

УДК 678.016

DOI: 10.15372/KhUR20150214

Структура и термические характеристики композитов на основе полиэтилена и микросфер зол уноса

Т. Н. ТЕРЯЕВА¹, О. В. КОСТЕНКО¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2,3}

¹Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева, ул. Весенняя, 28, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: teryaeva-12@mail.ru

²Институт углекислотной и химического материаловедения Сибирского отделения РАН, проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

³Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

Аннотация

С использованием методов ИК-спектроскопии, ДСК и ТГ, а также данных о теплоте сгорания исследованы полимерная матрица, наполнитель и композиты на основе полиэтилена низкой плотности и микросфер зол уноса. Показано, что введение микросфер в полиэтиленовую матрицу приводит к изменению структуры в результате увеличения степени кристалличности полимера, а также к образованию новых химических связей, снижению температуры плавления и теплоты сгорания композитов, повышению температуры начала интенсивной термической деструкции.

Ключевые слова: композиционные материалы, полиэтилен, микросферы, ИК-спектроскопия, ДСК, ТГА, структура, теплота сгорания

ВВЕДЕНИЕ

Образующиеся при высокотемпературном факельном сжигании каменных углей алюмосиликатные полые микросферы (МС) представляют собой полые, почти идеальной формы силикатные шарики. Благодаря высокой прочности, химической стойкости, низкой кажущейся плотности и низкой стоимости, МС можно применять в качестве наполнителей различных композиционных материалов: от облегченных бетонов, тампонажных цементов, сухих строительных смесей до полимерных композитов [1–5, 17, 18].

Использование МС в качестве наполнителей для полимеров перспективно в плане их утилизации в производстве синтактных пен или сферопластов. Синтактные пены обладают малой плотностью, низкими коэффициентами тепло- и звукопроводности, широко ис-

пользуются при изготовлении различных плавсредств, дорожно-разметочных материалов, мебели, для изоляции теплотрасс и т. д. [3–5]. Свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ) в значительной степени определяются взаимодействием между полимерной матрицей и наполнителем, характеристиками образующегося межфазного слоя полимера на поверхности частиц наполнителя, который отличается от свойств полимера в массе [7–9]. В минералонаполненных полимерах полимерный межфазный слой, как правило, имеет более упорядоченную структуру, более плотную упаковку молекулярных цепей вследствие адгезионного или/и химического взаимодействия с наполнителем [8–11].

Наполнители, особенно гигроскопичные силикаты, сорбируют на своей поверхности влагу из воздуха либо могут присоединять воду. Несмотря на этот недостаток, силикат-

ные наполнители нашли широкое применение в полимерной промышленности для создания полимерных композиций на основе полиолефинов [12–14].

Фазово-структурные изменения и химические взаимодействия между компонентами ПКМ успешно исследуются с использованием методов инфракрасной спектроскопии (ИКС), дифференциального термического анализа, а также данных об их физико-химических и эксплуатационных свойствах [7–11, 19].

Цель настоящей работы – исследование строения и свойств ПКМ на основе полиэтилена (ПЭ) низкой плотности и микросфер зол уноса Беловской ГРЭС Кемеровской области.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны ПКМ на основе МС зол уноса Беловской ГРЭС [1] и ПЭ низкой плотности (высокого давления) марки 10803-020 (ГОСТ 16337-77), получаемого на ОАО “Томский нефтехимический комбинат”. Технология получения композиционного материала включает предварительную сушку наполнителя, смешение компонентов, экструзию и грануляцию, литье под давлением ПКМ.

Исследование химического строения и структуры образцов исходных материалов и ПКМ проводилось на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием “ИнфралюмФТ-801” с диапазоном измерения $550\text{--}5500\text{ см}^{-1}$. Соотношение

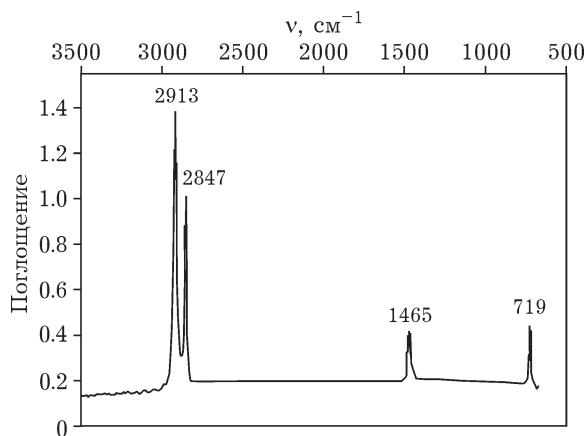


Рис. 1. ИК-спектр полиэтилена марки 10803-020.

