УДК 678. 046 (031)

Т. Н. Теряева, О. В. Костенко

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ ОХРЫ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПЭВД

Исследованию полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе термопластичных полимеров с минеральными наполнителями посвящено много работ [1]. Установлено, что введение наполнителя приводит к изменению ряда характеристик полимеров [2], это зависит от взаимодействия дисперсной фазы с полимерной матрицей, поэтому необходимо учитывать физико-химические свойства наполнителя.

С целью расширения ассортимента полимерных композиций на основе ПЭВД используются минеральные наполнители. Весьма перспективным наполнителем является охра [3], месторождения которой в достаточном количестве имеются в Кузбассе.

Физико-химические свойства охры были исследованы ранее [4] и соответствуют требованиям, предъявляемым к минеральным наполнителям. Единственным недостатком является содержание влаги около 1,91 %, что говорит о формировании на поверхности частиц охры адсорбционных гидратных слоев, которые снижают интенсивность взаимодействия полимера с наполнителем, и как следствие оказывают влияние на физико-механические свойства полимерных композиций. Поэтому охру необходимо подвергать термообработке [5] при получении полимерной композиции.

В данной работе представлены результаты исследования зависимости релаксационных процессов полимерных композиций на основе ПЭВД от температуры термообработки охры.

Объектами исследования являются: ПЭВД марки 10803-020 (ГОСТ 16337-77), охра Гавриловского месторождения в Кузбассе марки 02 (ТУ 301-10-019-90) и ПКМ на их основе с содержанием охры 20 % масс.

Технология получения композиций состоит из следующих стадий: подготовка наполнителя (сушка без перемешивания), сухое смешение наполнителя и полимера, экструдирование, гранулирование.

Первая стадия: термообработка охры при температурах ($t_{т/о}$) 100, 200 и 300ºС в течение 30 мин, согласно ранее полученным результатам анализа охры [5]. Вторая стадия: сухое смешение наполнителя и полимера в лопастном смесителе, с последующим смешением полимера и наполнителя в расплаве на лабораторном экструдере фирмы «Брабендер» (D=19 мм, L/D=20). Третья стадия: нарезка стренг на гранулы длиной 3 – 4 мм. Выбор параметров экструзии проводился с учетом рекомендаций для получения композиций на основе ПЭВД [6], а именно температура по зонам экструдера составляла 170, 180, 190 ºС.

Из полученных ПКМ с термообработанной охрой отлиты (температура цилиндра 170 °С, температура формы 20 °С, давление литья 80 МПа) стандартные образцы с размерами рабочей части лопатки 40,0×5,0×4,0 мм, что позволило определить следующие эксплуатационные свойства: $\sigma_р$ – разрушающее напряжение при растяжении, $\varepsilon_р$ – относительное удлинение при растяжении, Е – модуль упругости при растяжении (ГОСТ 11262); $Т_в$ – теплостойкость по Вика (ГОСТ 15088); У – усадка (ГОСТ 18616); HRB – твердость по Бринеллю (ГОСТ 4670), которые представлены в табл. 1.

Анализ данных, приведенных в табл. показал, что увеличение температуры термообработки охры приводит к незначительному уменьшению: усадки (9 %), относительного удлинения (1 %) композиций и незначительному увеличению: теплостойкости (1 %), твердо-

Таблица 1. Влияние температуры термообработки охры на свойства ПКМ с ПЭВД

$t_{т/о}$ охры	У, %	$Т_В$,°С	HRB, МПа	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	Е, МПа
ПЭВД	2,96 ±0,20	94±1	10,06 ±0,79	10,76 ±0,42	103,47 ±5,28	86,86 ±20,71
Без т/о	2,39 ±0,18	93±0	14,38 ±1,60	10,07 ±0,49	88,48 ±8,54	94,53 ±18,42
100 °С	2,49 ±0,15	94±1	14,56 ±1,41	10,15 ±0,48	87,97 ±12,56	96,22 ±21,12
200 °С	2,30 ±0,19	94±1	14,73 ±0,61	10,77 ±0,19	86,49 ±7,19	97,45 ±15,78
300 °С	2,19 ±0,17	94±1	14,87 ±0,44	10,98 ±0,14	87,83 ±11,28	109,88±12,56

