М.: Высшая школа, 1986. 448 с.

2. *Кравченко В.А., Островский Н.Ю., Спиваков Ю.А.*. Исследование теплообмена при кипении воды, этилового спирта, и их смесей на поверхности нагрева с пористым покрытием // Инж.- физ. ж. 1984. Т. 47. № 5. С. 753.

3. *Техвер А.Я.* Гистерезисные явления при кипении на пористых покрытиях // Теплоэнергетика. 1990. № 12. С. 12-14.

4. *Антоненко В.А., Иваненко Г.В.* Гистерезисные явления на начальном участке кривой кипения на поверхностях с сетчатым покрытием. // Изв. АН СССР. Энерг. и трансп. 1989. №5. С.125-131.

5. *Chuah Y.K., Carey V.P.* Boiling heat transfer in a shallow fluidized particulate bed // Trans. ASME; J. Heat Transf. 1987. V. 109. № 1. P. 196-203

.

Авторы статьи:

Петрик Павел Трофимович - доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой процессов, машин и аппаратов химических производств

Старикова Елена Юрьевна - кандидат технических наук, доцент кафедры процессов, машин и аппаратов химических производств

Дворовенко Игорь Викторович - кандидат технических наук, доцент кафедры процессов, машин и аппаратов химических производств

УДК 678.046.39 (742.3)

О.В. Касьянова, Т.Н. Теряева

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИЙ

В настоящее время увеличен выпуск полимерных изделий из полипропилена (ПП). Растущий интерес к полимеру не случаен. ПП обладает хорошим сочетанием физико-механических, теплофизических, электрических свойств, а также хорошей перерабатываемостью по сравнению с другими термопластами, что создает ему прочное конкурентноспособное положение на мировом рынке. Однако большой рыночный спрос выдвигает новые требования к изделиям общего и технического назначения получаемым из полимера: увеличению твердости, жесткости, ударной вязкости, термостойкости. Применение минеральных наполнителей позволяет регулировать технологические и термодеформационные параметры, снизить стоимость, повысить прочностные характеристики, придать декоративные свойства. Модифицирование ПП достигается обычно в процессе переработки полимера, путем введения наполнителя в расплав полимера, что позволяет оптимизировать технологический процесс получения изделий с заданными эксплуатационными свойствами. Широкое распространение в качестве минеральных наполнителей для ПП получили: тальк, мел, асбест, слюда содержание которых составляет 20 - 40%масс. [1]. Эффективность применения наполненных пластмасс повышается при использовании отходов производств в качестве наполнителей. Свойства полимерного композиционного материала (ПКМ) отличаются от свойств исходного полимера. Как правило, потребителей интересуют прочностные характеристики полимеров. Между тем для технологии переработки знание реологических свойств является не менее важным

Целью работы являлось изучение свойств минерального сырья различного химического состава, добываемого и получаемого в регионе, пригодность его в качестве наполнителей для полипропилена, а так же исследование реологического поведения ПКМ.

Объектами исследования в работе были минеральные наполнители, получаемые и добываемые в регионе.

Охра представляет собой природный кристал-

Таблица 1

Физические свойства минеральных наполнителей

Наполнитель	ρ, г/см^3	W %	$V_{уд}$, см^3/г	$\rho_н$, г/см^3	$\psi_{макс}$ %	Микротвердость, МПА	pH
Охра	2,6	1,66	1,48	0,68	0,26	0,071	6
Зола	2,76	0,15	0,86	1,14	0,41	0,21	7
Микросферы	< 0,806	0,18	2,61	0,38	0,54	0,13	6
Тальк	2,46	0,18	1,5	0,7	0,27	0,06	9

Таблица 2

Характеристики сушеной охры

Наполнитель	ρ, г/см^3	W%	$V_{уд}$, см/г	$ρ_н$, г/см^3	ψ %	$_pH$
$Охра_{105}$	2,73	1,93	1,28	0,78	0,285	5
$Охра_{300}$	2,83	4,99	1,23	0,81	0,286	4-5

лический гидрат окиси железа с примесью большего или меньшего количества глины. Охра – цвет золотисто-желтый имеет следующий химический состав: Al_2O_3-29,1% ; SiO_2 – 44,8 % ; Fe_2O_3 – 17,6% ; Ca –1,4 % ; Mg – 0,64 % ; K – 0,26 % ; Cu – 0,03 % ; Cr – 0,003 % ; Ni – 0,003% ; Cl – 0,001% ; SO_4 – 0,05% ; PO_2 – 0,57 % ; CO_3 – 0,9 %; Mn – 0,13 % . По литературным данным [2] охра обладает высокой атмосферостойкостью и светостойкостью, широко используется как пигмент.

