

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИНОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Т.А. Контарева, студент, В.Д. Юловская, доцент, *Е.С. Оболонкова, старший научный сотрудник, *И.Н. Насруллаев, научный сотрудник, *О.А. Серенко, ведущий научный сотрудник

Московская государственная академия тонкой химической технологии им.М.В. Ломоносова
*Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва
e-mail: kan.him.nauk@mail.ru

Исследованы механические свойства высоконаполненных композитов на основе ПЭ средней плотности и частиц резины (10-800 мкм) в интервале температур 20-80°C. Установлено, что при растяжении прочность резинопластов, содержащих от 36 до 66 об.% эластомерного наполнителя, практически не изменяется с ростом степени наполнения, но уменьшается при повышении температуры. Влияние концентрации частиц резины на деформацию при разрыве материалов определяется температурой испытаний.

Mechanical properties of composites based on polyethylene and rubber powder (10–800 μm) at high temperature (20–80°C) was investigated. The tensile strength of the composites within the rubber powder content from 36 to 66 vol. % practically does not change as filling rate increases, but decreases as temperature rises. The influence of rubber powder concentration on deformation at rupture is determined by investigation temperature.

Ключевые слова: композит, резинопласты, полиэтилен, частицы резины на основе СКЭПТ, механические свойства.

Key words: composite, blend based on polyethylene rubber and powder, polyethylene, EPDM rubber powder, mechanical properties.

Введение

Вышедшие из эксплуатации изношенные резинотехнические изделия являются источником длительного загрязнения окружающей среды, поскольку они не подвергаются биологическому разложению. Одним из рациональных способов их утилизации является измельчение [1, 2]. Полученный порошок резины используют в составе различных материалов, в частности, его применяют как наполнитель для термопластов. Композиты на основе термопластичных полимеров и частиц резины получили название резинопластов. Последние нашли широкое применение в качестве гидроизоляционных, кровельных материалов, из них получают мягкий шифер, черепицу [3]. Эксплуатация перечисленных изделий зачастую осуществляется при повышенных температурах. Цель работы – исследование влияния температуры на деформационно-прочностные свойства высоконаполненных композитов на основе полиэтилена и частиц резины.

Экспериментальная часть

Для приготовления композиционных материалов использовали ПЭ средней плотности марки Лукотен F 3802 В. В качестве наполнителя применяли полидисперсную резиновую крошку, полученную при упруго-деформационном измельчении автомобильных уплотнителей, изготовленных на основе этиленпропилендиенового каучука СКЭПТ. Размер частиц резины составлял от 10 до 800 мкм.

Смешение ПЭ с наполнителем проводили в одношнековом лабораторном экструдере, имеющем две зоны обогрева и смесительную камеру.

Отношение длины шнека к его диаметру равно 12. Камера смешения состояла из коаксиальных рифленых цилиндров длиной 120 мм с зазором между ними 1 мм, внутренний цилиндр являлся продолжением ротора. Температура в зонах смешения составляла 170 и 180°C. Концентрацию наполнителя V_f изменяли от 36 до 66 об. %, что соответствует 40 – 70 мас. %.

Из полученных смесей при температуре 170°C прессовали пластины толщиной 2 мм. После выдержки материала под давлением в течение 10 мин температуру постепенно снижали до 20°C. Из полученных пластин вырубали двусторонние лопатки с размерами рабочей части 5x35 мм.

Механические испытания композитов проводили на динамометрической установке 203Р-005, снабженной термокамерой. Температуру испытаний изменяли от 20 до 80°C. Точность измерения температуры $\pm 1^\circ\text{C}$. Перед растяжением образец предварительно выдерживали при заданной температуре ~ 5 мин. Скорость растяжения 20 мм/мин. В работе использовали величины напряжений, рассчитанные на исходное сечение образца.

Микроскопические исследования проводили с помощью растрового электронного микроскопа «Hitachi S-520».

Результаты и обсуждение

Исходный матричный полимер деформируется с образованием шейки. На рис. 1 приведены зависимости механических характеристик ПЭ от температуры. С ее повышением прочностные свойства (верхний и нижний

пределы текучести, прочность при растяжении) полимера уменьшаются; деформация при этом возрастает, а степень вытяжки в шейке, наоборот, снижается.

