

УДК 678. 046 (031)

Т. Н. Теряева, О. В. Костенко

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ ОХРЫ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПЭВД

С целью расширения ассортимента [1] полимерных композиций на основе ПЭВД используются минеральные наполнители. Весьма перспективным наполнителем является охра [2], месторождения которой в достаточном количестве имеются в Кузбассе.

Охра – минерал светло-желтого цвета, применяется в основном как пигмент в производстве лакокрасочных материалов. Исследования [3] физико-химические свойства охры показали, что её можно использовать в качестве наполнителя для полимеров. Однако, термостойкость охры, как пигмента, невелика: при 150°C её цвет начинает изменяться, а при 250 – 300°C моногидрат оксида железа $\text{FeO}(\text{OH})$, являющийся пигментом охры почти полностью обезвоживается и переходит в коричнево-красную окись железа [4]. Таким образом, использование охры в качестве наполнителя для полимеров невозможно без знания её поведения при нагревании, в связи с этим был проведен дифференциальный термический анализ (DTA), термогравиметрический (TG) и дифференциальный термогравиметрический (DTG) анализ охры. Дериватограмма представлена на рис. 1.

Как следует из полученных данных, при $t=105, 167, 275, 500, 718$ °C наблюдаются эндо-

термические процессы с выделением механической или адсорбционной влаги и химической. Потери массы охры, определенные по TG, представлены в табл. 1.

сти свойств охры. Причем происходит выделение воды из моногидрата оксида железа и гидратированного алюмосиликата, как известно из литературных данных [5], эти

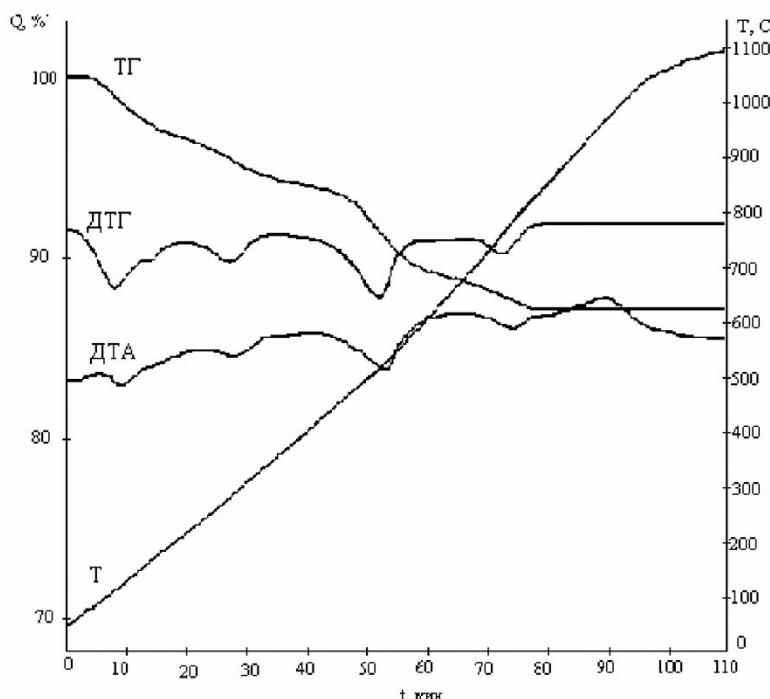


Рис. 1. Дериватограмма охры (буквы у кривых: T -температура испытания, TG-термогравиметрия, DTG-дифференциальная термогравиметрия, DTA-дифференциальный термический анализ)

Переработка полимеров происходит при температурах от 150 °C до 300 °C, поэтому дополнительно были определены потери массы при температурах 200 и 300 °C (табл. 1), так как наблюдаются плато в DTA и DTG, что говорит о стабильно-

реакции протекают при термообработке охры следующим образом:

- при $t=100-200$ °C, изменение цвета не происходит, следовательно

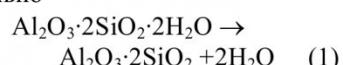


Таблица 1. Потери массы охры по TG

Температура, °C	105	167	200	275	300	500	718
Потери массы, %	1,15	2,30	2,88	4,15	4,78	8,06	11,29
Время проведения анализа, мин	10	15	20	30	35	50	75

Таблица 2. Изменение цвета охры при нагревании

T, °C	100	150	200	250	300	500	700
λ , нм	585	585	585	598	597	599	599
P, %	83	89	90	90	86	78	78

- при $t=250\text{-}300^{\circ}\text{C}$, происходит изменение цвета охры, поэтому $2\text{FeO(OH)} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (2)

Изменение цвета [5] охры при нагревании до 700°C представлено в табл. 2.

