

И. А. Абдуллин, Э. Р. Галимов, А. М. Мухин,
В. Г. Шibaков

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Ключевые слова: поливинилхлорид, наполнители, композиционные материалы, механические свойства.

Приводятся результаты исследований упруго-прочностных свойств наполненных ПВХ композиций при статических и малоцикловых испытаниях. Установлены особенности изменения механических свойств композиционных материалов от содержания минеральных наполнителей.

Keywords: polyvinylchlorid, fillers, composites, mechanical properties.

The results of the study of elastic and strength properties of filled PVC compounds for static and low-cycle tests. The peculiarities of changes in the mechanical properties of composite materials of the mineral fillers.

Введение

Прогресс в области разработки композиционных материалов на основе поливинилхлорида (ПВХ) с повышенными механическими свойствами способствует расширению их применения в современной технике для изготовления конструкционных изделий. В настоящее время композиции на основе ПВХ примерно на 70% обеспечивают рынок пластиков конструкционного назначения [1]. Наиболее эффективным и доступным способом совершенствования механических свойств материалов на основе ПВХ является модификация путем введения в их состав различных целевых добавок, в том числе наполнителей. Поэтому при разработке ПВХ композиций важной задачей является изыскание доступных и дешевых наполнителей, среди которых наибольший интерес представляют отходы промышленных производств [2]. Целью данной работы является изучение влияния минеральных наполнителей на упруго-прочностные свойства жестких ПВХ композиций в условиях статических и малоцикловых испытаний.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран суспензионный поливинилхлорид марки ПВХ-С7059-7058М, стабилизированный смесью стеарата кальция и двухосновного силиката свинца (по 3 масс. ч. на 100 масс. ч. полимера). В качестве минеральных наполнителей использовали: мел марки ММС-2 и отходы производства литья по выплавляемым моделям (ОПЛВМ). Основными компонентами ОПЛВМ являются: огнеупорный электрокорунд, связующий материал – гидролизированный раствор этилсиликата и обсыпка в виде кварцевого песка. Содержание наполнителей в композициях меняли от 1 до 30 масс. ч. Мел использовался в состоянии поставки без дополнительного диспергирования, дисперсность частиц не превышала 2 мкм. ОПЛВМ подвергался предварительному механическому размолу, а окончательное диспергирование частиц осуществляли на планетарной мельнице «Активатор 2SL», продолжительность диспергирования меняли от двух до пяти часов. Гранулометрический состав частиц определяли на лазерном микроанализаторе «Analizette-22». Дисперсность частиц ОПЛВМ в зависимости от продолжительности размолу менялась соответственно от 20 до 5 мкм.

ПВХ композиции получали путём смешения полимера, стабилизаторов и наполнителей в определенных сочетаниях и соотношениях на лабораторном смесителе с последующей термопластикацией смесей на фрикционных вальцах при оптимальных температурно-временных режимах в зависимости от состава композиций.

Для определения упруго-прочностных свойств композиций проводили испытания образцов на универсальной многофункциональной испытательной машине «Shimadzu AGS-X». Статические испытания проводили на образцах в виде стандартных лопаточек, вырезанных из пленок, при скорости растяжения 50 мм/мин. В процессе испытания проводили автоматическую фиксацию предела прочности при растяжении и модуля упругости. Малоцикловые испытания проводили на образцах в виде лопаточек при различных напряжениях со скоростью перемещения захвата 50 мм/мин. Нагрузки при малоцикловых испытаниях выбирали с учетом результатов статических испытаний композиций. При первом малоцикловом испытании каждой из композиций назначали коэффициент 0,8 от предела прочности при растяжении, полученного при статических испытаниях. При последующих малоцикловых испытаниях каждой из композиций выбирали коэффициент больше или меньше 0,8 в зависимости от величины долговечности, полученной при испытании первого образца.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости изменения предела прочности при растяжении и модуля упругости исследованных композиций от содержания минеральных наполнителей. Видно, что для композиций, наполненных инертным по отношению к ПВХ мелом, во всем интервале его содержания наблюдается монотонное снижение предела прочности и модуля упругости (кривая 1). Для композиций, наполненных ОПЛВМ (кривые 2 и 3), по мере увеличения концентрации наблюдается экстремальный характер изменения упруго-прочностных свойств. В области сравнительно малых содержаний наполнителя (до 10-15 мас. ч.) наблюдается снижение прочности и модуля упругости, а по мере дальнейшего увеличения концентрации добавки наблюдается противоположная картина: прочность и модуль увеличиваются. Кроме того, для композиций, наполненных ОПЛВМ с увеличением времени размолу, то есть с уменьшением размера частиц с 20 до 5 мкм, характер изменения