Зола - продукт сжигания бурых углей, цвет темно-серый. Данная зола имеет следующий химический состав: SiO_2 – 42,78% ; Al_2O – 5,10% ; Fe_2O_3 - 10,19% ; TiO_2 – 0,63 %; CaO – 27,12% ; MgO – 5,35% ; SO_3 – 1,54% ; Na_2O_3 – 1,16% ; K_2O – 0,82%. Изучение возможности использования золы в качестве наполнителя для полимерных материалов (строительные материалы) показала целесообразность частичной или полной замены таких традиционных наполнителей как мел, каолин [3].

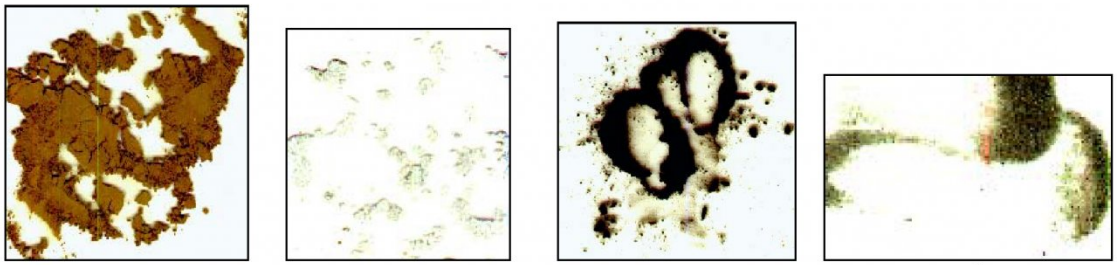
Микросферы - продукт сгорания углей на тепловых станциях, частицы шарообразной формы, пустотелые внутри. Химический состав: SiO_2 – 62,80%; CaO – 4,00%; Al_2O_3 – 3,40%; MgO – 1,81%; Fe_2O_3 – 4,95%; TiO_2 – 1,30. Разрушение при гидростатическом сжатии 10 МПа – 12%.

вались стандартные методики [4]. Микротвердость определяли на приборе ПМТ- 3 [5].

Основные физические свойства используемых в работе наполнителей представлены в табл.1.

Из данных табл.1 видно, что изучаемые наполнители имеют различные свойства. Это объясняется отличием их химической природы и структурой частиц. Частицы охры и талька агломерируются, частицы золы и микросфер расположены отдельно друг от друга и имеют круглую форму, что видно из рис.1, полученного с помощью микроскопа «Биолам 1350». Тальк имеет пластинчатую форму частицы (рис.2.), влага скапливается на поверхности, охра содержит поры на поверхности и внутри частиц.

Наличие пор приводит к повышенному содержанию влаги в охре, а так же образованию агломератов. Влажность талька, золы и микросфер меньше, чем у охры. Влага оказывает влияние на реологические свойства, так как она может действовать как пластификатор, повышая гибкость цепей макромолекул в результате ослабления внутри- и межмолекулярного взаимодействия, Кроме того, влага влияет на деструкцию и структурирование полимеров в температурных интервалах их переработки.



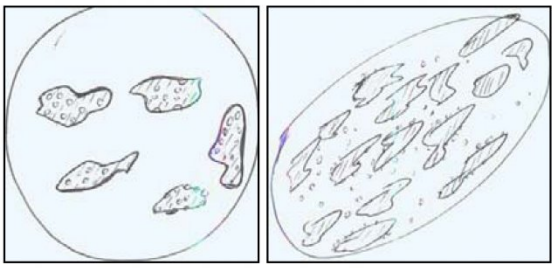
охра тальк зола микросферы

Рис.1 Вид частиц минеральных наполнителей при увеличении 15 х 40

Тальк ($3MgO\ 4SIO_2\ H_2O$), ТУ- 21 –25-2-92 получен из горной породы талькина. Тальк использовался в работе для сравнения как классический минеральный наполнитель для полимеров.

Полипропилен с показателем текучести расплава 23,2 г/10мин, ГОСТ 26996-86.

