

І.В. Луцюк, В.Є. Левицький*

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів,
*кафедра хімічної технології переробки пластмас

ВПЛИВ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКУ МАГНІЮ ГІДРОСИЛІКАТУ НА ДЕФОРМАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІПРОПІЛЕНУ

© Луцюк І., Левицький В., 2013

Досліджено деформаційні властивості поліпропілену, модифікованого високодисперсним магнію гідросилікатом. Встановлено, що доля пружної деформації зменшується за збільшення вмісту силікатного наповнювача, а доля високоеластичної і пластичної – зростає, що свідчить про утворення фізичноструктурованого полімеркомпозиційного матеріалу.

Ключові слова: магнію гідросилікат, модифікування, поліпропілен.

The deformation properties of polypropylene modified by highly dispersed magnesium hydrosilicate are researched. It was established that the part of elastic deformation decreases with increasing of silicate filler content and the part of highly elastic and plastic deformation – increases. This fact indicates the formation of physically structured polymer composition material.

Key words: magnesium hydrosilicate, modification, polypropylene.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Поліпропіленові матеріали і композити на їхній основі використовуються для виготовлення виробів конструкційного, електротехнічного і загальнотехнічного призначення [1, 2]. До таких полімерних композиційних матеріалів ставлять підвищені вимоги щодо їхніх фізико-механічних та теплофізичних властивостей, що дасть змогу використовувати їх у разі статичних і динамічних механічних і теплових навантажень. Тому для того, щоб підвищити експлуатаційні властивості поліпропілену, широко використовують метод наповнення його матеріалами різної природи, зокрема, тальком, каоліном, скловолокном, кварцом, слюдою тощо. Поряд з тим, такі матеріали мають низку істотних недоліків, а саме, недостатні фізико-механічні властивості, значну масу виробів і абразивне пошкодження обладнання. Тому пошук нових ефективних наповнювачів, які характеризуватимуться високими змочуваністю та адгезією є перспективним напрямом у створенні композиційних матеріалів на основі поліпропілену з підвищеними технологічними та експлуатаційними властивостями.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомо [3], що хімічна природа наповнювача та полімерної матриці, її структура, геометрична форма наповнювача, його розмір та вміст, а також технологія наповнення і формування виробів, переважно визначають властивості полімерних композиційних матеріалів. Підвищення механічних і теплофізичних властивостей полімерних композиційних матеріалів досягається лише в тому разі, коли зберігаються взаємодії компонентів композиту в процесі його експлуатації. Під час взаємодії полімерної матриці та наповнювача змінюється конформаційна рухливість полімерного ланцюга та виникають стеричні перешкоди, що також впливають на характер взаємодії компонентів і залежать від їх природи. Своєю чергою, зміна гнучкості полімерного ланцюга призводить до зміни умов кристалізації полімерів та зміни густини пакування макромолекул на поверхні наповнювача [4]. У зв'язку з цим, під час розроблення нових полімерних композиційних матеріалів особливу увагу приділяють хімічній природі наповнювача.

Аналіз останніх публікацій показав, що серед значної кількості наповнювачів органічного і неорганічного походження доцільно використовувати мінеральні, зокрема, високодисперсні силікатної природи [5]. Одним з перспективних є порошок магнію гідросилікату.

Метою роботи є вивчення впливу рентгеноаморфного високодисперсного порошку магнію гідросилікату на пружні, високоеластичні та пластичні властивості матеріалів на основі поліпропілену.

Результати досліджень. Високодисперсний магнію гідросилікат одержували методом осадження з використанням натрійового рідкого скла та магнію хлорид гексагідрату $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ [6, 7]. Одержаний порошок рентгеноаморфний з питомою поверхнею 300–330 м²/г.

Для проведення досліджень термопластичних композитів попередньо змішували гранульований поліпропілен (ПП) з порошком магнію гідросилікату у необхідному співвідношенні в змішувачі барабанного типу впродовж 15–20 хв. Після цього механічну суміш сушили 2,0–3,0 год у повітряній вакуум-сушарці за температури 80–90 °С (залишковий тиск – 2,5 кПа). Термопластичні поліпропіленсилікатні композити готували в лабораторному екструдері Cellier з подальшим витисканням, охолодженням матеріалу у вигляді прутка та подрібненням. Температура зон екструдера для полімеркомпозиційного матеріалу становила 483–488, 498–503, 513–518 К, час пластикації 30–35 с. Одержаний екструдат подрібнювали на дробарці зубчатого типу.

Перед формуванням виробів одержаний гранулят висушували. Виготовлення стандартних зразків з гранульованого матеріалу для проведення випробувань здійснювали методом лиття під тиском на литтєвій машині марки KUASY 25-32/2. Температура зон матеріального циліндра литтєвої машини 483–488, 498–503, 513–518 К, час пластикації 30–35 с.

