

ЛИТЕРАТУРА

1. Кассен В.И., Мокроусов В.А. Введение в теорию флотации. -М.: Госгориздат, 1959. – С.145.
2. Ревяко М.М., Маркина А.Я., Бутько Т.А., Исаеня Л.А. Модификация поверхности наполнителя в стеклонаполненном полиэтилене // Химия и химическая технология. –Вып. 9. –Мн.: Вышэйшая школа, 1975.
3. Ермилов П.И. Диспергирование пигментов. –М.:Химия, 1971.
4. Накосини К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965.
5. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. –М.: Изд.иностранной литературы, 1963.

УДК 6.785.067

М. М. Ревяко, профессор;
В. Я. Полуянович, доцент;
В. В. Яценко, доцент;
Н. Д. Горщарик, научн.сотр.

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ И
ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИОЛЕФИНОВ**

The investigation of technological internal tensions, mechanical and technological properties of filling polyolephyne compositions were carried out.

Применение в промышленности композитов на основе термопластичного связующего ограничено из-за отсутствия систематизированных данных по исследованию свойств композитов, а также достаточно полного исследования технологических напряжений, возникающих в процессе переработки наполненного композита.

Данная работа посвящена разработке методов исследования физико-механических характеристик композиционных материалов, прогнозированию технологических напряжений, изучению влияния обработки древесного наполнителя поверхностно-активными веществами (ПАВ) на технологические напряжения, сопоставлению данных о технологических напряжениях с данными о модулях упругости реальных материалов.

Технологические напряжения представляют собой совокупность температурных, кристаллизационных и других видов напряжений, возникающих в технологическом процессе переработки материала или изготовления изделия из композита. Нами предложена методика измерения технологических остаточных напряжений на модельных системах полимер – древесный наполнитель.

Технологические напряжения измеряли тензометрическим методом (рис. 1).

В качестве чувствительных элементов использовали миниатюрные полупроводниковые тензорезисторы, встроенные внутрь частицы древесного наполнителя, которые имели цилиндрическую форму с отношением длины к диаметру, равным 20. В процессе изготовления модели частицу помещали в форму и фиксировали с помощью специальных приспособлений, а затем форму заполняли расплавом полимера.

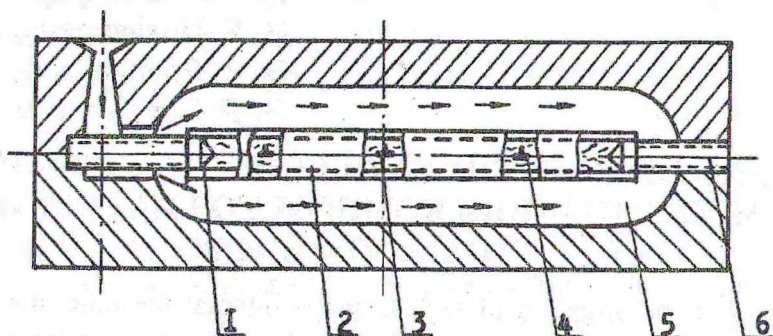


Рис. 1. Модельный образец: 1 – подводящие провода; 2 – модельная частица (датчик); 3 – полупроводниковые тензорезисторы; 4 – термисторы; 5 – слой полимера; 6 – приспособления для установки датчика

Особенности метода измерения напряжений встроенными датчиками заключаются в следующем.

Во-первых, для изготовления модельного образца применяют литье под давлением или прессование с использованием серийного технологического оборудования. Формы конструируют так, чтобы обеспечить защиту хрупких датчиков и подводящих проводов от гидравлического и теплового ударов полимера в момент заполнения формы.

Во-вторых, основываясь на положении о том, что и инородный датчик, помещенный внутрь другого материала, является по своей физической сущности частицей наполнителя или армирующего элемента [1], мы выбрали датчик таким, чтобы он по своей природе наиболее полно соответствовал исследуемым композиционным материалам. Для уменьшения влияния жестких тензодатчиков на механические свойства древесной частицы ее оснастили миниатюрными полупроводниковыми тензорезисторами и термисторами, которые вследствие высокого значения коэффициента тензочувствительности и малых размеров обеспечивают требуемую чувствительность измерений и несущественно влияют на жесткость модели.

