



УДК 678.743.22

И.В. Колесникова, А.Ф. Шайдуллов, Р.К. Низамов, Л.А. Абдрахманова

## ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ БИТУМСОДЕРЖАЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Республика Татарстан располагает значительными запасами битумсодержащих пород, которые до последнего времени в очень ограниченном масштабе рассматривались в качестве сырья для производства строительных материалов и изделий [1].

Ранее [2-5] была показана эффективность наполнения ПВХ-композиций строительного назначения битумсодержащими породами, отличающимися химическим составом минеральной части и битумосодержанием в них. В частности, в области оптимальных количеств наполнителя (1-10 масс. ч.) выявлено возрастание термостабильности пластифицированных ПВХ-композиций в 2,5-3 раза, снижение водопоглощения на 10-20 % и вязкости расплава на 20-30%. В результате исследований было установлено, что изменение свойств ПВХ-композиций обусловлено, в первую очередь, битумосодержанием и фракционным составом битумной компоненты. Однако, технологические свойства ПВХ-композиций при наполнении неоднозначно зависят от этих факторов. Показатель текучести расплава ПВХ, характеризующий вязкость расплавов, при введении битумсодержащих наполнителей, особенно песчаников, имел сложную концентрационную зависимость.

Известно [6], что реологические свойства определяются дисперсностью наполнителя, которая является одной из важнейших характеристик, обуславливающих их эффективность в полимерных композициях. Было выявлено, что битумонасыщенность породы оказывает влияние на удельную поверхность частиц при помоле. В связи с этим в данной работе рассмотрено влияние двух этих факторов, то есть битумонасыщенности и дисперсности частиц наполнителя, на эксплуатационные и технологические характеристики

ПВХ-композиций. Так как удельная поверхность частиц наполнителя, в первую очередь, определяет характер образования межфазных слоев в системе полимер-наполнитель, исследования проведены для жестких ПВХ-композиций.

Предварительно изучены физико-химические характеристики БСП, полученных при разных временах помола в пружинной мельнице, что необходимо для анализа их модифицирующего действия на ПВХ.

Для испытаний отобрана проба битумсодержащего песчаника с содержанием битума 3,4 масс. %, который измельчался в пружинной мельнице в течение 1, 3, 5 и 7 минут. Затем определялся его фракционный состав на микроанализаторе частиц “Анализетте 22”, который приведен в табл.1.

Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам представлены на рис. 1. Из них следует, что по сравнению с молотым кварцевым песком при равных временах помола во всех случаях БСП имеет большую дисперсность. После 3 минут помола, хотя дисперсность и продолжает увеличиваться, появляется бимодальность в распределении частиц по размерам. С увеличением времени помола бимодальность проявляется в большей степени.

Обработка дифференциальных кривых в координатах “выход фракции – время помола” представлена на рис. 2. Из них следует, что наибольший выход при помоле имеют фракции (1÷5 мкм) (кривая 2) и (10÷20 мкм) (кривая 4). Их количество с увеличением времени помола закономерно растёт, как и наиболее мелкой фракции (менее 1 мкм) (кривая 1) и фракции (5÷10) (кривая 3), стабилизируясь после 5 минут помола. Количество более крупных частиц (20÷50 мкм) (кривая 5) и (50÷100 мкм) (кривая 6) с увеличением времени помола закономерно падает.

Таблица 1

Дисперсный состав БСП после помола

БСП (битумсодержание 3,4%)	Выход фракции (мм)						
	<0,001	0,001-0,005	0,005-0,01	0,01-0,02	0,02-0,05	0,05-0,1	>0,1
Время помола 1 минута	5,16	19,56	13,45	20,13	27,51	11,72	2,3
Время помола 3 минуты	6,79	23,49	15,96	27,33	26,35	0,08	-
Время помола 5 минут	8,44	29,37	21,15	30,04	11,0	-	-
Время помола 7 минут	8,60	28,11	16,23	27,02	20,04	-	-
Песок кварц. молотый	2,86	8,36	4,95	10,29	22,44	21,54	29,56