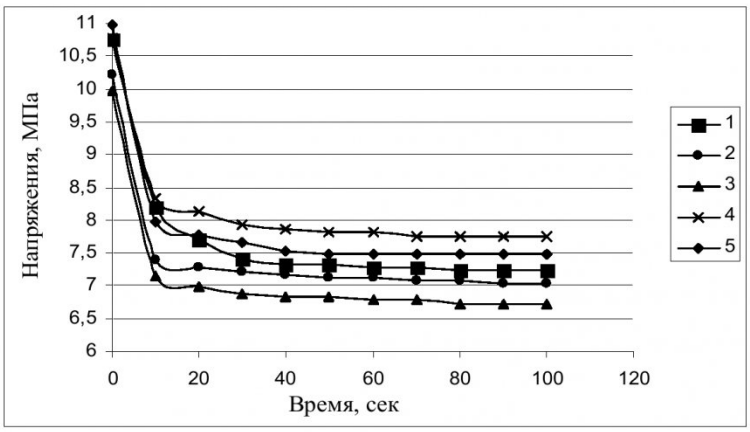

Рис. 1. Изменение напряжения во времени (1 – ПЭВД, 2 – ПЭ +20 % охры исходной, 3 – ПЭ + 20 % охры $t_{m/o}$=100 ºС, 4 – ПЭ +20% охры $t_{m/o}$=200 ºС, 5 – ПЭ+20% охры $t_{m/o}$=300 ºС)

Рис. 2. Изменение равновесного (E_∞), начального высокоэластического (E_0) и модуля упругости (E_1), характеризующего межмолекулярное взаимодействие в соответствии с композицией (1 –ПЭВД, 2 – ПЭ+20% охры исходной, 3 – ПЭ+20% охры $t_{m/o}$=100 ºС, 4 – ПЭ+20% охры $t_{m/o}$=200 ºС, 5 – ПЭ+20% охры $t_{m/o}$=300 ºС)

сти (1 %), разрушающего напряжения при растяжении (1 %). Значительно увеличивается модуль упругости (14 %), а, следовательно, и жесткость ПКМ. Максимальное улучшение свойств ПКМ достигается с использованием охры термообработанной при 300 °С.

Температура термообработки охры приводит к увеличению разрушающего напряжения при растяжении и модуля упругости, вследствие изменения гибкости полимерных цепей ПЭВД в межфазном слое. При любых практически встречающихся временах воздействия на композиции, отчетливо наблюдается макроскопическое проявление релаксационных процессов. Одним из наиболее простых и наглядных способов их изучения является метод снятия кривых релаксации напряжения.

Кривые изменения напряжения во времени (рис. 1) для всех композиций соответствуют нижеприведенным полиномам 6-ой степени.

Анализируя рис. 1, видим, что у ПЭВД (1) напряжение уменьшается в 1,5 раза, у композиции (2) ПЭВД+20% охры исходной в 1,83 раза, у (3) ПЭВД+20% охры высушенной при 100ºС в 1,59 раза, у (4) ПЭВД+20% охры высушенной при 200ºС в 1,43 раза, у (5) ПЭВД+20% охры высушенной при 300ºС в 1,47 раза. Следовательно, в композициях с исходной охрой и высушенной при 100ºС наблюдаются высокие внутренние напряжения и высокая молекулярная подвижность. У композиций с охрой , высушенной при 200 и 300 ºС, высоки напряжения при растяжении, но низкие внутренние напряжения и низкая молекулярная подвижность, близкая к ПЭВД, тем самым высокие межмолекулярные взаимодействия между ПЭВД и частицами охры [7].

Равновесный модуль упругости характеризует упругие свойства полимера при равновесии, соответствующем завершению физической релаксации, не изменяется практически при увеличении температуры сушки охры. При увеличении температуры сушки охры, как видно из рис. 2, увеличивается высокоэластический модуль упругости (E_∞) и модуль (E_1), характеризующий величину межмолекулярного взаимодействия, тем самым подтверждается предположение, что увеличивается взаимодействие ПЭВД с частицами охры.

Известно, что время релаксации показывает скорость перехода полимера из неравновесного в равновесное состояние. Из рис. 3 видно, что у композиций с исходной охрой и

$$E_1=2\cdot10^{-10}\cdot t^6-7\cdot10^{-8}\cdot t^5+9\cdot10^{-6}\cdot t^4-6\cdot10^{-4}\cdot t^3+ +2{,}22\cdot10^{-2}\cdot t^2-0{,}4185\cdot t+10{,}748,\ R=0{,}9976 \quad (1)$$

$$E_2=3\cdot10^{-10}\cdot t^6-1\cdot10^{-7}\cdot t^5+2\cdot10^{-5}\cdot t^4-1\cdot10^{-3}\cdot t^3+ +3{,}26\cdot10^{-2}\cdot t^2-0{,}5154\cdot t+10{,}194,\ R=0{,}995 \quad (2)$$

$$E_3=3\cdot10^{-10}\cdot t^6-1\cdot10^{-7}\cdot t^5+1\cdot10^{-5}\cdot t^4-9\cdot10^{-4}\cdot t^3+ +3{,}08\cdot10^{-2}\cdot t^2-0{,}5023\cdot t+9{,}9434,\ R=0{,}995 \quad (3)$$

$$E_4=3\cdot10^{-10}\cdot t^6-9\cdot10^{-8}\cdot t^5+1\cdot10^{-5}\cdot t^4-8\cdot10^{-4}\cdot t^3+ +2{,}55\cdot10^{-2}\cdot t^2-0{,}4199\cdot t+10{,}749,\ R=0{,}9905 \quad (4)$$

$$E_5=4\cdot10^{-10}\cdot t^6-1\cdot10^{-7}\cdot t^5+2\cdot10^{-5}\cdot t^4-1\cdot10^{-3}\cdot t^3+ +3{,}40\cdot10^{-2}\cdot t^2-0{,}5433\cdot t+10{,}964,\ R=0{,}9959 \quad (5)$$