В-третьих, из термопластичных полимеров датчик при помощи разогретого резца можно легко извлечь для повторного использования без повреждения измерительного устройства. Температурную тарировку модельных частиц с терморезисторами проводили в воздушном термостате [2]. По полученным данным строили зависимости изменения температуры и сопротивления тензорезисторов в ненагруженном состоянии. Согласно методике [3], модельную частицу тарировали непосредственно по напряжению в специально сконструированном для этой цели устройстве, где создавалось напряжение всестороннего сжатия, аналогичное напряженному состоянию частицы, погруженной в слой полимера постоянной толщины. Сравнивали температурные зависимости сопротивлений нагруженных и ненагруженных тензорезисторов с учетом температурной зависимости коэффициента тензочувствительности, определенной по известной методике [2].

Практический интерес представляют окончательные технологические напряжения при комнатной температуре, при этом нет необходимости в температурной тарировке и учете температурной зависимости коэффициента тензочувствительности.

Данные технологических остаточных напряжений в модельных системах и модуля упругости при изгибе древесных пластов на основе ПЭВД + 20 % (по массе) березовых опилок представлены в табл. 1.

Остаточные технологические напряжения устанавливали согласно основному принципу определения остаточных напряжений [4]: обнажение поверхности и удаление слоя полимера соответствуют приложению к обнаженной поверхности обратного знака. После удаления полимера из модельного образца сопротивление тензорезисторов изменяется, и при установившейся температуре это изменение соответствует значению остаточных технологических напряжений на

границе частица – полимер. Затем эту же частицу вновь помещали в форму и опыт повторяли.

Таблица 1
Технологические напряжения в модельных системах и модуль упругости при изгибе древесного пластика

Тип модельной системы на основе ПЭВД	Технологическое остаточное напряжение, МПа	ПАВ в системе ПЭВД + 20 % (по массе) березовых опилок	Модуль упругости при изгибе, МПа
Березовая древесина	0.54–0.68	Без ПАВ	116.8
Березовая древесина + хромолан	1.20–1.30	Хромолан	157.5
Березовая древесина + ПЭИ	0.50–0.60	ПЭИ	120.1

После набора необходимого объема данных поверхность частицы обрабатывали растворами ПАВ с целью изменения взаимодействия на границе частица – полимер. Затем эту же частицу вновь помещали в форму и опыт повторяли. После набора необходимого объема данных поверхность частицы обрабатывали растворами ПАВ с целью изменения взаимодействия на границе полимер – наполнитель [5–7]. В качестве ПАВ использовали полиэтиленмин (ПЭИ) с молекулярной массой 10 000 и хромолан.

Испытания полимерных композитов в области деформаций, близких к упругим, позволяют полнее проследить влияние связей на границе раздела полимер – наполнитель на работу композиционного материала под нагрузкой. Для исследования композиций (согласно ГОСТ 9550-81 Модуль упругости при изгибе) изготавливали образцы из полиэтилена высокого давления марки 10802–020, наполненного березовыми опилками 20% (по массе).

Из представленных в табл. 1 данных следует, что в древесных пластиках, в которых наполнитель обработан хромоланом, наблюдается увеличение как остаточных технологических напряжений на границе раздела полимер – наполнитель, так и модуля упругости при изгибе. Это связано с увеличением адгезионного взаимодействия между полимером и древесным наполнителем, обработанным хромоланом, приводящим к лучшей передаче усилий от полимера к наполнителю при деформации наполненной системы.

Нами исследовано влияние древесных наполнителей различной дисперсности на свойства конструкционных материалов на основе полиолефинов. С этой целью были исследованы материалы на основе полипропилена и полиэтилена. В полипропилен марки 21060 ГОСТ 26996-86 вводили древесную муку № 180 ГОСТ 16361-87 и древесное волокно для ДВП.

Древесная мука влажностью не более 8% представляет собой продукт сухого механического измельчения отходов лесопиления и деревообработки и изготавливается из древесных хвойных, лиственных пород и их смеси. Удельная поверхность ее равна $59.1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Основным сырьем для получения древесного волокна служили древесные отходы, а также низкокачественная древесина хвойных и лиственных пород. Характеристика волокнистой массы зависит от природы древесины, способа размола и типа размольных машин. Степень размола характеризуется по прибору Шоппер-Риглера. В качестве наполнителя использовали древесное волокно ГОСТ 4598-86 с тонкостью помола частиц 11-14 °ШР. Наружная поверхность частиц древесного волокна составляла от 0.15 до 0.23 $\text{м}^2/\text{г}$. Процентное содержание наполнителя в исследуемых композициях: древесной муки, % (по массе) – 5–50; древесного волокна по отношению к древесной муке, % (по массе) – 10–50.