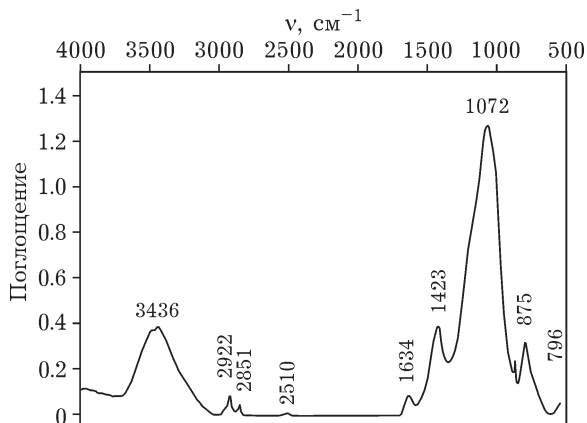


Рис. 2. ИК-спектр микросфер зол уноса Беловской ГРЭС.

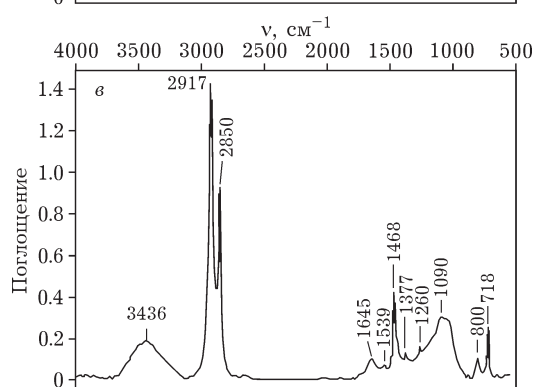
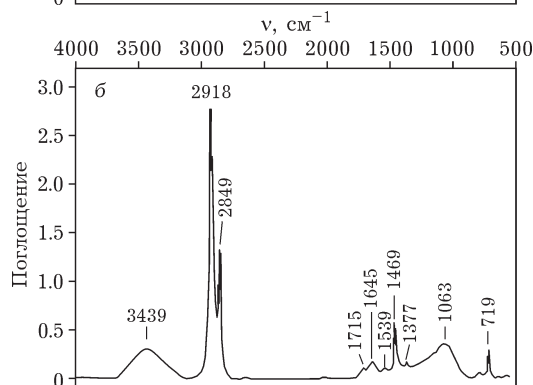
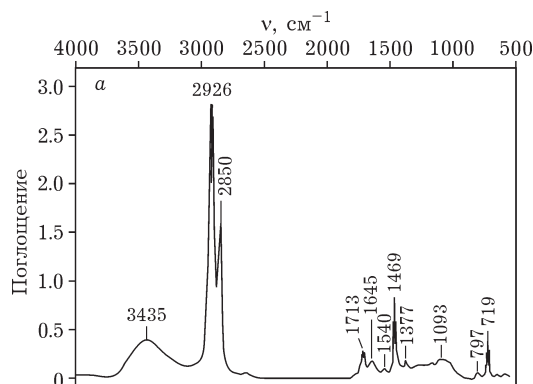


Рис. 3. ИК-спектр ПКМ на основе ПЭ с содержанием МС 10 (а) и 30 мас. % (б, в). Скорость деформации при получении ПКМ, с^{-1} : 3.14 (а, б), 10.5 (в).

KBr/образец было равным 1 : 50. Для приготовления таблеток с KBr твердое вещество тщательно смешивали со спектрально чистым KBr, полученную смесь прессовали.

Термическое поведение полученных ПКМ изучалось на синхронном термическом анализаторе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch) при скорости нагрева 10 К/мин, скорости потока газа (аргон) 40 см³/мин, массе навески 15 мг.

