.: АНО «Издательство »Химия», «Издательство »КолосС», 2003.- 208 с.: ил.
3. Гулямов Г., Негматов Н.Е., Негматов А.С., Султан Г., Балласов К.Т., Нишанова С.У. Антифрикционные полипропиленовые композиционные материалы для рабочих органов хлопковых машин. // Пластические массы 2002 № 4 с 40-41.
4. Основные направления развития композиционных термопластичных материалов: Произв. Изд./И.Л. Айзинсон, Б.Е. Восторгов, М.Л. Каменцев и др.-М.: Химия, 1988.-48 с.: ил.
5. Химия и физика полимеров. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. .Москва. Химия.1989.- 432 с.
6. Физикохимия полимеров. Тагер А. А. Москва. Химия.1978, 544 с.
7. Иванюков Д.В., Фридман М.Л. Полипропилен (свойства и применение), М.: Химия, 1974.- 272с.
8. Физико-химические основы наполнения полимеров. Липатов Ю.С. М.: Химия.1991.- 245 с.
9. Прикладная физика полимерных материалов. Крыжановский В.К., Бурлов В.В..СПб РТИ (ТУ).2001.- 261 с.
10. Теплофизические свойства полимеров. Пиминов С.О, Кобыльский К.Р. Москва. 1988.- 136 с.
11. Тытюченко В.С., Дущенко В.П., Соломко В.П., Галинский В.И. Влияние дисперсных наполнителей на температурную зависимость удельной теплоёмкости полистирола // Пластические массы 1970 № 1 с 51-53.
12. Касьянова О.В., Теряева Т.Н. Влияние состава и свойств минеральных наполнителей на реологические характеристики композиции // Вестн.КузГТУ.2003 №1 с 60-63.
13. Теряева Т.Н., Костенко О.В., Пичугина Н.В., Силинина Е.Б. Исследование процессов, протекающих при термическом воздействии на охру//Вестн.КузГТУ.2002 № 2 с 88 -90.
14. Теплофизические свойства полимерных материалов/ Справочник. Пивень А.Н., Гречаная Н.А., Чернобыльский И.И. Выс. школа. Киев. 1976.- 180 с.
15. Практикум по технологии переработки пластических масс. Под. ред. В.М. Виноградова и Г.С Головкина.- М.: Химия 1973.- 236 с.
16. Касьянова О.В., Теряева Т.Н., Ротова Г.М. Исследование взаимодействия полипропилена и охры. // Вестн.КузГТУ 2003 №3 с 73 – 76.
17. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие/Под ред. Г.С. Каца; Пер. с англ. С. В. Бухарова; Под ред. Бабаевского П. Г.- М.: Химия, 1981.-736 с.
18. Наполненные термопласти. Пахаренко В.Г., Зверлин В.Г., Кириенко Е.М. Киев.1986.-182с.
19. Костенко О.В. , Теряева Т.Н. Исследование влияния охры на свойства композиций. Полифункциональные химические материалы и технологии: Сборник статей / Под ред. Ю.Г. Слижова. – Томск: Изд-во Том. Ун-та, 2000.-122 с.
20. Касьянова О.В., Теряева Т.Н. Исследование технологических свойств полимерных композиционных материалов на основе полипропилена. Сборник статей / Под ред. Ю.Г. Слижова. – Томск: Изд-во Том. Ун-та, 2000. 85-86 с.

21. Касьянова О.В., Теряева Т.Н., Н.В. Петрова. Исследование деформационно-прочностных свойств полимерных композиций с минеральными наполнителями на основе ПП. Химия-XXI век: новые технологии, новые продукты. Сб. тезисов Междунар.научно-практич. конф. Химия / Кемерово, 2002, 73-75 с.

22. Костенко О.В., Касьянова О.В. Дисперсные минеральные наполнители для полимерных композиционных материалов. Материалы XXXVIII Междунар.научной студ. конф. «Студент и научно-технический прогресс».; Химия / Новосиб. ун-т. Новосибирск, 2000. 83 - 84 с.

□ Авторы статьи:

Теряева
Татьяна Николаевна
- канд. техн. наук, доц. каф. технологии переработки пластмасс

Касьянова
Ольга Викторовна
- ст. преп. каф. технологии переработки пластмасс

Лопаткина
Татьяна Валерьевна
- студентка каф. технологии переработки пластмасс