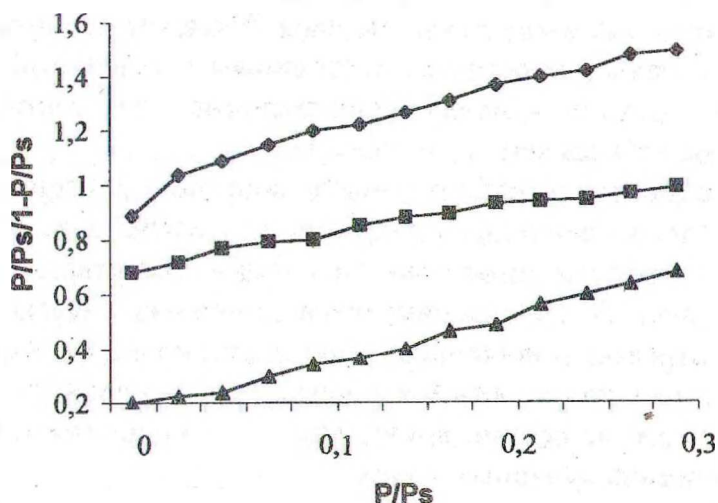


Рис. 2. Изотермы сорбции азота: 1 – древесное волокно; 2 – древесные опилки; 3 – древесная мука

Удельная поверхность наполнителей – важная характеристика, которая оказывает существенное влияние на комплекс технологических и прочностных характеристик композиционных материалов. Удельные поверхности древесной муки № 180 и древесного волокна находили по методу Брунауера – Эммета – Теллера (БЭТ) путем низкотемпературной сорбции паров азота [8].

Для определения удельной поверхности измельченных древесных наполнителей в качестве адсорбируемого вещества применяли пары азота при температуре его кипения. Выбор адсорбируемого вещества объясняется тем, что адсорбция паров азота при этой температуре является чисто физической, молекулы азота неполярны и сравнительно невелики.

Адсорбция измерялась на объемной установке [9]. Здесь азот, употребляемый для опыта, очищался от влаги и примесей углекислого газа и кислорода. Для этого он пропускаться через хлористый кальций, натронную известь, медные стружки, нагретые до 673 К, и через пятиокись фосфора.

Навески образца вакуумировали в течение 14 400 с при температуре 353 К до давления порядка 133×10^{-5} Па. С помощью датчика азота в системе задавалось давление от 6 650 до 33 250 Па. Ампулу с образцом при отключенном датчике от манометра погружали в сосуд Дьюара с жидким азотом. По истечении времени, необходимого для выравнивания температур, измеряли давление пара. Равновесие считается достигнутым, если давление остается постоянным в течение 600 с. При адсорбции паров азота на измельченных древесных наполнителях обнаружено быстрое установление равновесия.

Удельную поверхность адсорбента вычисляли по уравнению БЭТ. Применяемость этого уравнения адсорбции для изученных образцов подтверждается тем, что изотермы адсорбции представляют собой прямые линии (рис. 2). По наклону прямолинейных участков изотерм адсорбции и отрезку, полученному при экстраполяции этих прямых до $p/p_s = 0$, рассчитана емкость мономолекулярного слоя, т. е. количество адсорбируемого вещества, достаточное для покрытия поверхности плотным мономолекулярным слоем.

Расчет количества азота, адсорбированного на древесном адсорбенте, проводили по формуле

$$n_i = \frac{V(p_i - p_{ip})}{RT} + \frac{0,125/20(p_i - p_{ip}) \cdot 10^{-6}}{RT} - \frac{(p_{ip} - p_{(i-1)p})(V_1 - V_2)}{RT} - \frac{(p_{ip} - p_{(i-1)p})(V_2 - m/\rho)}{RT},$$

где n_i – количество молей адсорбированного азота; V – объем рабочей части системы, м³; V_2 – объем холодной части ампулы, м³; p_i – давление азота в рабочей части системы, Па; V_2 – объем ампулы с образцом, м³; p_{ip} – равновесное давление азота в рабочей части системы, Па; T – температура рабочей части системы, К; T_1 – температура жидкого азота, К; m – навеска адсорбента, кг; ρ – плотность адсорбента, кг/м³; R – газовая постоянная.

