

УДК 678+691.002.8

В. В. НЕФЕДОВ

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

КОМПОЗИЦИОННЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ И ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ

Исследована возможность создания полимерного композиционного материала (ПКМ) с высокой степенью наполнения, в котором используются местные золошлаковые и полимерные отходы: в качестве дисперсного наполнителя – молотая золошлаковая смесь (ЗШС) тепловых электростанций, в качестве полимерной фазы – вторичный полиэтилентерефталат (ВПЭТФ), полученный путем переработки ПЭТ-тары. С этой целью проведен анализ известных механизмов взаимодействия дисперсных наполнителей с полимерной матрицей, определяющих свойства наполненных систем. Установлены основные свойства дисперсных наполнителей, определяющие возможность их применения при создании ПКМ. Получены результаты испытаний прочностных свойств ПКМ, подтверждающие рациональность использования данных отходов в качестве сырьевых компонентов.

полимерные отходы, золошлаковая смесь, полимерный композиционный материал, полиэтилентерефталат, адгезия

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

В современном материаловедении актуальным является создание армированных пластиков на основе термопластичных матриц. Увеличение спроса на термопластичные связующие связано с их характеристиками: простота изготовления, возможность вторичной переработки, устойчивость к агрессивным воздействиям, высокая скорость технологических циклов, сохранение прочностных характеристик при повышенных температурах [1–3]. Анализ литературных источников показывает, что существующие конструкционные полимерные материалы по ряду показателей (теплостойкость, прочность и др.) не могут удовлетворить потребности строительной индустрии. Большинство из них имеют недостаточно высокую теплостойкость (порядка 100 °С). По этой причине весьма актуальной стала проблема разработки новых композиционных материалов на основе термопластов и нахождения путей применения их в качестве строительных материалов.

Другой важной проблемой является накопление промышленных и твердых бытовых отходов. Использование минеральных и полимерных отходов как сырья для производства строительных материалов является экономически целесообразным и технически оправданным. Однако необходима оптимизация составов полимерно-минеральных композиций для получения эффективных композиционных строительных материалов.

Целью работы является анализ характера взаимодействия между фазами в дисперсно-наполненном полимерном композите, а также изучение влияния содержания молотой золошлаковой смеси на физико-механические свойства композита на основе вторичного полиэтилентерефталата.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

Полимерные композиционные материалы представляют собой сложные многокомпонентные системы, формирование свойств которых определяется наличием как минимум двух фаз – полимерной (матрица) и дисперсной (наполнитель), а также разделяющей их поверхности (поверхность раздела фаз) [4]. Таким образом, введение наполнителя (ЗШС) в полимерную матрицу (ВПЭТФ) приводит к возникновению в системе фазовой гетерогенности, вне зависимости от формы и размера частиц наполнителя.

Анализ исследований по наполнению полимеров минеральными дисперсными частицами показывает, что существует ряд свойств наполнителя, соответствие которым является необходимым условием для их использования в данном качестве.

Исследуемый в данной работе композиционный материал с ЗШС в качестве наполнителя имеет дисперсную макроструктуру [5], при такой структуре в полимерной смеси при плотной упаковке дисперсных частиц происходит образование непрерывного пространственного каркаса, в результате некоторые свойства материала становятся как у непрерывного сплошного материала матричной фазы.

Основными свойствами структуры дисперсных композитов согласно [5] являются: форма частиц; размер и распределение частиц по размерам; удельная поверхность частиц (протяженность границы раздела фаз); упаковка частиц; содержание фаз и химический состав. Выбор наполнителя определяется в первую очередь этими характеристиками. Таким образом, данные параметры могут быть применены в качестве требований к наполнителям композиций для производства строительных материалов.

Поверхность раздела фаз является основной характерной особенностью композиционных материалов. Итоговым желаемым результатом проектирования ПКМ является получение устойчивой границы раздела фаз, которая характеризовалась бы хорошей адгезией и распределением напряжений по всей структуре композита [5, 6]. Исходя из источников [5–7] адсорбция полимера на поверхности дисперсной фазы наполнителя является одним из основных процессов, определяющих свойства наполненных систем.

Поверхностный слой – неоднородный тонкий слой определенной толщины и объема, который располагается по обе стороны поверхности, разделяющий две соприкасающиеся объемные фазы, и свойства граничного слоя отличны от свойств полимера в объеме. Строго определить границы поверхностного слоя невозможно из-за его непрерывного перехода в объемную фазу, из-за чего толщина граничного слоя определяется как расстояние, при котором изменение свойств или состава слоя от объемной фазы будет меньше заданной величины. При этом некоторые свойства изменяются при отдалении от середины слоя совершенно по-разному, поэтому толщина поверхностного слоя будет зависеть также от того, по изменению какого свойства она определяется [5, 7].