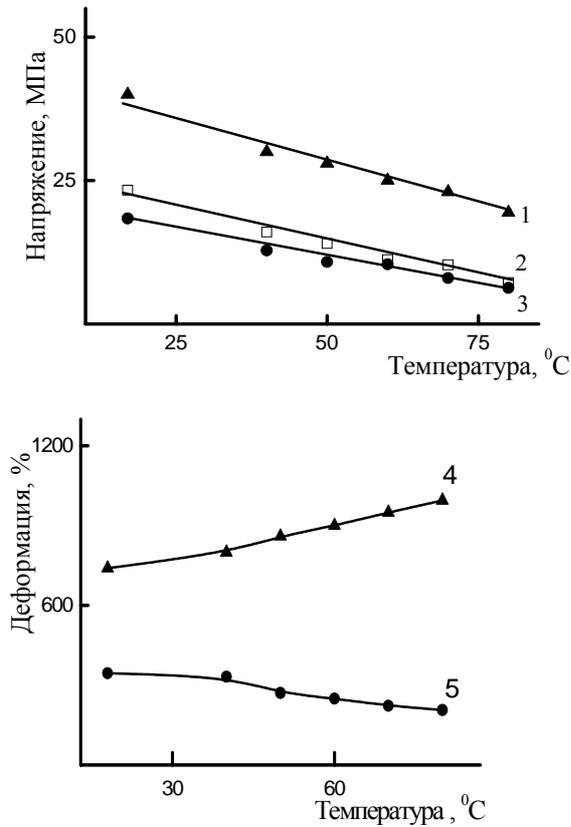


Рис. 1. Зависимости прочности (1), верхнего предела текучести (2), напряжения вытяжки шейки (3), относительного удлинения при разрыве (4) и деформации в шейке (5) исходного ПЭ от температуры.

Резинопласты на основе ПЭ в исследуемом диапазоне содержания частиц резины деформируются однородно, и напряжение в них монотонно возрастает при увеличении степени вытяжки. Типичный вид кривых растяжения этих композитов приведен на рис. 2.

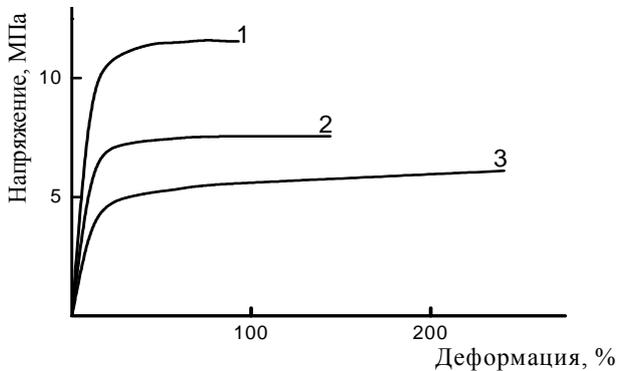


Рис. 2. Кривые растяжения композита на основе ПЭ, содержащего 36 об.% СКЭПТ, при температурах 20 (1), 60 (2) и 80°C (3).