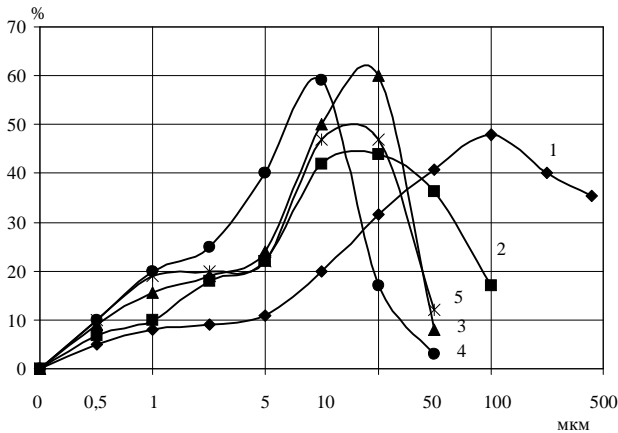


Рис.1. Дифференциальные кривые распределения частиц БСП по размерам в зависимости от времени помола.

ПВХ, содержащий:

- 1 – кварцевый песок (помол 1 мин.);
- 2 – БСП (помол 1 мин.);
- 3 – БСП (помол 3 мин.);
- 4 – БСП (помол 5 мин.);
- 5 – БСП (помол 7 мин.)

Величина удельной поверхности, рассчитанная из этих данных с допущением сферических частиц, составляет 7000, 13000, 22000 и 21000 см<sup>2</sup>/гр. при временах помола 1, 3, 5 и 7 минут. Видно, что помол более 5 минут не оправдан (как технически, так и экономически). Хотя средняя степень дисперсности при 5-минутном помоле выше, чем при 3-минутном, при помоле в течение 3 минут получается более однородный фракционный состав порошка (ср. кр. 3 и 4 на рис. 1).

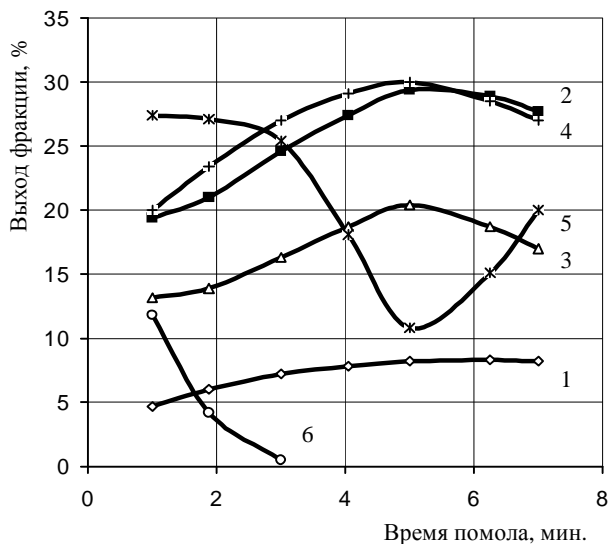


Рис. 2. Зависимость фракционного состава БСП от времени помола: 1) Размер фракций < 1 мкм;

- 2) 1 – 5 мкм;
- 3) 5 – 10 мкм;
- 4) 10 – 20 мкм;
- 5) 20 – 50 мкм;
- 6) 50 – 100 мкм

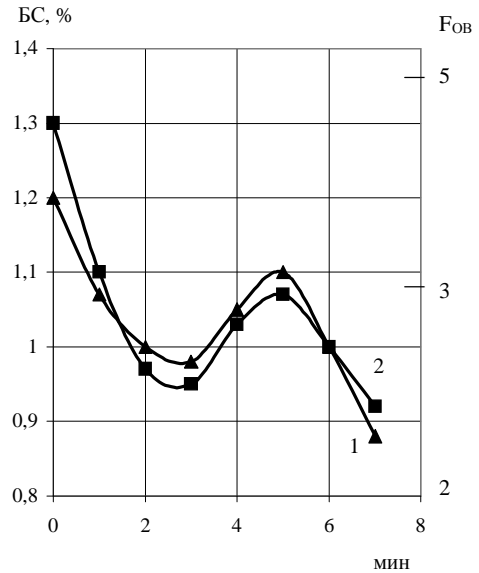


Рис.3. Зависимость битумосодержания, показателя фракционного состава от времени помола:

- 1 – битумосодержание, БС, %;
- 2 – показатель фракционного состава органического вещества, F<sub>ов</sub>