Рис. 3. Изменение времени релаксации от номера композиции (1 –ПЭВД, 2 – ПЭ+20% охры исходной, 3 – ПЭ+20% охры $t_{m/o}$=100 ºС, 4 – ПЭ+20% охры $t_{m/o}$=200 ºС, 5 – ПЭ+20% охры $t_{m/o}$=300 ºС)

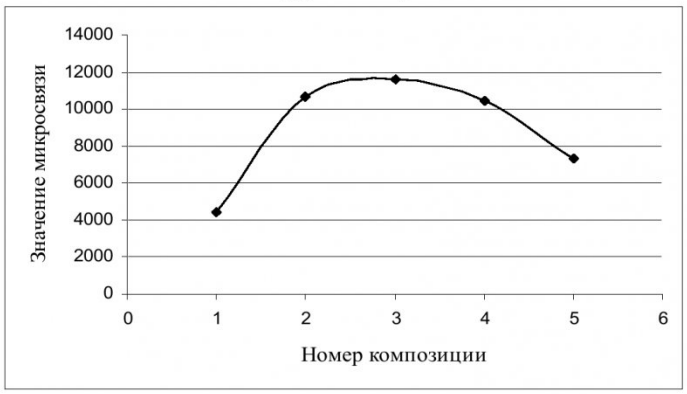

Рис. 4. Изменение значения микросвязей в соответствии с номером композиции (1 – ПЭВД, 2 – ПЭ+20% охры исходной, 3 – ПЭ+20% охры $t_{m/o}$=100 ºС, 4 – ПЭ+20% охры $t_{m/o}$=200 ºС, 5 – ПЭ+20% охры $t_{m/o}$=300 ºС).

высушенной при 100 ºС время релаксации больше, чем у полиэтилена, это связано с низкой гибкостью макромолекул из-за наличия воздуха в ПКМ. При увеличении температуры сушки время релаксации уменьшается, но не ниже времени релаксации ПЭВД, свидетельствуя об росте подвижности макромолекул из-за уменьшения воздушных включений и уменьшения последней в связи с увеличением взаимодействия ПЭВД с частицами охры. То же мы наблюдаем на рис. 4 с микросвязью, которая рассчитывается по величинам макроскопического времени ($\tau_{рел}$, рис. 3) и модулями упругости (E_1, рис. 2):

$$\eta = \tau_{рел} \cdot E_1$$

Проведенные исследования показывают, что термическая обработка охры для получения ПКМ на основе ПЭ необходима, так как оказывает влияние на их свойства и надмолекулярную структуру. При увеличении температуры термообработки охры увеличивается модуль упругости и время релаксации, а, следовательно, и микросвязь, характеризующая разрыв физических узлов при движении сегментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Айзинсон И.Л.* «НПП ПОЛИПЛАСТИК» - динамика развития ассортимента термопластичных композиционных материалов (к 10-летию пуска первой экструзионно-смесительной линии) / Пластические массы. – 2004. - № 9 – с. 3-5.

2. *Ферриченко Т.Х.* Основные принципы выбора и использования дисперсных наполнителей. – В кн.: Наполнители для полимерных материалов. М.: химия, 1981, с. 19 – 84.

3. *Орлова О.В., Фомичева Т.Н., Окунчиков А.З., Курский Г.Р.* Технология лаков и красок. Учебное пособие для техникумов. – М.: Химия, 1980. – 392 с.

4. *Теряева Т.Н., Касьянова О.В., Ротова Г.М., Костенко О.В.* Физико-химические свойства охры, используемой в качестве наполнителя для полимеров // Журнал прикладной химии. 2008. Т 81. Вып. 8. С. 1394-1397.

5. *Костенко О. В.* Исследование процессов, протекающих при термическом воздействии на охру / О. В. Костенко и [др.] // Вестн. Кузбасс. гос. техн. ун-та. Химия. – 2002. – № 2.

6. Наполненные термопласты: Справочник / В.А. Пахаренко, В.Г. Зверлин, Е.М. Кириенко; Под общ. ред. акад. Ю.С. Липатова. – К.: Техніка, 1986. – 182 с.

7. *Тугов, И. И.* Химия и физика полимеров / И. И. Тугов, Г. И. Кострыкина. – М.: Химия, 1989. – 432 с.

Авторы статьи:

Теряева
Татьяна Николаевна
– канд.техн. наук, доц. каф.
технологии переработки пластмасс
КузГТУ Тел.: 3842-10-06

Костенко
Ольга Васильевна
– старший преп. каф. технологии переработки пластмасс
КузГТУ Тел.: 3842-10-06