Пружні, високоеластичні та пластичні властивості поліпропілену, модифікованого магнію гідросилікатом, досліджено на модифікованому консистометрі Хеплера і визначено на основі модуль-деформаційного принципу розрахунку згідно з методикою [8].

Механічну поведінку реальних матеріалів, зокрема полімерних композитів, важко описати однією простою моделлю, оскільки багато матеріалів залежно від умов проведення випробувань (навантаження, часу дії навантаження, температури) можуть перебувати як в пластичному, так і у в'язкопластичному стані. У зв'язку з цим, пружність, пластичність, еластичність, очевидно, потрібно вважати не властивостями, а станами матеріалу, різне співвідношення між якими визначає механічну поведінку матеріалу [9]. Потрібно зазначити, що залежно від температури, умов навантаження, дії навколишнього середовища, стану поверхні та інших чинників полімерний композиційний матеріал може перебувати в різних механічних станах (за високих температур він може бути пластичним або високоеластичним, за низьких – крихким тощо). Прийнятий вибір основних механічних станів достатньо умовний, оскільки реальні композиційні матеріали переважно знаходяться в проміжних механічних станах, наприклад пружно-пластичному чи пластично-в'язкому.

У зв'язку з цим, дослідження деформаційних властивостей модифікованого ПП є необхідними для розуміння поведінки матеріалу під навантаженням різного типу (статичні чи динамічні, короточасні чи тривалі тощо) і для обґрунтованого вибору галузей його використання. Результати досліджень деформаційних властивостей композиту на основі ПП і магнію гідросилікату наведено в таблиці. Як бачимо, доля пружної деформації, яка визначається неістотним зміщенням атомів, зміною міжатомних і міжмолекулярних відстаней і незначною зміною валентних кутів, в умовах проведення експерименту для досліджуваних матеріалів зменшується при зростанні вмісту модифікатора від 0,5 до 2,5 мас. %, що, очевидно, можна пояснити загальним зміцненням системи і, тим самим, зменшенням рухливості атомів і сегментів.

Потрібно звернути увагу на те, що доля високоеластичної складової загальної деформації у разі збільшення вмісту модифікатора до 2,5 мас. % зростає, що насамперед пов'язано з конформаційними змінами макромолекул під дією зовнішніх сил, при цьому відбувається часткове випрямлення і орієнтація макромолекул у напрямку прикладеного навантаження без істотної зміни міжатомних і міжмолекулярних відстаней.

Зростання долі пластичної деформації, яка викликана незворотними переміщеннями макромолекул стосовно одна одної, у загальній деформації у разі збільшення вмісту магнію гідросилікату в ПП, також є підтвердженням внеску модифікатора в утворення жорсткої структури композиту, яка нездатна до зворотних деформацій.

Деформаційні властивості матеріалів на основі ПП і магнію гідросилікату

№ з/п	Параметр	Вміст магнію гідросилікату, мас.%			
		0	0,5	1	2,5
1	Модуль деформації E_g , МПа	931	837	731	947
2	Рівноважний модуль пружності $E_{ув}$, МПа	1617	1343	1050	1430
3	Умовно-миттєвий модуль пружності E_0 , МПа	2192	2099	1540	2780
4	Модуль високоеластичності $E_{вс}$, МПа	6174	3726	3310	2960
5	Доля пружної складової в загальній деформації ϵ_y , доля одиниць	0,34	0,32	–	0,26
6	Доля високоеластичної складової в загальній деформації $\epsilon_{вс}$, доля одиниць	0,13	0,19	0,19	0,28
7	Доля пластичної складової в загальній деформації $\epsilon_{пл}$, доля одиниць	0,53	0,49	0,43	0,46
8	Коефіцієнт пластичної в'язкості $\eta_{пл} \cdot 10^5$, МПа·с	1,58	1,17	1,05	1,79
9	Коефіцієнт високоеластичної в'язкості $\eta_{вс} \cdot 10^5$, МПа·с	11,05	6,67	5,93	5,29
10	Коефіцієнт пластичності $K_{пл}$	0,070	0,060	0,058	0,056
11	Коефіцієнт структури $K_{стр}$	5,89	5,39	7,00	5,78

Разом з тим, такі властивості композиційного матеріалу, як модуль деформації, рівноважний модуль пружності, умовно-миттєвий модуль пружності мають екстремальний характер від вмісту магнію гідросилікату в композиті з мінімальним значенням при вмісті наповнювача-модифікатора 0,5–1 мас. %. Водночас, значення модуля високоеластичності досліджуваних композитів зі збільшенням вмісту модифікатора істотно зменшується. За встановленим значенням модуля деформації модифіковані матеріали можна зарахувати до низькодеформативних, для яких характерні переважно зворотні деформації і сильна пружна післядія.