упруго-прочностных свойств не меняется, а изменяются только абсолютные значения показателей. С повышением степени дисперсности частиц (кривые 3) наблюдается увеличение прочности и модуля упругости композиций во всем интервале содержания ОПЛВМ. Причем, при содержании выше 20 масс. ч. композиции, наполненные ОПЛВМ по упруго-прочностным свойствам заметно превосходят композиции, наполненные инертным мелом.

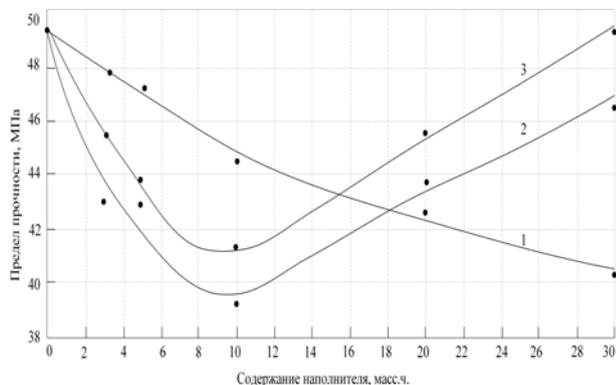


Рис. 1 – Зависимость предела прочности композиций от содержания мела (кривая 1) и ОПЛВМ (кривые 2 и 3). Время размола ОПЛВМ соответственно 2 и 5 час

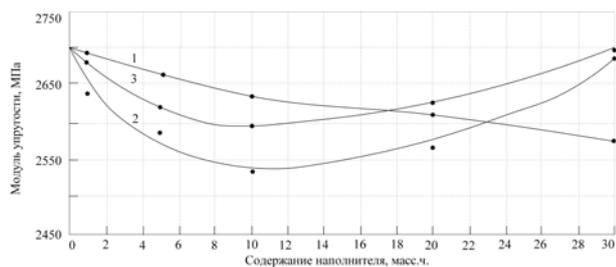


Рис.2 – Зависимость модуля упругости композиций от содержания мела (кривая 1) и ОПЛВМ (кривые 2 и 3). Время размола ОПЛВМ соответственно 2 и 5 час

Согласно современным представлениям о структурно-морфологической модели строения ПВХ, надмолекулярная структура полимера состоит из глобулярных образований и их фрагментов, связанных между собой проходными цепями. Одним из определяющих факторов, оказывающих существенное влияние на свойства, в том числе упруго-прочностные, наполненных систем является наличие межфазных слоев, образующихся при адсорбции макромолекул полимера на поверхности наполнителей. При этом свойства наполненных композиций заметно изменяются по сравнению со свойствами исходного полимера, вследствие возникновения межмолекулярного взаимодействия и структурных преобразований на границе раздела: полимер – наполнитель [2].

Характер изменения упруго-прочностных свойств исследованных композиций можно интерпретировать с использованием концепции об определяющей роли, сохраняющейся в расплаве структурно-неоднородной микрогетерогенной глобулярной структуры ПВХ и эффектов, возникающих на границе раздела компонентов. В процессе растяжения об-

разцов в структуре ПВХ происходит взаимное скольжение глобулярных структурных образований, связанных между собой проходными цепями. Причем скольжение сопровождается разрывом связей в основном по глобулярным границам и увеличением их подвижности, что способствует закономерному снижению упруго-прочностных свойств. Снижение упруго-прочностных свойств композиций, наполненных инертным по отношению к ПВХ мелом, является, очевидно, следствием уменьшения расстояний между частицами наполнителя, перекрывания участков прижатых друг к другу межфазной поверхности, взаимное проскальзывание которых в направлении внешнего силового воздействия по тонким прослойкам матрицы затруднено.

Упрочнение композиций при больших содержаниях ОПЛВМ можно объяснить также, используя вышеизложенные представления о структуре ПВХ с учетом адсорбционного взаимодействия между составляющими композицию компонентами, то есть с учетом условия связанности фаз. Введение сравнительно большого количества наполнителя в виде ОПЛВМ приводит к повышению адсорбционного взаимодействия за счет увеличения площади контактирующих поверхностей дисперсионной среды и дисперсной фазы. При этом частицы наполнителя (дисперсной фазы) образуют дополнительные узлы сцепления, приводящие к повышению упруго-прочностных свойств композиций, что согласуется с современной теорией упрочнения дисперсно-наполненных полимерных композитов [2-4].