Оказалось, что при помоле породы происходит изменение битумосодержания в наполнителе. Методом дифференциально-термического анализа определено содержание органического вещества (т.е. битумной компоненты БС) и показатель фракционного состава органического вещества F<sub>орг</sub>, который характеризует отношение масел и смол к асфальтенам в составе битума. Данные представлены на рис. 3. Необходимо отметить, что при содержании в породе 3,4% битума помол ведёт к некоторому изменению битумосодержания, хотя зависимость и неоднозначная. Причём, характер изменения битумосодержания и показателя фракционного состава от времени помола породы аналогичен. Из этого следует, что уменьшение битумной компоненты на поверхности частиц породы при помоле идёт, в первую очередь, за счёт масляной и смоляной фракции. Объяснить такую экстремальную зависимость достаточно сложно. Но, тем не менее, можно предположить, что при измельчении происходит удаление легколетучих фракций, поэтому показатели БС и F<sub>орг</sub> уменьшаются. Последующий рост этих показателей при времени помола 5 минут, может быть, обусловлен появлением бимодальности в распределении частиц по размерам. Очевидно, разные минералы, отличающиеся по прочности и по плотности, подвергаются измельчению в разной степени при изменении времени помола. Например, установлено, что доля кальция при измельчении становится очень незначительной (до 6–7%). Это может привести к тому, что содержание битумной компоненты на частицах меньших размеров будет увеличиваться. Но при возрастании длительности помола до 7 минут происходит снова падение БС.



Таблица 2

Рецептуры жестких ПВХ-композиций, наполненных БС песчаниками (масс.ч.)

Компоненты		Номера рецептов										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ПВХ		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ДОФ		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
СтСа		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
СтРб		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Б С П	1 мин	-	5	10	-	-	-	-	-	-	-	-
	3 мин	-	-	-	5	10	-	-	-	-	-	-
	5 мин	-	-	-	-	-	5	10	-	-	-	-
	7 мин	-	-	-	-	-	-	-	5	10	-	-
	Кв. песок	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	10

Очевидно, длительное механо-термическое воздействие может приводить к десорбции более низкомолекулярных фракций битумной компоненты с поверхности частиц наполнителя.

Такие физико-химические характеристики, безусловно, должны отразиться на эксплуатационных и технологических свойствах наполненных ПВХ-композиций.

Для исследований ПВХ-композиций, состав которых представлен в табл.2, были получены образцы в виде пленок и пластин. Компоненты композиции (ПВХ, пластификатор, стабилизатор, БСП) предварительно перемешивались в течение 60-90 сек. при комнатной температуре. Пленочные образцы готовились методом термопластикации на вальцах в течение 5-6 мин. при температуре валков 150-160°C и толщине зазора между валками ~8-13 мкм. Для приготовления прессованных образцов (таблеток толщиной 3 мм) отвальцованные пленки прессовали на ручном прессе при температуре 180-200°C и давлении 0,2 МПа в течение 2-4 мин.

В составе жестких ПВХ-композиций исследовано влияние времени помола наполнителя – БСП и его количества в рецептуре на эксплуатационные свойства

и условия переработки. Определялись следующие показатели: прочность и относительное удлинение при растяжении, термостабильность, плотность, теплостойкость по Вика. Эффективная вязкость расплавов композиции изучалась реологическим методом на усовершенствованном вискозиметре Хепплера [7].

На рис.4 и 5 представлены зависимости эксплуатационных свойств ПВХ-композиций, содержащих 5 и 10 масс.ч БСП, в зависимости от времени помола породы, т.е., по существу, от величины удельной поверхности наполнителя.

Содержание наполнителя в композиции влияет на характер изменения свойств. При концентрации 5 масс. ч изменение свойств образцов ПВХ от времени помола наполнителя коррелирует с изменением битумосодержания в породе. При времени помола 3 мин. наблюдаются оптимальные показатели свойств: прочность при растяжении возрастает более, чем на 10%, что коррелирует с увеличением плотности образцов. При этом наблюдается и наибольшая теплостойкость по Вика (85°C по сравнению с 81°C для ненаполненного ПВХ). В этой области, однако, наблюдается наименьшая термостабильность, что