Зі збільшенням вмісту модифікатора до 1 мас. % зростання коефіцієнта структури, який характеризує наявність просторової флуктуаційної сітки, вказує на зміцнення структури полімеру внаслідок формування додаткових зв'язків фізичної природи. Потрібно зазначити, що у разі подальшого збільшення вмісту магнію гідросилікату значення коефіцієнта структури дещо зменшується.

Висновки. Отже, на підставі одержаних результатів, можна стверджувати, що введення високодисперсного порошку магнію гідросилікату в кількості до 1 мас.% в полімеркомпозиційний матеріал на основі поліпропілену приводить до зміцнення структури полімеру. Розрахунок коефіцієнта структури свідчить, що подальше збільшення вмісту наповнювача в ПКМ є недоцільним.

Дослідження деформаційних властивостей композитів були проведені у межах FP7-PEOPLE/2007-2013, PIRSES-GA-2010-269177

1. Кербер М. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии: учебное пособие / М. Кербер, В. Виноградов, Г. Головкин. – Москва: Профессия, 2008. – 560 с.
2. Физика композиционных материалов: в 2 т. / [Н.Н. Трофимов, М.З. Канович, Э.М. Карташов и др.]; под. ред. Н. Н. Трофимова. – Москва: Мир, 2005. – Т.1. – 456 с.; Т.1. – 344 с.
3. Наполнители для композиционных материалов / [пер. с англ., под ред. Г. С. Каца и Д. В. Милевски]. – Москва: Химия, 1981. – 734 с.
4. Новые материалы. Под научной редакцией Ю. С. Карабасова. – Москва: МИСИС, 2002. – 736 с.
5. Пат. 2433082. Российская Федерация, В82В, С08J, С08К, С08L. Способ

получения полимерных композиций на основе микро- и нанодисперсных керамических порошков / В.А. Полубояров, А.И. Гончаров, З.А. Кортаева, Т.Б. Белкова; – №2009135996/05; заявл. 28.09.2009; опубл. 10.04.2011, Бюл. №2. 6. Луцюк І.В. Аналіз осаджених продуктів, отриманих додаванням до розчину рідкого скла магнію хлориду / І.В. Луцюк // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2010. – № 6. – С. 128–130. 7. Луцюк І.В. Технологічні особливості одержання високодисперсних порошків магнію гідросилікату / І.В. Луцюк, Я.І. Вахула // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2011. – № 700. – С. 318–321. 8. Лийв Э.Х. Методика определения физико-механических свойств полимерных композитов путем внедрения конусообразного индетора / Э.Х. Лийв, А.Д. Магеширов. – Таллин: ЭстНИИИТИ, 1983. – 27 с. 9. Фридман Я.Б. Механические свойства металлов. – 3-е изд., перераб. и доп. В двух частях. Часть первая. Деформация и разрушение / Я.Б. Фридман. – М.: Машиностроение, 1974. – 472 с.

УДК 666.94

Б.Р. Панчук

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ В’ЯЖУЧИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ РОМАНЦЕМЕНТУ ТА ГІДРАВЛІЧНОГО ВАПНА

© Панчук Б.Р., 2013

Розглянуто основні тенденції розвитку реставраційних матеріалів у Європі. Наведено основні способи оптимізації в’язучих композицій на основі романцементу та гідралічного вапна та визначено технологічні параметри одержання романцементу та гідралічного вапна з мергелів та мергелястих вапняків Галичини. Показано можливість застосування добавок-сповільнювачів гідратації модифікованих в’язучих та встановлено їх вплив на фізико-механічні властивості досліджуваних композицій.

Ключові слова: мергель, мергелястий вапняк, романцемент, гідралічне вапно, сода, борна кислота, сахароза, лимонна кислота.

The basic problems of development of restoration materials in Europe are considered. The basic ways of optimizing the binder compositions based on roman cement and hydraulic lime are presented and the technological parameters of formation of roman cement and hydraulic lime with marl and marlaceous limestone of Galicia are determined. The possibility of the use of additives- retarders of hydration of modified binders is showed and their influence on physical and mechanical properties of the studied compositions is established.

Key words: marl, marlaceous limestone, roman cement, hydraulic lime, sodium, boric acid, saccharose, citric acid.

Постановка проблеми. Романцемент та гідралічне вапно – історичні зв’язні матеріали, що широко використовувались в Європі та світі упродовж XVIII–XX століть. Безліч архітектурних пам’яток Скандинавії, Австрії, Німеччини, Англії, Франції та української Галичини побудовані на основі дрібнозернистих розчинів з гідралічного вапна та романцементу. Це підтверджують наукові дослідження багатьох зарубіжних та українських вчених-дослідників цієї епохи. В наш час постало питання їх збереження, консервації та реставрації [1]. Сучасні суміші на основі портландцементу, будівельного гіпсу чи вапна не придатні для реставрації даних об’єктів, оскільки мають зовсім інші