Это подтверждено температурно-программированным пиролизом с непрерывным анализом газообразных продуктов рис. 2. На данном рисунке видно, что пики выделения влаги совпадают с эндотермическими пиками ДТА на рис. 1.

При $T=700^{\circ}\text{C}$ наблюдается еще один эндотермический эффект связанный с плавлением. При 890°C на ДТА есть экзотермический пик, в то время как на ДТГ он отсутствует, т.е. изменение массы не наблюдается. Можно сделать вывод, что при 890°C происходит фазовый переход второго рода – перекристаллизация компонента.

По данным ДТА можно сделать вывод, что охра в интервале от 0 до 700°C теряет массу в количестве 12,5%. Но следует отметить по ДТГ и ТГ, что в интервале температур от 100 до 300°C происходят постоянные (высокая скорость) потери массы, т. е. выделение влаги, что отрицательно может сказаться на свойствах полимерных композиций, а в интервале $300\text{--}500^{\circ}\text{C}$, масса практически остается постоянной. Таким образом, термическое воздействие на охру позволит удалить адсорбционную воду и придать стабильность свойствам наполнителя. Поэтому после термообработки охры при 300°C , были проведены повторные исследования ДТА, ТГ и ДТГ.

В результате удаления из охры адсорбционной и химической воды действительно появляется термостабильность охры, это видно из рис. 3.

При переработке полимеров происходит их нагревание и охлаждение. Эти процессы характеризуют двумя параметрами: первый – суммарная энергия, которую необходимо затратить (отвести) для того, чтобы нагреть полимер (огреть); второй – скорость переноса тепла в полимере или скорость распространения температуры. Эти параметры определяются такими свойствами полимера, как теплоемкость (c_v, c_p), теплопроводность (λ) и температуропроводность (a). Для полимерных композиций значения этих коэффициентов зависят от со-

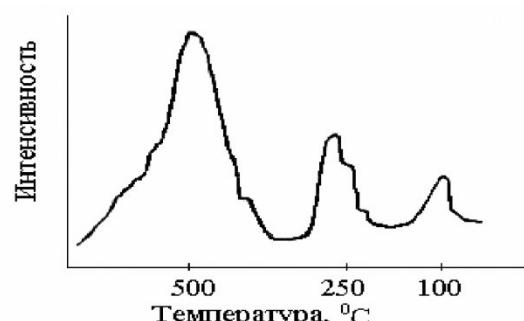


Рис. 2. Температурно-программированный пиролиз

подготовки наполнителя – охры (30%) на показатели теплофизических свойств ПКМ представлены в табл. 3. Определение проводилось на установке для комплексного исследования теплофизических характеристик полимеров и ПКМ на их основе при комнатной температуре. В первой композиции использова-

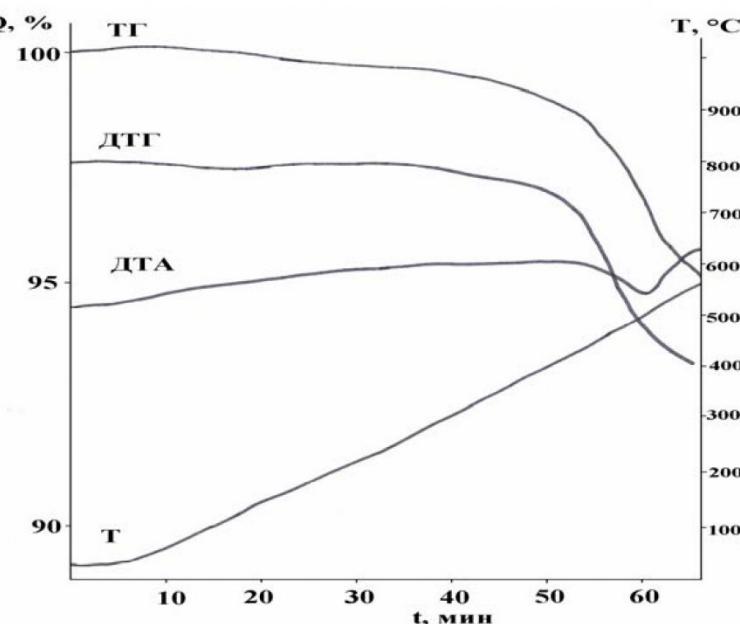


Рис. 3. Дериватограмма охры (буквы у кривых: Т-температура испытания, ТГ-термогравиметрия, ДТГ-дифференциальная термогравиметрия, ДТА-дифференциальный термический анализ)

ства ПКМ [6].