Определение теплоты сгорания образцов проводилось на приборе ИКА-calorimeter system модели С 2000 путем полного сжигания навески топлива в атмосфере кислорода в бомбе, находящейся в калориметре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получены ИК-спектры полимерной матрицы (рис. 1), наполнителя (рис. 2) и ПКМ на их основе (рис. 3).

Как видно из данных рис. 1, в ИК-области спектра ПЭ имеются четыре интенсивные полосы поглощения: полосы 2913, 2847 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям, а полосы 1469 и 717 см⁻¹ – к деформационным колебаниям СН₂-групп. Полоса поглощения в спектре ПЭ, соответствующая волновому числу 1469 см⁻¹, характеризует кристаллическую фазу, содержащуюся в полимере.

Приведенный на рис. 2 ИК-спектр отвечает составу исследуемых микросфер [1] и содержит основные полосы поглощения, соответствующие

алюмосиликатам: Si–O–Si (1072 см⁻¹), Si–OH (1423 см⁻¹), Al–O (875 см⁻¹), Si–O–Si (796 см⁻¹), H₂O и OH (3436, 1634 см⁻¹) [15, 16].

Из анализа данных спектров ПКМ полиэтилена и МС (см. рис. 3) следует, что в процессе получения композиционного материала изменяется химическое и физическое строение полимера и наполнителя. Практически неизменными остаются полосы поглощения, характерные для ПЭ, интенсивность которых меняется при введении наполнителя. Исключение составляет полоса 1469 см⁻¹, интенсивность которой возрастает с 0.41 до 0.7 ед. при введении МС в количестве 10 и 30 мас. %. Это говорит об увеличении кристалличности ПКМ по сравнению с исходным полимером. Повышение скорости деформирования ПКМ при его получении и переработке сопровождается снижением степени кристалличности до значений, характерных для исходного (ненаполненного) полимера (снижение интенсивности полосы при $\nu = 1469 \text{ см}^{-1}$, см. рис. 3, б, в).

Полосы, соответствующие МС, также присутствуют в ИК-спектрах ПКМ (см. рис. 3). Практически неизменны полосы поглощения, соответствующие волновым числам 3439–3435, 1645–1634, 800–796 см⁻¹. Изменению подверглись полосы поглощения при $\nu = 1072\text{--}1093 \text{ см}^{-1}$: пик выражен слабо, интенсивность снизилась, что указывает на уменьшение содержания групп Si–O–Si в ПКМ. Одновременно появились новые, относительно слабые полосы поглощения, которых нет в спек-

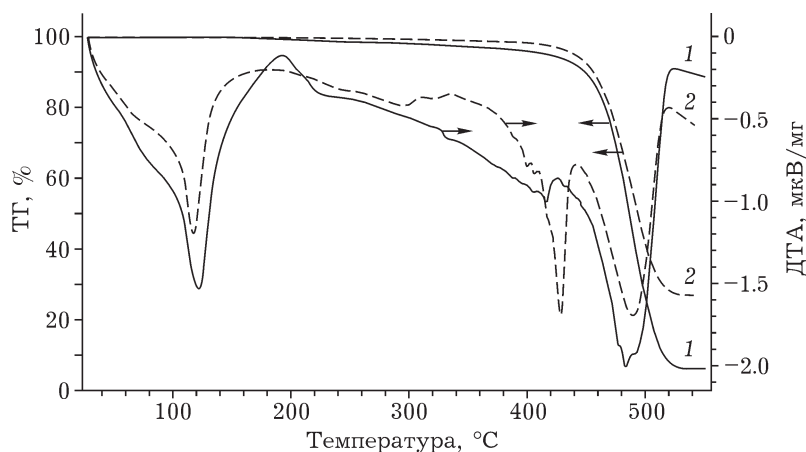


Рис. 4. Кривые ДТА и ТГ для ПКМ на основе ПЭ с содержанием МС 10 (1) и 30 мас. % (2). Скорость деформации, с⁻¹: 3.14 (1), 10.5 (2).