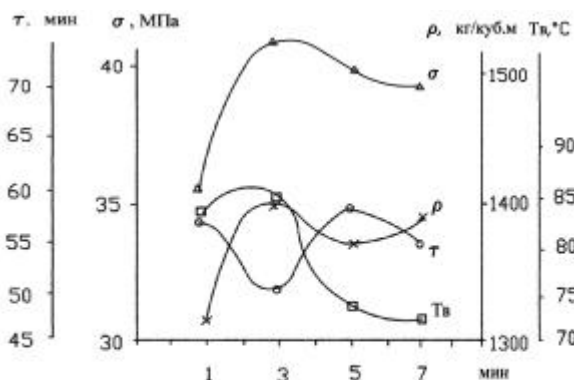


Рис.4. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении ( $\sigma$ ), плотности ( $\rho$ ), теплостойкости по Вика ( $T_v$ ) и термостабильности ( $\tau$ ) ПВХ, содержащего 5 масс.ч. БСП, от времени помола

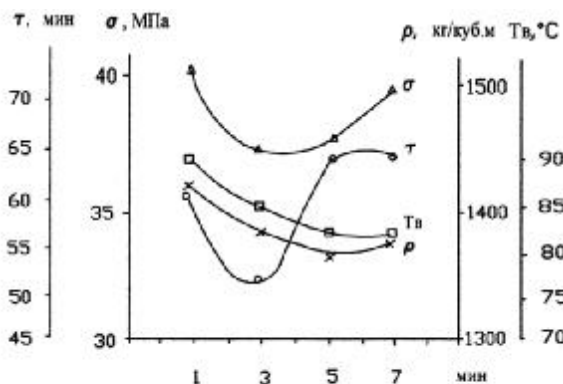


Рис.5. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении ( $\sigma$ ), плотности ( $\rho$ ), теплостойкости по Вика ( $T_v$ ) и термостабильности ( $\tau$ ) ПВХ, содержащего 10 масс.ч. БСП, от времени помола



вполне закономерно. Ранее было показано [8], что термостабильность ПВХ-композиций тем выше, чем больше БС в составе наполнителя. Именно для этой измельченной пробы и наблюдается наименьшее битумосодержание (рис.3). Уменьшение термостабильности не является при этом критичным, т.к. значения их достаточно велики и не препятствуют эффективной переработке расплава полимера.

При введении БСП в количестве 10 масс. ч. картина изменяется. С ростом степени диспергирования снижается прочность, теплостойкость и плотность образцов. Очевидно, это связано с тем, что при увеличении удельной поверхности частиц наполнителя и при одновременном возрастании его содержания в композиции на свойства композита начинает преобладать роль поверхностных слоев. Увеличение удельной поверхности наполнителя приводит к возрастанию доли граничного слоя в системе полимер-наполнитель и росту протяженности границы раздела фаз. В системе полимер-наполнитель могут появляться микропустоты и микропоры. Известно [9], что чем меньше размер частиц, тем больше концентрация напряжения вокруг частицы, а при значительном их количестве происходит разрыхление композита (снижение  $\gamma$ ), уменьшение теплостойкости и прочности. И только изменение термостабильности ПВХ ( $t$ ) от времени помола наполнителя продолжает коррелировать с изменением битумосодержания, т.е. битумная компонента на поверхности частиц оказывает стабилизирующее действие на макромолекулы ПВХ, входящие в граничные слои полимера и являющиеся наиболее уязвимыми с точки зрения термомеханической деструкции.

Характер изменения показателей жестких ПВХ, модифицированных БСП разной степени дисперсности, обусловлен и режимами переработки, что должно отразиться на реологическом поведении, особенно при концентрации наполнителя 10 масс. ч.

При наполнении 10 масс. ч. БСП величина удельной поверхности начинает оказывать существенное влияние на течение расплава полимера. В первую очередь, надо отметить, что при всех температурах течения при введении БСП наблюдается снижение вязкости расплавов во всей области напряжений и скоростей сдвига.

Во-вторых, выявляется резкое падение вязкости расплава при введении БСП с удельной поверхностью  $\sim 13000 \text{ см}^2/\text{гр.}$ , то есть полученной при помол в течение 3 минут.

Сравнение кривых течений для исходного ПВХ и ПВХ, содержащего 10 масс. ч БСП 3-минутного помола, позволяет сделать следующие выводы (рис. 6):

- увеличение температуры, как и следовало ожидать, ведет к закономерному снижению вязкости;
- при наполнении БСП наблюдается некоторое возрастание индекса течения, то есть изменяется наклон кривых течения, в большей степени приближая

характер течения к течению с меньшей аномалией вязкости за счет разрушения структур под влиянием БСП. Именно при использовании БСП с оптимальной удельной поверхностью резко возрастает величина индекса расплава (до 0,55);

- изменение вязкости расплава в большей степени проявляется при меньших напряжениях сдвига.