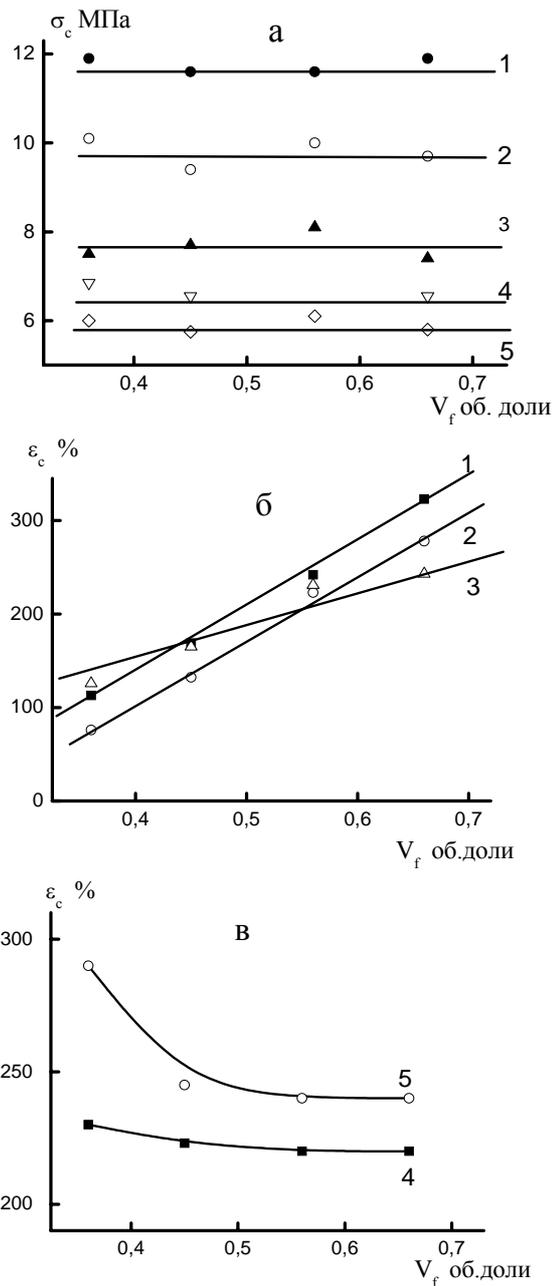


Рис. 3. Концентрационные зависимости прочности σ_c (а) и относительного удлинения при разрыве ϵ_c (б, в) резинопластов при 20 (1), 40 (2), 60 (3), 70 (4) и 80°C (5).

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости прочности σ_c (а) и относительного удлинения при разрыве ϵ_c (б, в) материалов при разных температурах. С увеличением содержания наполнителя прочность композитов остается практически постоянной, вне зависимости от температуры испытаний. Значения σ_c при одинаковом содержании частиц резины уменьшаются по мере повышения температуры, что можно связать со снижением прочности матричного полимера.

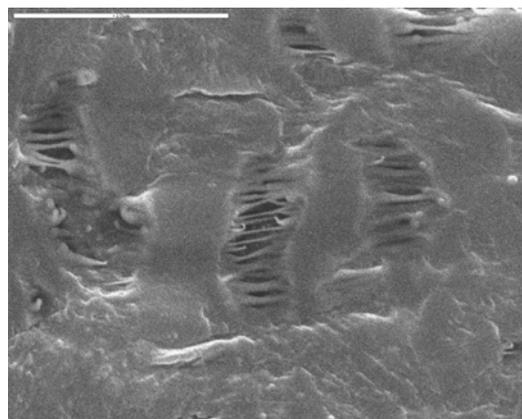
Вид зависимостей ϵ_c от V_f определяется температурой испытаний. В интервале от 20 до 60°C относительное удлинение при разрыве материалов линейно возрастает при увеличении

содержания порошка резины (рис. 3б, кривые 1-3). При 20 и 40°C скорость прироста деформации практически одинакова, а при 60°C значения ϵ_c увеличиваются медленнее. Деформируемость композитов мало изменяется с ростом степени наполнения при 70°C (рис. 3 в, кривая 4) и монотонно уменьшается при 80°C (рис. 3 в, кривая 5).

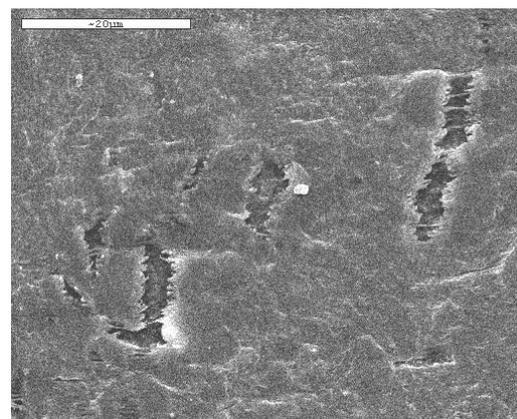
Растяжение высоконаполненных резинопластов на основе ПЭ сопровождается образованием полос сдвига, которые при дальнейшем увеличении степени вытяжки трансформируются во множественные микрообласти пластического течения матричного полимера [4]. При растяжении резинопластов вместе с матричным полимером деформируется и наполнитель, при этом частицы резины могут разрушаться или отслаиваться от матрицы, образуя дефекты различной формы, которые оказывают отрицательное влияние на деформационные характеристики материалов и способствуют их быстрому разрушению [5, 6]. Для систем, наполненных частицами измельченных резин на основе СКЭПТ, при 20°C более характерен разрыв частиц [5], а при повышенных температурах – их отслоение [6].

Согласно микроскопическому анализу разрушенных при 20°C образцов, их вытяжка сопровождается разрывом матричного полимера в локальных микрошейках с последующим формированием поперечных дефектов (рис. 4). Ширина и протяженность областей пластического течения матрицы составляет 3-5 мкм и 10-15 мкм соответственно; длина поперечных дефектов 20-30 мкм. Перечисленные параметры существенно меньше размера частиц наполнителя. В такой ситуации эластомерные частицы могут или воспрепятствовать росту дефекта, если он образовался из-за разрушения матричной прослойки между частицами, или, наоборот, способствовать его продвижению, если пора сформировалась при разрушении или отслоении частицы [5, 7]. Следовательно, деформация при разрыве высоконаполненных композитов будет зависеть как от предельной деформации матрицы в микрошейках ϵ_{md} , так и от относительного удлинения при разрыве эластичного наполнителя ϵ_f .