В приведенном уравнении учитывается количество азота, которое уходит, во-первых, из рабочей части системы при сорбции, во-вторых, из объема манометра при открывании ампулы, а также количество несорбированного азота в объемах ампулы, имеющих при температуре опыта и температуре жидкого азота. Характеристика удельных поверхностей изученных древесных наполнителей дана в табл.2.

Свойства наполненных термопластов в значительной степени зависят от удельной поверхности наполнителя, т. е. его дисперсности. В частности, они оказывают существенное влияние на плотность, которая определяется плотностью упаковки макромолекул в переходных слоях.

Плотность композиций на основе полимерных материалов определяется составляющими композиции. В нашем случае это плотность полипропилена и древесины. Однако древесина в процессе изготовления композиций и получения образцов деформируется в среде полимера, что приводит к увеличению ее плотности. Согласно литературным данным, плотность древесного вещества составляет 1350 кг/м³. Следует ожидать, что плотность исследуемых композиций несколько увеличивается, однако, учитывая жесткость макромолекулы полипропилена и то, что плотность упаковки в адсорбированном слое будет меньшей, это увеличение незначительно.

Экспериментальные данные исследования плотности композиций свидетельствуют, что при увеличении содержания древесной муки в композиции плотность последней возрастает. Так, при содержании муки 10, 20, 30, 40, 50% (по массе) увеличивается плотность композиций соответственно до 918.9; 953.2; 982.4; 1000.1; 1082.2 г/см³.

Древесное волокно существенного влияния на плотность композиций не оказывает, хотя несколько разрыхляет структуру и уменьшает плотность по сравнению с композициями без волокна.

Таблица 2

Емкости мономолекулярного слоя (a_m , ммоль/г) и удельная поверхность ($S_{уд}$, м²/г) для различных образцов древесных наполнителей

Вид образца	a_m , ммоль/г	$S_{уд}$, м ² /г
Древесное волокно для ДВП	0,43	42,6
Древесная мука (ГОСТ 16361–87)	0,61	59,1
Древесные опилки (ГОСТ 12431–72)	0,84	82,4

Усадка композиционного материала определяется усадкой составляющих. Композиция полипропилен – измельченная древесина при охлаждении из-за разности коэффициентов объемного расширения будет изменять свои размеры неодинаково. Твердые частицы древесины при температуре переработки композиции практически не изменяют свои размеры, а полимерная составляющая в значительной степени подвержена температурным изменениям. Следовательно, надо ожидать, что полимерная композиция, состоящая из указанных компонентов, будет иметь меньшую усадку, чем чистый полимер, но большую, чем отдельно взятые частицы древесины, что было подтверждено полученными экспериментальными данными.

По мере увеличения содержания древесины усадка уменьшается. Так, композиции, содержащие наполнитель в количестве 5, 10, 20, 30, 40, 50% (по массе) имеют усадку 1.36, 1.35, 1.38, 1.16, 0.82, 0.73%.

Водопоглощение наполненной системы определяется поверхностью контакта со средой, способностью среды диффундировать внутрь элементов системы и активностью взаимодействия среды с элементами системы. Если водопоглощения наполнителя и связующего находятся на одном уровне, то изменение поверхности их контакта с водой не может изменить водопоглощение композиции. В случае, когда наполнитель гидрофилен, увеличение поверхности соприкосновения со средой будет вызывать увеличение водопоглощения системы. Однако следует заметить, что водопоглощение даже при применении гидрофильных наполнителей не всегда может быть значительным. Это объясняется тем, что при изготовлении изделий с такими наполнителями

на поверхности их образуется пленка из полимера, которая и препятствует проникновению среды в композицию.

Увеличение содержания наполнителя в композициях ведет к снижению показателя текучести расплава (ПТР). Композиции, содержащие наполнитель в количестве 5, 10, 20, 30, 40, 50% (по массе) имеют значения ПТР – 4.074, 3.341, 2.284, 1.514, 0.790 г/10 мин.

Композиционные материалы на основе полимера должны иметь свойство формуемости. Детали могут формироваться за счет течения композиции, т. е. в результате пластической деформации. Наполненная система течет за счет деформации сдвига составляющих ее элементов, но так как деформации твердого наполнителя при переработке незначительны, то течение композиции должно осуществляться за счет полимерной составляющей. Увеличение содержания наполнителя в композиции уменьшает в ней долю полимера, что должно привести к снижению показателя текучести расплава. При введении в композицию волокнистого наполнителя ее текучесть еще в большей степени должна уменьшаться, так как волокно может проходить через несколько областей полимерной составляющей и таким образом ограничивать ее подвижность.