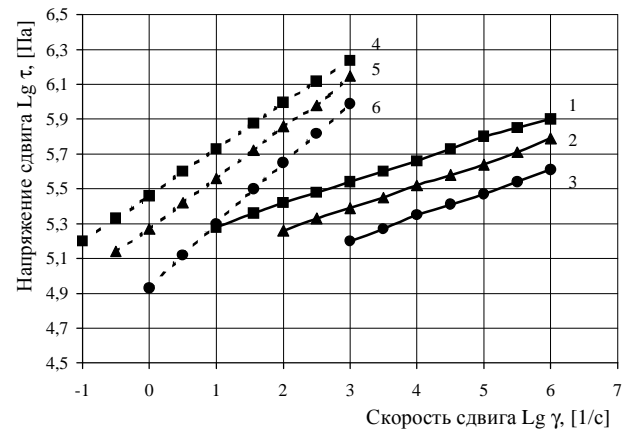


Рис.6. Кривые течения исходного и наполненного ПВХ при разных температурах. Кривые течения ПВХ:

- 1 – исходного при 180°C;
- 2 – исходного при 190°C;
- 3 – исходного при 200°C;
- 4 – содержащего 10 м.ч. БСП (при помол в течение 3 мин) при 180°C;
- 5 – содержащего 10 м.ч. БСП (при помол в течение 3 мин) при 190°C;
- 6 – содержащего 10 м.ч. БСП (при помол в течение 3 мин) при 200°C

Таким образом, изучение влияния дисперсности битумосодержащего песчаника на свойства жёсткого ПВХ показало, что помол влияет не только на величину удельной поверхности частиц, но и на битумосодержание. Изменение эксплуатационных и реологических свойств при введении БСП разной удельной поверхности коррелирует с изменением битумосодержания при малых количествах наполнителя (до 5 масс.ч.), а при увеличении содержания наполнителя изменение свойств, в первую очередь, зависит от степени дисперсности. Битумосодержание породы оказывает влияние в большей степени на термостабильность полимера.

## Литература

1. Рахимов Р.З., Алтыкис М.Г., Секерина Н.В., Шелихов Н.С., Кузнецов А.Т., Андреев Е.И., Габидуллин М.Г., Камалова З.А. Технологические испытания некоторых видов минерального сырья Республики Татарстан для производства строительных материалов // Сб. Казан. гос. ун-та “Проблемы геологии твердых полезных ископаемых Поволжского региона”. – Казань, 1994. – с.7-15.



2. Колесникова И.В., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г. Применение битумсодержащих пород в качестве наполнителей в композициях ПВХ строительных материалов // Сб. научных трудов Международной конференции “Рациональные энергосберегающие конструкции, здания и сооружения в строительстве и коммунальном хозяйстве”. – Белгород, 2002. – Ч. 2. – С.114-120.
3. Колесникова И.В., Низамов Р.К., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Модификация ПВХ-композиций битумсодержащими породами. // Сб. научных трудов Международной НТК “Композиционные строительные материалы. Теория и практика”. – Пенза, 2003. – С. 93-95.
4. Колесникова И.В., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г. ПВХ-материалы с использованием битумсодержащих модификаторов // Сб. материалов XXXII Всероссийской НТК “Актуальные проблемы современного строительства”. – Пенза, 2003. – С. 21.
5. Колесникова И.В., Абдрахманова Л.А. Особенности модификации ПВХ-композиций битумсодержащими минеральными наполнителями // Сб. научных трудов Вторых Воскресенских чтений “Полимеры в строительстве”. – Казань, 2004. – С. 96-98.
6. Гузеев В.В., Рафиков М.Н., Малинский Ю.М. О вязкости расплавов композиций на основе поливинилхлорида, содержащих белую сажу // Высокомолекулярные соединения, т. 20, №5, 1978. – С.387-388.
7. Низамов Р.К. Композиционные материалы на основе ПВХ и продуктов химической переработки древесины // Дисс. канд. техн. наук. – Казань, 1980. – 174 с.
8. Колесникова И.В. ПВХ-композиции строительного назначения с битумсодержащими наполнителями // Дисс. канд. техн. наук. – Казань, 2004. – 168 с.