Разный вид полученных зависимостей ϵ_c от V_f свидетельствует о том, что при повышении температуры изменяется соотношение между параметрами, определяющими деформацию резинопластов (ϵ_{md} , ϵ_f). Вероятно, от 20 до 60°C $\epsilon_{md} < \epsilon_f$, т.е. полимер в микрочастицах разрушается раньше наполнителя. Растянутые, но не разрушенные частицы резины способны «стабилизировать» образующиеся дефекты и препятствовать их развитию. Как следствие, увеличение содержания более деформируемого «элемента» системы приведет к росту деформации при разрыве материала. При 70°C, возможно,



а



б

Рис. 4. Микрочастицы пластического течения в резинопластах состава ПЭ - 66 об.% СКЭПТ (а) и поперечные дефекты в этом материале (б). Указанный на снимках масштаб соответствует 10 (а) и 20 (б) мкм. Направление растяжения образца горизонтальное.

$\epsilon_{md} \approx \epsilon_f$, т.е. при разрушении матричного полимера в микрочастицах разрушается и наполнитель. В этом случае деформационные свойства резинопластов будут мало зависеть от содержания наполнителя, что и наблюдается экспериментально. При 80°C ситуация должна опять измениться, и $\epsilon_{md} > \epsilon_f$. Как было сказано выше, разрыв частиц способствует разрушению матричного полимера [5], в частности, и его разрушению в микрочастицах пластического течения. Рост содержания менее деформируемых, чем матричный полимер, частиц будет приводить к уменьшению относительного удлинения при разрыве композита [7].

Для подтверждения выдвинутого предположения необходимы дальнейшие исследования. Однако оно основано на полученных экспериментальных результатах, а именно, на изменении деформационных свойств матрицы при повышении температуры и ухудшении адгезионной прочности между матрицей и частицами измельченных резин на основе СКЭПТ. При повышенных температурах частицы измельченных резин на основе СКЭПТ преимущественно

отслаиваются от ПЭ [6]. Значения ε_f , которые в этом случае соответствуют деформации отслоения, а не разрыву частицы, уменьшаются.

Обобщая изложенные результаты, можно заключить, что прочность резинопластов в интервале содержания эластомерного наполнителя от 36 до 66 об.% практически не изменяется с ростом степени наполнения, но уменьшается при повышении температуры. Характер изме-

нения относительного удлинения при разрыве композитов при увеличении концентрации наполнителя определяется температурой испытания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер проекта 08-03-00633-а

ЛИТЕРАТУРА:

1. Макаров В.М., Дроздовский В.Ф. Использование амортизованных шин и отходов производства резиновых изделий. – Л.: Химия, 1986. 249 с.
2. Соловьев Е.М., Соловьева О.Ю. Основные направления использования измельченного вулканизата // Каучук и резина. 1994. № 4. С. 36–46.
3. Крючков А.Н., Кнунянц М.И., Бурбелло А.А., Гончарук Г.П. Материал для защитных покрытий строительных сооружений и конструкций и способ его получения: пат. 2129133 Рос. Федерация. – № 96108551/63; заявл. 25.04.96; опубл. 20.04.99, Бюл. № 11.
4. Серенко О.А., Гончарук Г.П., Оболонкова Е.С., Баженов С.Л. Хрупко-пластичный переход в композитах полимер – частицы резины // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2006. Т. 48. № 3. С. 481–494.
5. Серенко О.А., Караева А.А., Гончарук Г.П., Задеренко Т.В., Баженов С.Л. Особенности разрушения композитов на основе полиэтилена и эластичных частиц // Журн. технической физики. 2009. Т. 79. № 6. С. 92–97.
6. Серенко О.А., Гончарук Г.П., Насруллаев И.Н., Магомедов Г.М., Оболонкова Е.С., Баженов С.Л. Влияние температуры на механизм разрушения композита полиэтилен – резина // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1900–1908.
7. Мэнсон Дж., Сперлинг Л.М. Полимерные смеси и композиты: пер. с англ. – М.: Химия. 1979. 440 с.