

УДК 678.046.39

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И МИКРОСФЕР ЗОЛ УНОСА

Т.Н. Теряева, д.т.н., доцент,

О.В. Костенко, к.т.н.,

З.Р. Исмагилов, д.х.н., профессор

Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачёва
г. Кемерово

Использование микросфер (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 используются при изготовлении различных плавсредств, дорожно-разметочных материалов, мебели, для изоляции теплотрасс и т. д. [1-3]. 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 [4-7]. 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 [6,7].

Наполнители, особенно гигроскопичные силикаты, сорбируют на своей поверхности влагу из воздуха либо могут присоединять воду. Несмотря на этот недостаток, силикатные наполнители нашли широкое применение в полимерной промышленности для создания полимерных композиций на основе полиолефинов [8,9].

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

Исследование химического строения и структуры образцов исходных материалов и ПКМ проводилось на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием "ИнфралюмФТ-801" с диапазоном измерения 550-5500 см⁻¹. Соотношение 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 IKA-calorimeter system модели С 2000 путем полного сжигания навески топлива в атмосфере кислорода в бомбе, находящейся в калориметре.

Получены ИК-спектры полимерной матрицы (рис. 1), наполнителя (рис. 2) и ПКМ на их основе (рис. 3,4).

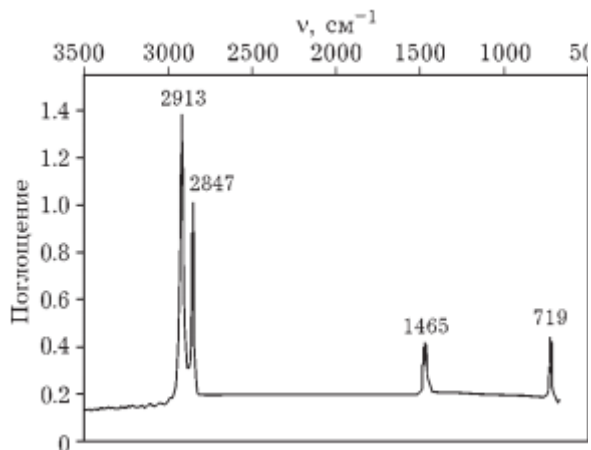


Рис. 1 – ИК-спектр ПЭ

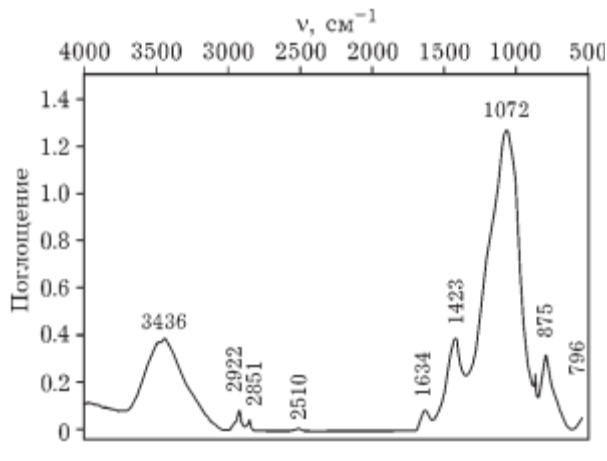


Рис. 2 – ИК-спектр МС

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).

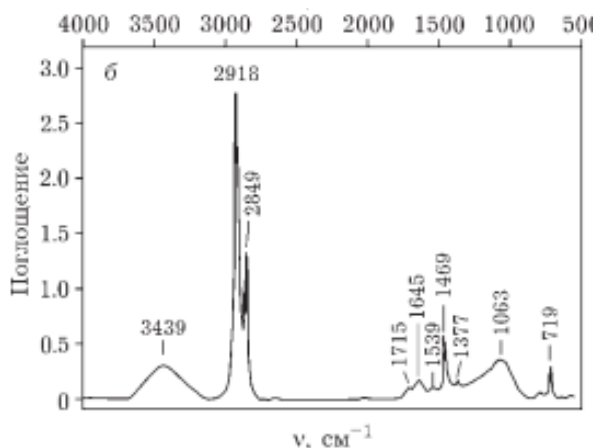


Рис. 3 – ИК-спектр композита ПЭ с содержанием МС 30%, полученного при деформации 3,14 с⁻¹

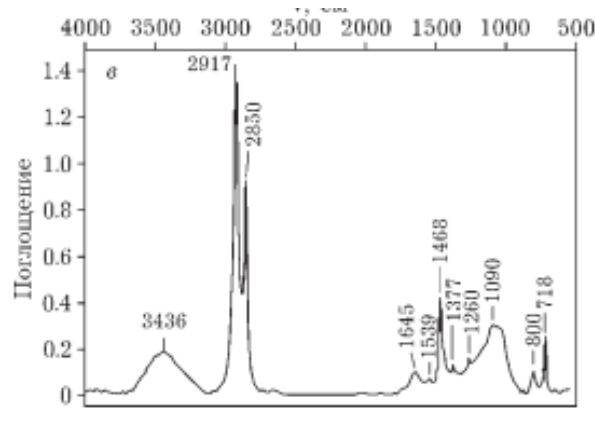


Рис. 4 - ИК-спектр композита ПЭ с содержанием МС 30%, полученного при деформации 10,5 с⁻¹

Из данных спектров ПКМ полиэтилена и МС 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, 4).