Для оценки пригодности охры, золы, микросфер в качестве наполнителей для ПП определялись их физические свойства. При определении свойств, а именно плотности ρ, содержание влаги и летучих W, удельного объема $V_{уд}$, насыпной плотности $\rho_н$, максимальной объемной доли наполнения $\psi_{макс}=\rho_н / \rho$, кислотности $_pH$ использо-



охра тальк

Рис.2 Вид частиц минеральных наполнителей при увеличении 15 х 90

Как показывает опыт переработки полимеров остаточное содержание влаги не должно превышать 0,2%. Наличие воды, которая может выделятся при высокой температуре переработки полимера (диапазон переработки ПП 190-280^{0}С), ухудшает качество готовых изделий из ПП с охрой. Поэтому охру перед введением в ПП сушили. Сушка производилась при стандартной температуре удаления влаги и летучих 105^{0}С, длительность сушки 2,5 часа (охра$_{105}$), а также при температуре 300^{0}С длительность сушки 60 мин.– максимальная температура переработки ПП (охра$_{300}$). Характеристики охры после сушки представлены в табл.2

Следует отметить, что цвет высушенной при температуре 300 ^{0}С охры изменился от золотисто - желтого до коричнево- красного.

Классификация по структурному принципу [6] показала, что изучаемые наполнители являются дисперсными, по размеру частиц делятся: зола – высокодисперсные (10 < d < 1); тальк, охра, микросферы- - крупнодисперсные (500 ≤ d мкм).

Эффективными являются высокодисперсные наполнители [6], однако, полидисперсные наполнители позволяют увеличить степень наполнения, устранить большие прослойки связующего в зазорах крупного наполнителя, которые при охлаждении и отверждение имеют большие усадки, приводящие либо к ослаблению связи с наполнителем, либо к растрескиванию.

Все изучаемые наполнители полифракционны (табл.3), причем тальк, охра, микросферы характеризуются широким распределением частиц по размерам, а зола узким. Различие в гранулометрическом составе охры, золы, талька, микросфер приводит к изменению объемных характеристик, необходимых для выбора перерабатывающего оборудования.

Истинную и насыпную плотность наполнителей определяли с целью расчета максимальной объемной доли наполнения $\psi_{макс.}$ Параметр $\psi_{макс}$ существенно влияет на формование структуры и свойств дисперсных систем, является верхним граничным условием при введении наполнителя в систему при его равномерном распределении в матрице, учитывается при расчете вязкости в реологических уравнениях.

У высушенной охры параметр $\psi_{макс}$ возрастает. С прокаливанием происходит частичное разрушение агрегатов, за счет удаления адсорбционной и химически связанной влаги с внутренней и наружной поверхности частиц охры.

Отличием микросфер перед охрой, золой, тальком является минимальная плотность частиц 350-750 кг/м^3, позволяющая получать материалы с низкой плотностью.

Полимерный композиционный материал (ПКМ) получали сухим смешиванием полипропилена с охрой, золой, микросферами, тальком, с последующим смешиванием в расплаве. Диспергирующее смешивание проводили в одношнековом лабораторном экструдере с последующей грануляцией. Параметры экструзии: температура по зонам экструдера T_1= 150^{0}С, T_2 =180^{0}С, T_3=200^{0}С; частота вращения шнека n= 30 об/мин.

Реологические свойства ПКМ определяли на капиллярном грузовом вискозиметре типа ИИРТ при температуре 230 ^{0}С.

Зависимость вязкости (η) от скорости сдвига (γ) приведена на рис.3.

По полученной зависимости $\eta = f(\gamma)$ видно, что ПП и композиции на его основе ведут себя как псевдопластичные жидкости, то есть вязкость уменьшается с увеличением скорости сдвига. Вязкость ПКМ зависит от содержания и типа наполнителя. По-видимому наполнители различной природы по-разному взаимодействуют в объеме полимера и влияют на структуру ПКМ.