ТАБЛИЦА 1

Характеристики пиков ДСК для ПКМ с содержанием МС 10 мас. % (образец № 1) и 30 мас. % (образец № 2)

Образец № 1		Образец № 2	
T пика, °С	ДСК, мкВ/мг	T пика, °С	ДСК, мкВ/мг
122.1	-1.5386	117.5	-1.1974
329.0	перегиб	299.2	-0.41895
387.6	-0.8573	387.8	-0.62874
405.5	-0.94354	400.4	-0.78987
416.3	-1.0028	406.0	-0.83418
416.4	-1.0028	428.4	-1.6907
484.2	-1.7632	489.6	-1.6964

трах ПЭ и МС: 1713–1715, 1539–1540, 1377, 797–800 см^{-1} . Они принадлежат кислородсодержащим продуктам, в состав которых входят группы С=О, С=С, Si–С, Si–О–С.

Эти продукты могут образоваться в процессе получения ПКМ, когда ПЭ и МС подвергаются значительному силовому воздействию при температурах 180–220 °С. Процесс сопровождается частичной термомеханической деструкцией полимера и разрушением наполнителя, происходит химическое взаимодействие образующихся продуктов – МС и полимерной матрицы. Это подтверждается различиями в ИК-спектрах ПКМ, полученных при разных скоростях деформирования (см. рис. 3, б, в). Увеличение скорости деформации приводит к снижению степени кристалличности ПКМ и увеличению содержания кислородсодержащих групп, в том числе Si–О–С.

Методом ДСК и ТГ исследовано поведение ПКМ с содержанием МС 10 мас. % (образец № 1) и 30 мас. % (образец № 2) при нагревании (рис. 4). Характеристики полученных графиков ДСК представлены в табл. 1, кривых ТГ и ДТГ – в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Характеристики кривых ТГА для образцов ПКМ с содержанием МС 10 мас. % (образец № 1) и 30 мас. % (образец № 2)

Показатели	Образец № 1	Образец № 2
Температура начала выделения летучих продуктов, °С	120	120
Температура пика максимальной скорости разложения, °С	489.6	487.3
Скорость выделения продуктов, %/мин	-37.27	-28.35
Остаточная масса, % (T , °С)	6.14 (550.7)	24.13 (540.8)

ТАБЛИЦА 3

Теплота сгорания полимерных композиционных материалов ПЭ с МС

Состав ПКМ	v_d , с^{-1}	Теплота сгорания, кДж/кг
ПЭ	–	45 966
ПКМ ПЭ + 10 % МКС	3.14	41 395
То же + 30 % МС	10.4	32 755
То же + 30 % МС	3.14	37 465
То же + 30 % МКС	2.6	31 805

Примечание. v_d – скорость деформации при получении ПКМ.

Видно, что температура плавления образцов № 1 и 2 составляет 122.1 и 117.5 °С соответственно. Снижение температуры плавления для образца с высоким содержанием минерального наполнителя можно объяснить лучшими условиями прогрева ПКМ. Дальнейший нагрев образцов приводит к ступенчатому разложению полимерного компонента ПКМ. Как следует из приведенных данных, характер термической деструкции полимерного компонента зависит от его содержания в ПКМ и взаимодействия с минеральным наполнителем. Образец № 2 получен при максимальной скорости деформирования, что, по данным ИК-спектроскопии, обеспечивает образование химических связей между связующим и наполнителем. Наличие этого взаимодействия обуславливает образование структурных единиц, обладающих повышенной термостойкостью (температура максимума пика разложения 489.6 °С). Их разложение происходит преимущественно при температурах выше 400 °С, что обеспечивает большую термическую стабильность ПКМ.

Температура начала выделения летучих продуктов из обоих образцов равна 120 °С,

что соответствует началу испарения воды, содержащейся в ПКМ.

Остаточная масса соответствует содержанию минерального компонента в ПКМ.

Данные по теплотворной способности исследованных композиций представлены в табл. 3. Видно, что введение МС позволяет уменьшить теплоту сгорания пропорционально содержанию наполнителя и тем самым снизить пожароопасность ПКМ и изделий из них. На теплотворную способность также влияют условия получения ПКМ и изделий из них, в частности, скорость деформации расплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что наполнение полиэтилена микросферами зол уноса позволяет получать композиционный полимерный материал, свойства и структура которого определяются содержанием наполнителя и условиями получения композиции.