Проведенные исследования о влиянии предварительной

лась охра в исходном состоянии, во второй – охра была подвержена термообработке при

Таблица 3. Теплофизические характеристики ПКМ

ПКМ	λ , Вт/м·К	a , м ² /с	C_{γ} , КДж/м ³ ·К	C_p , КДж/кг·К
ПЭВД	0,56	$2,33 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^3$	2,62
ПЭВД+охра исх.	0,57	$3,01 \cdot 10^{-7}$	$1,89 \cdot 10^3$	1,76
ПЭВД+охра (300°C)	0,52	$3,01 \cdot 10^{-7}$	$1,73 \cdot 10^3$	1,69

300 °C.

Приведенные теплофизические характеристики композиций показывают, что введение наполнителя в меньшей степени влияет на теплопроводность композиций, которая изменяется по сравнению с исходным полиэтиленом не более чем на 10%. Для композиций на основе охры оказывают влияние условия подготовки охры перед получением композиции. Теплопроводность композиций с исходной охрой практически равна теплопроводности исходного полиэтилена (λ композиции больше на 2%). Термообработка охры при более высоких температурах (300°C) вызывает уменьшение теплопроводности

композиции, что связано с изменением её свойств при термообработке [4].

Коэффициент температуропроводности практически не зависит от предварительной подготовки охры и возрастает примерно на 30% (29%) по сравнению с исходным полиэтиленом. Теплоемкость композиций значительно отличается от полиэтилена – на 30- 40%. Введение наполнителя приводит к снижению коэффициента теплоёмкости, т.е. композиции требуют меньшего количества тепла для нагревания до заданной температуры. Кроме этого, на величину коэффициента теплоемкости оказывает влияние условия подготовки охры, однако изме-

нение теплоемкости, вызванное этой причиной, не превышает 10%.

Проведенные исследования теплофизических характеристик композиций полиэтилена с охрой показали, что в большей степени изменение теплофизических свойств происходит при введении самого наполнителя, чем его термообработка.

Общей тенденцией является увеличение коэффициента температуропроводности (на 29%) и снижение коэффициента теплоемкости (на 20-30%), что позволяет перерабатывать композиции на основе полиэтилена с меньшими энергетическими затратами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айзинсон, И.Л. «НПП ПОЛИПЛАСТИК» - динамика развития ассортимента термопластичных композиционных материалов / Пластические массы. – 2004. - № 9 – с. 3-5.
2. Костенко О. В., Теряева Т. Н. Дисперсные минеральные наполнители для полимерных композиционных материалов // Вестн. Кузбасс. гос. техн. ун-та. – 2000. – № 5. С. 98-100.
3. 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.
4. Костенко О. В. Исследование процессов, протекающих при термическом воздействии на охру / О. В. Костенко и [др.] // Вестн. Кузбасс. гос. техн. ун-та. – 2002. – № 2. С. 88-90.
5. 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.
6. Пивень А. Н. Теплофизические свойства полимерных материалов: Справочник / А.Н. Пивень, Н.А. Гречаная, И.И. Чернобыльский. – Киев: Высш. шк., 1976. – 180 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. тех-
нологии переработки пластмасс
КузГТУ Тел.: 3842-10-06

УДК 678.01 – 404 : 532.1

С.Д. Евменов, Г.Л. Евменова

ПРИМЕНЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ДЕСТРУКЦИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Приготовление, хранение, транспортировка и практическое использование растворов полимеров часто связано с достаточно интенсивным химическим и механическим воздействием, которые могут привести к деструкции, т.е. разрыву основной молекулярной цепи или боковых групп макромолекулы вещества. Несмотря на то, что это явление хорошо известно, оно редко принимается во внимание при решении конкретных технологических

и практических задач. Одной из причин является трудность определения глубины протекания данного процесса в производственных условиях. Поэтому поиск метода, дающего такую возможность, является весьма актуальной задачей.

В качестве модельных сред использовались разбавленные растворы полимерных флокулянтов на основе полиакриламида – анионных марок Магнафлок 525 и 365 (M 525 и M 365) с молеку-