Полосы, соответствующие МС, также присутствуют в ИК-спектрах ПКМ (см. рис. 3,4). 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 спектрах ПЭ и МС: 1713-1715, 1539-1540, 1377, 797-800 см^{-1} . Они принадлежат кислородсодержащим продуктам, в состав которых входят группы C=O, C=C, Si-C, Si-O-C.

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. Увеличение скорости деформации приводит к снижению степени кристалличности ПКМ и увеличению содержания кислородсодержащих групп, в том числе Si-O-C.

Методом ДСК и ТГ исследовано поведение ПКМ с содержанием МС 10 мас. % (образец № 1) и 30 мас. % (образец № 2) при нагревании (рис. 5).

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.

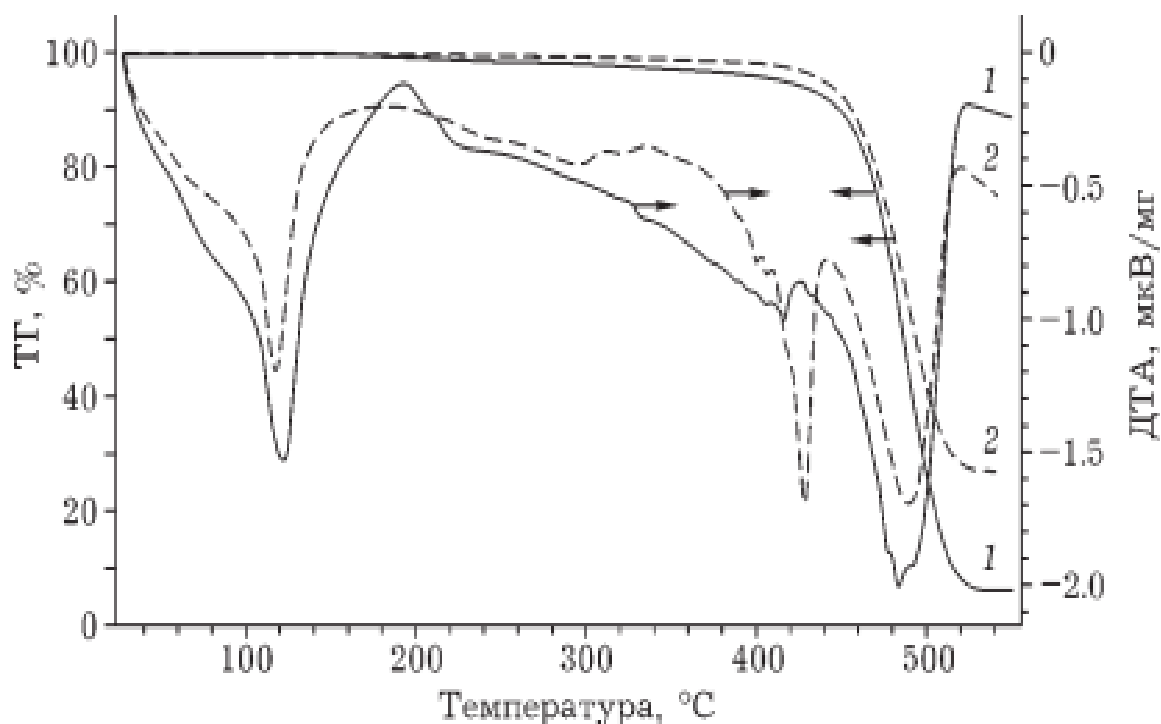


Рис. 5 – Кривые ДТА и ТГ для композитов на основе ПЭ с содержанием МС 10 (1) и 30 мас. % (2). Скорость деформации, с⁻¹: 1 – 3,14, 2 – 10,5

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.

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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Теряева Т. Н., Костенко О. В., Исмагилов З. Р., Шикина Н. В., Рудина Н. А., Антипова В. А. // Вестн. Куз- ГТУ. 2013. №5. С. 86-90.
- 2 Микросферы алюмосиликатные (зольные микросферы) [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http:// www.microspheres.ru](http://www.microspheres.ru) [Дата обращения 18.06.2013]
- 3 Микросферы зольные ТЕРМОДОН [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://www.endoterm.com.ua/ product/microshfera.php](http://www.endoterm.com.ua/product/microshfera.php) [Дата обращения 18.06.2013]
- 4 Пименов В. Г. // Химия тв. топлива. 2005. № 3. С. 83-92.
- 5 Герасимов В. А., Антипов Е. М., Карбушев В. В. // Усп. химии. 2013. Т. 82, № 4. С. 303-332.
- 6 Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980. 260 с.
- 7 Симонов-Емельянов И. Д., Кулезнев В. Н., Трофимичева Л. З. // Пласт. массы. 1989. № 1. С. 19-22.
- 8 Пат. 2309964 РФ, МПК С 08 L 23/06, 2007.
- 9 Пат. 2320686 РФ, МПК7 С 08 L 23/06, 2008.