Исследование ИК-спектров образцов композитов показало, что введение микросфер способствует кристаллизации полиэтилена, а деформирование ПКМ в процессе получения и переработки приводит к образованию химических связей между ними вследствие частичной механодеструкции полимерного компонента и наполнителя.

Введение микросфер в полиэтилен приводит к уменьшению температуры плавления ПКМ, увеличению температуры начала интенсивного термического разложения и тем самым обеспечивает снижение энергетических затрат на переработку и пожароопасность изделий.

Теплота сгорания исследованных композиций в 1.1–1.4 раз ниже по сравнению с таковой для полиэтилена. Это обусловлено не только введением минерального компонента, но и условиями получения композита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Теряева Т. Н., Костенко О. В., Исмагилов З. Р., Шикина Н. В., Рудина Н. А., Антипова В. А. // Вестн. КузГТУ. 2013. № 5. С. 86–90.
- 2 Данилин Л. Д., Дрожжин В. С., Куваев М. Д., Куликов С. А., Максимова Н. В., Малинов В. И., Пикулин И. В., Редюшев С. А., Ховрин А. Н. // Цемент и его применение. 2012. № 4. С. 100–105.
- 3 Микросферы алумосиликатные (зольные микросферы) [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL: <http://www.microspheres.ru> (дата обращения 18.06.2013)
- 4 Варламова Л. П., Извозчикова В. А., Рябов С. А., Аверченко А. С., Семчиков Ю. Д. // ЖПХ. 2008. Т. 81, № 3. С. 502–504.
- 5 Микросферы зольные ТЕРМОДОН [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.endoterm.com.ua/product/microshfera.php> (дата обращения 18.06.2013)
- 6 Пименов В. Г., Пикулин И. В., Дрожжин В. С., Сахаров А. М. // Химия тв. топлива. 2005. № 3. С. 83–92.
- 7 Герасин В. А., Антипов Е. М., Карбушев В. В., Куличихин В. Г., Карпачева Г. П., Тальрозе Р. В., Кудрявцев Я. В. // Усп. химии. 2013. Т. 82, № 4. С. 303–332.
- 8 Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980. 260 с.
- 9 Симонов-Емельянов И. Д., Кулезнев В. Н., Трофимичева Л. З. // Пласт. массы. 1989. № 1. С. 19–22.
- 10 Крыжановский В. К., Бурлов В. В. СПб.: Изд-во СПбГТИ (ТУ), 2001. 261 с.
- 11 Эрман В. Ю., Толстая С. И., Таубман А. Б. // Макромолекулы на границе раздела фаз / под ред. Ю. С. – Липатова, Т. М. Гриценко, А. А. Качан. Киев: Наук. думка, 1971. 82 с.
- 12 Олейник В. И., Картинос Д. М. // Композиц. полимер. материалы. 1983. Вып. 16. С. 25–31.
- 13 Пат. 2309964 РФ, МПК С 08 L 23/06, 2007.
- 14 Пат. 2320686 РФ, МПК С 08 L 23/06, 2008.
- 15 Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Пер. с англ. М.: Мир: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 438 с.
- 16 Лебедев М. С., Жерновский И. В., Фомина Е. В., Потапова И. Ю. // Сб. ст. по материалам XXIV междунар. заочн. науч.-практ. конф. “Технические науки – от теории к практике”. 7 августа 2013 г. Новосибирск: СибАК, 2013. С. 94–105.
- 17 Исмагилов З. Р., Шикина Н. В., Журавлева Н. В., Потокина Р. Р., Теряева Т. Н., Керженцев М. А. // ХТТ. 2014. № 4. С. 3–11.
- 18 Журавлева Н. В., Потокина Р. Р., Исмагилов З. Р., Шикина Н. В., Болдырев Г. В. // Химия уст. разв. 2014. Т. 22, № 3. С. 257–265.
- 19 Вершинин В. И. // Химия уст. разв. 2013. Т. 21, № 1. С. 9–20.