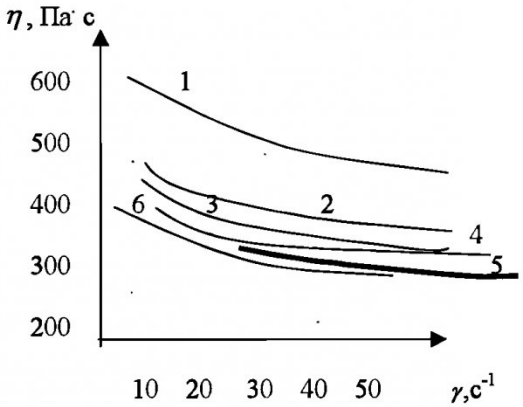


Рис.3 Реологические кривые при 30% наполнении

1 – микросферы; 2 – зола; 3 – тальк; 4 – охра$_{105}$; 5- чистый полипропилен; 6- охра $_{300}$

Таблица 3

Гранулометрический состав минеральных наполнителей

Размер частиц, мкм	315	200	160	100	63	50	Менее 50
Наполнитель	Доля фракций, %						
Охра	2,31	74,77	3,12	0,93	17,12	0,7	1,06
Тальк	24,8	13,2	12,8	31,7	12,1	0,3	1,1
Зола	-	-	-	-	0,67	3,73	95,67
микросферы	2,4	31,68	32,77	25,5	5,5	2,15	-

Анализ полученных данных показал, что с увеличением процентного содержания наполнителя в ПКМ вязкость монотонно возрастает (табл.4). Зависимость вязкости от содержания наполнителя описывается зависимостью $\eta_c = \eta(1+2.5\psi)$, [7], где η_c - вязкость наполненного полипропилена; η - вязкость чистого полипропилена; ψ - объемное содержание дисперсного наполнителя.

Увеличение вязкости от 52 % до 80 % при наполнении 20% - 30% масс затруднит переработку ПКМ с микросферами, оптимальным является 10% наполнение. При введении золы, охры$_{105}$, охры$_{300}$, 30 % масс вязкость увеличивается 29% - 30 %, однако значения меньше, чем у талька 33%, следовательно, переработка ПКМ с золой и охрой будет осуществляется при меньших энергозатратах.

С увеличением вязкости увеличивается жесткость полимера. Рост жесткости, приводит к уменьшению подвижности макромолекулярных цепей при воздействии напряжения сдвига. Следовательно, понижается эластичность, снижается текучесть композиционных материалов и их деформируемость.

Таким образом, на основании результатов проведенных исследований, можно сделать вывод, что минеральное сырье, добываемое и получаемое в регионе можно использовать в качестве наполнителей для полипропилена.

Таблица 4

Значения вязкости от процентного содержания наполнителя

ПКМ	η , Па·с		
	10%	20%	30%
ПП	312,897		
Тальк + ПП	343,4	377,82	417,71
Зола + ПП	339,49	375,47	408,333
Микросферы+ПП	398,94	477,16	565,561
Охра$_{300}$ + ПП	339,49	370	405,98
Охра$_{105}$ + ПП	340,27	371,56	409,11

Вязкость ПКМ зависит преимущественно от содержания наполнителя, его гранулометрического состава, влаги, в меньшей степени от типа наполнителя. Полученные значения вязкости позволяют рекомендовать переработку исследуемых ПКМ экструзией, литьем под давлением [6].

Однако ПКМ с микросферами рекомендуется перерабатывать при низком давлении из-за их низкого сопротивления разрушению. Высушенная охра имеет преимущества перед золой и микросферами, так как композиции ПП с охрой имеют низкую вязкость, минимальную микротвердость, что не приведет к абразивному износу оборудования, кроме того охра не токсична, то есть экологически безопасна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванюков Д.В., Фридман М.П. и др.* Полипропилен, свойства и применение. - М.: Химия, 1974 – 272с.

2. *Беленький Е.Ф., Рискин И.В.* Химия и технология пигментов. – Л.: Госхимиздат 1960. 755с

3. *Алеканин В.Н., Козулина Г.Д.* Наполнители на основе сланцевого сырья: - М.: Химия, 1983 с 3-7.

4. Практикум по технологии переработки пластических масс / Под редакцией М.В. Виноградова, Г.С. Головкина М.: Химия, 1973. 237с

5. Определение микротвердости углей. Методические указания к лабораторной работе по курсу «Теоретические основы технологии горючих ископаемых» для студентов специальности 0802 «Химическая технология твердого топлива» / В.В. Выхованец, Е.А. Кошелев, 1987г,8с

6. *Власов С. В., Э.Л. Калинечев, Л.Б.Кандырин и др*. Основы технологии переработки пластмас. – М.: Химия, 1995г. 528с., ил.

7. *Крыжановский В.К., Бурлов В.В.* Прикладная физика полимерных материалов,- СПб: Изд-во СПбГТИ(ТУ) 2001. –261с.: Ил.

Авторы статьи:

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

Касьянова
Ольга Викторовна
– старший преподаватель каф. технологии переработки пластмасс