Практика эксплуатации изделий из композиционных материалов обуславливает необходимость изучения процессов разрушения в условиях не только статических, но и циклических нагрузок. Известно, что специфика усталостного разрушения дисперсно-наполненных полимерных композиций связана, в основном, с проявлением релаксационных процессов, саморазогрева и взаимодействия микродеструкций. Развитие указанных процессов определяется преимущественно состоянием структуры композита, одним из основных показателей которого является степень наполнения, одновременно служащая и критерием оценки экономической эффективности материала [5].

На рис. 3 приведены результаты малоцикловых испытаний наполненных ПВХ композиций. Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что с увеличением содержания ОПЛВМ, как и при статических испытаниях, наблюдается экстремальный характер изменения сопротивления усталости. При сравнительно малых степенях наполнения (до 10 масс. ч.) усталостная прочность снижается по сравнению с ненаполненным полимером, а для композиций наполненных 20 и 30 масс. ч. наполнителя наблюдается повышение этой характеристики.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать заключение, что при одинаковой долговечности композиции со сравнительно малым содержанием наполнителя (10 масс. ч.) рекомендуется использовать для изготовления изделий, работающих при средних нагрузках; а композиции с максимальным содержанием наполнителя

(20-30 мас. ч.) для изделий, работающих при повышенных нагрузках.

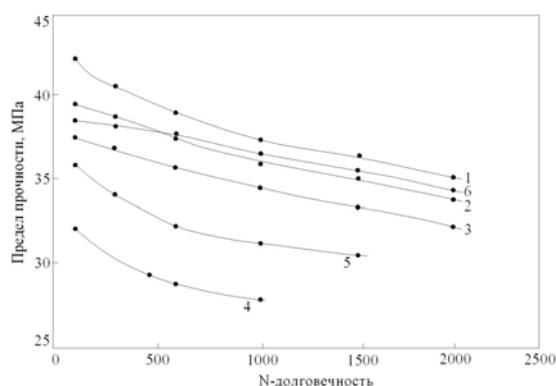


Рис. 3 – Изменение сопротивления усталости ПВХ композиций от содержания ОПЛВМ. Кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6 соответствует композициям с содержанием 0, 3, 5, 10, 20, 30 мас. ч. наполнителя

Таким образом, результаты статических и циклических испытаний позволили установить особенности изменения упруго-прочностных свойств

наполненных ПВХ композиций. Выявленные особенности изменения упруго-прочностных свойств интерпретированы с использованием современных представлений о структурно-морфологической модели строения ПВХ и эффектов, возникающих на границе раздела: полимер-наполнитель.

Литература

1. Б.П. Штаркман, Основы разработки термопластичных полимерных материалов. Нижегородский гуманитарный центр, Н. Новгород, 2004. - 328 с.
2. Э.Р. Галимов, Композиционные материалы на основе поливинилхлорида и промышленных отходов. КГТУ им. А.Н. Туполева, Казань, 1995. - 184 с.
3. Н.М. Бокшицкий, Длительная прочность полимеров. Химия, Москва, 1978. - 248 с.
4. А.Н. Бобрышев, В.И. Калашников, Д.В. Квасов, Д.Е. Жарин, Л.Н. Голикова, Эффект усиления свойств в дисперсно-наполненных композитах. Известия вузов. Строительство, 2, 48-53, (1996).
5. Бобрышев А.Н., Шибakov В.Г., Воронов П.В., Соколова Ю.А., Жарин Д.Е., Новые модели кинетических процессов структурообразования и деструкций композитных материалов. Палеотип, Москва, 2011. - 164 с.

© **И. А. Абдуллин** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. химии и технологии гетерогенных систем КНИТУ, ilnur@kstu.ru; **Э. Р. Галимов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. материаловедения, сварки и структурообразующих технологий КНИТУ им. А.Н. Туполева - КАИ, material@material.kstu-kai.ru; **А. М. Мухин** – асп. Камской госуд. инженерно-экономической академии, am@unicon-sk.ru; **В. Г. Шибakov** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. машин и технологии обработки металлов давлением, ректор Камской госуд. инженерно-экономической академии, shibakov@ineka.ru.