Введение дисперсных наполнителей в термопласты с высокой энергией разрушения, к которым относится и полипропилен, как правило, приводит к ее снижению. Дисперсные наполнители увеличивают образование микродефектов, и в результате происходит снижение прочностных показателей. Так как при наполнении уменьшается доля полимера, а следовательно, и доля составляющей с высокой энергией разрушения, это приводит к снижению прочностных показателей.

Прочность при изгибе исследуемых композиций несколько выше, чем для чистого полипропилена. Так, например, при введении наполнителя в количестве 5, 10, 20, 30, 40, 50% (по массе) значения прочности при изгибе – 53.4, 55.7, 56.0, 54.1, 50.4, 44.3 МПа соответственно. Это, на наш взгляд, можно связать с волокнистым строением древесины, упрочняющим систему, в которую она вводится. Однако с учетом одновременного создания дефектных областей в полимере суммарный эффект упрочнения незначительный. При введении измельченной древесины свыше определенного значения образуется контакт типа древесина – древесина, что ведет к снижению прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) композиции.

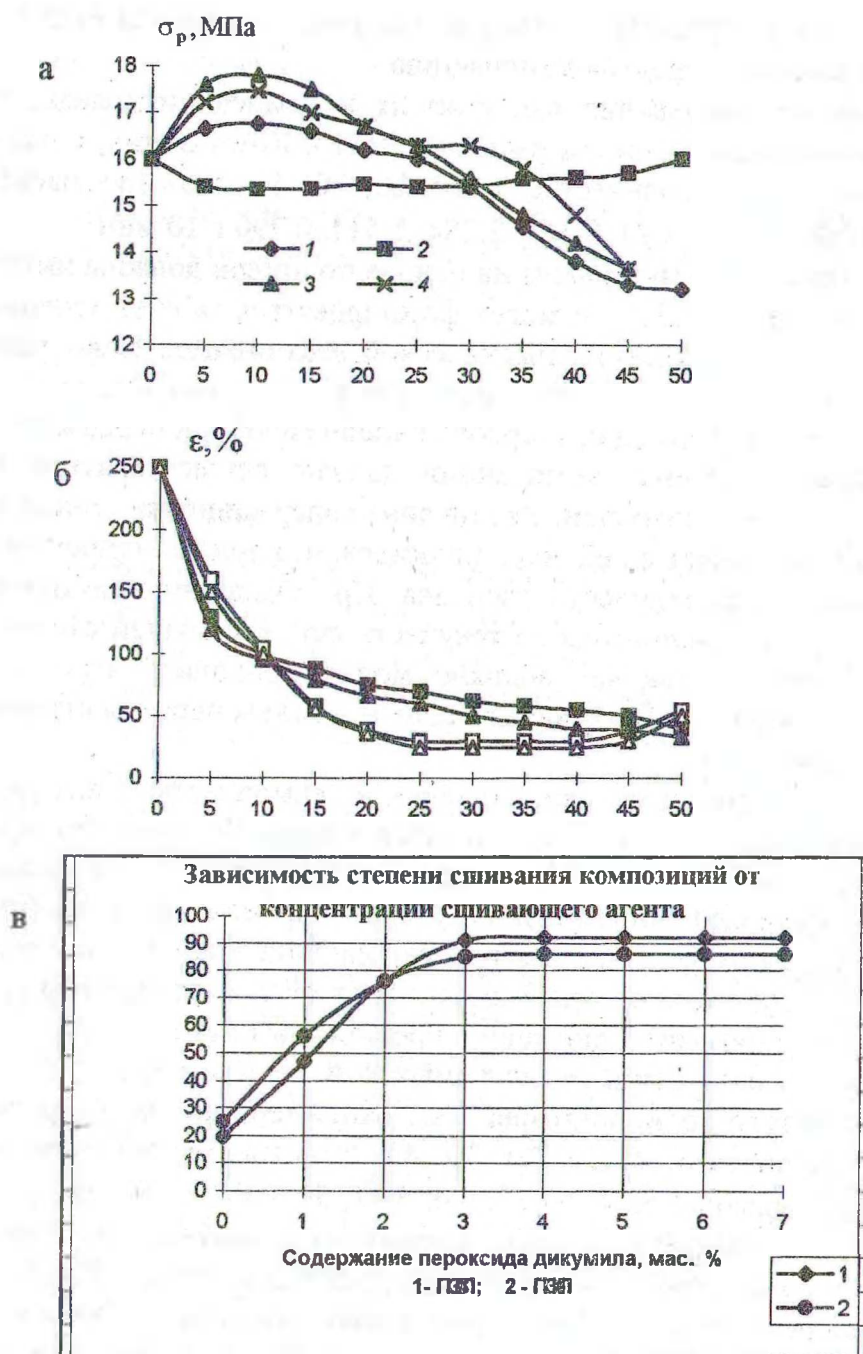


Рис. 3. Сопоставление расчетных значений с экспериментальными данными изменения прочности при разрыве (а), относительного удлинения (б) и твердости по Бринеллю (в) в зависимости от вида и количества наполнителя: 1, 2 – древесные опилки – эксперимент и расчет соответственно; 3, 4 – древесная мука, то же

При введении дисперсных частиц наполнителя в гомогенную полимерную систему термодинамическая устойчивость системы нарушается. Инородные частицы наполнителя взаимодействуют с матрицей полимера только физически, прочность этих связей обуславливается адсорбционной способностью компонентов системы. Число межмолекулярных связей уменьшается и увеличивается вероятность контакта наполнитель – наполнитель. Следовательно, такой показатель, как прочность при растяжении должен уменьшаться по мере увеличения содержания наполнителя в системе. Это подтверждается экспериментальными данными. Композиции, содержащие 5, 10, 20, 30, 40, 50% (по массе) наполнителя, имеют значения прочности при растяжении 34.54, 32.33, 28.06, 22.75, 18.24 МПа соответственно.

Математическая обработка на ЭВМ полученных характеристик свойств композиций полиэтилена, содержащих органические и минеральные волокнистые и дисперсные наполнители, позволила предложить приближенные зависимости прочностных и технологических свойств, которые описываются следующими уравнениями:

$$\sigma_p = 1,9 \times 10^2 - 9,5\varphi + 1,3 \times 10^{-2}\varphi^2;$$

$$\text{ПТР} = 1 - 1,9 \times 10^{-2}\varphi + 1,7 \times 10^{-4}\varphi^2;$$

$$\text{НВ} = 3 + 1 \times 10^{-1}\varphi - 1,5 \times 10^{-3}\varphi,$$

где φ – объемная доля наполнителя.

Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных кривых (рис. 3) дает возможность использовать полученные зависимости для некоторых расчетов при создании конструкционных полимерных материалов.

Таким образом, проведенные исследования позволяют в определенной степени прогнозировать свойства композитов и определять необходимые области применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов В.М. Остаточные напряжения в деталях из пластических масс // Пластические массы. – 1975: – № 4. – 20-30.
2. Булдык Е.П., Ревяко М.М., Струк В.А. Изучение влияния синтетического углерода на структуру и свойства полиолефинов // Материалы международной научно-технической конференции «Технические ВУЗы – Республике, Минск-97», часть 2. Минск, 1997. – С.130.

3. Ревяко М.М., Маркина А.Я. Модифицирование минеральных наполнителей полиэтилена поверхностно-активными веществами // Пластические массы. – 1972. – № 3. – С. 68-69.
4. Ревяко М.М., Кажкина Л.А. Модификация поверхности наполнителя в композиционном древесном пластике на основе полиэтилена // Механическая технология древесины. – Минск, 1976. – № 5. – С. 171-176.
5. Ревяко М.М., Маркина А.Я., Полуянович В.Я., Горщарик Н.Д., Буддык Е.П. Композиционные материалы на основе полиэтилена, наполненного асбестом // Материалы, технологии, инструмент. – 1998, –№ 4. –С.74 –79.
6. Ревяко М.М., Маркина А.Я., Горщарик Н.Д., Тутаева Н.Л. Композиционные материалы на основе полиэтилена и модифицированного глиносолевого порошка //Весці НАН РБ, сер хим. наук. –1999. –№ 3. –С.95.
7. Ревяко М.М., Бутько Т.А. Структурные характеристики древесных наполнителей // Лесной журнал. Изв. вузов. – 1980. – № 5. – С. 79-81.
8. Экспериментальные методы в адсорбции и межмолекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева и В.П.Древинга. – М.: Химия, 1973. – С.75.
9. Практические работы по адсорбции и газовой хроматографии / Под ред. В.В. Киселева. – М.: МГУ, 1968.