Гетерогенность наполненных полимерных материалов определяется присутствием дисперсной фазы в полимере и различиями в структуре полимера в граничном слое и в объеме [7]. Структура поверхностного слоя, образующегося в процессе адсорбции, определяет важнейшие механические и физико-химические свойства получаемого композита. В дисперсно-наполненных системах структура поверхностных слоев полимера имеет важное значение для изучения механизма структурообразования. В связи с этим необходимо рассматривать адсорбцию полимеров на границе раздела фаз и конформации адсорбированных цепей.

Наиболее обоснованной теорией адгезии является адсорбционная теория [6, 7], согласно которой адгезия связана с адсорбцией, т. е. с действием межмолекулярных сил на границе раздела. Особенности адсорбции полимеров, в отличие от адсорбции низкомолекулярных веществ, заключаются в переходе на поверхность адсорбента не изолированных молекул, а агрегатов макромолекул и других надмолекулярных образований. При исследовании свойств наполненных полимеров различают адсорбционный слой и поверхностный слой, т. к. первый имеет толщину в несколько молекул, а второй – может быть значительно удален от поверхности.

Адсорбция, определяя физико-химические свойства композитов, также существенно влияет на формирование материалов в процессе их переработки в присутствии твердых тел, таких как наполнители, пигменты и др.

В ходе получения полимерных материалов имеет значение хорошее смачивание твердого тела полимерными молекулами, необходимое для образования прочного адгезионного контакта и высоких параметров физико-механических свойств композита.

В результате адсорбционного взаимодействия молекул полимера с твердым телом на границе раздела уменьшается подвижность цепей в процессе формирования полимерного материала и при его эксплуатации, что ведет к изменению структуры поверхностного слоя, а также изменению температур, при которых в поверхностных слоях происходят структурные и термодинамические переходы [7].

Структурообразование в наполненных полимерах рассматривается с точки зрения формирования в полимере структуры в результате взаимодействия частиц наполнителя друг с другом и с точки зрения структурообразования в полимере с наполнителем. С увеличением количества введенного

наполнителя или уменьшением размера его частиц усиливается роль поверхностных явлений на границе раздела фаз, т. к. вместе с этим увеличивается толщина межфазного поверхностного слоя, обладающего специфическими свойствами [6, 7]. Взаимодействие соприкасающихся фаз в дисперсных системах определяется молекулярно-поверхностными явлениями. Исследования процессов структурообразования показывают, что пространственные структуры образуются под действием Ван-дер-ваальсовых сил, которые связывают частицы наполнителя через тонкие полимерные прослойки [7].

Образование структуры происходит при сближении частиц на малые расстояния, до нескольких молекулярных диаметров, при этом сохраняется тонкий слой непрерывной фазы. При этом осуществляется взаимодействие пространственных структур частиц – дисперсной и полимерной [7]. Если достаточно велика объемная концентрация наполнителя, то полимер адсорбируется в виде пленки на поверхности и сам может образовывать пространственную сетку, которая будет распространяться по всему объему материала, и в этом случае не потребуются для структурирования возникновения рыхлой структуры частиц наполнителя.

На структурообразование могут влиять адсорбционные процессы. Образование адсорбционных слоев полимера на поверхности наполнителя приводит к изменению сил взаимодействия частиц. Адсорбционные слои влекут за собой ослабление взаимодействия поверхностей. В связи с этим структурообразование самого полимера и структурообразование частиц наполнителя взаимосвязаны [5].

В данной работе исследуется полимерный композит, в котором в качестве дисперсного наполнителя используется молотая золошлаковая смесь (ЗШС) тепловых электростанций (размер частиц меньше 0,16 мм), в качестве полимерной фазы – ВПЭТФ, полученный путем переработки ПЭТ-тары.

Исходя из приведенных выше теоретических исследований можно предположить, что на поверхности частиц наполнителя происходит формирование пограничного слоя, представляющего собой пленки ВПЭТФ, причем физические и химические свойства этих тонких пленок отличны от свойств исходного ВПЭТФ в результате взаимодействия с поверхностью наполнителя, что характерно для всех существующих ПКМ.

Смачивание поверхности частиц наполнителя расплавом связующего полимера способствует максимально равномерному распределению их в матрице при наполнении, что снижает структурную неоднородность и возможность агломерации частиц наполнителя.

Для испытания и сравнения прочностных свойств образцов полимерного композита было изготовлено четыре состава с различным содержанием компонентов, что позволило определить влияние соотношения компонентов на свойства материала. Образцы испытывались в соответствии с действующей нормативной документацией на предел прочности при изгибе и сжатии. На основании выполненных испытаний представлены графически зависимости прочностных характеристик исследуемого материала от процентного содержания ВПЭТФ в композите (рис. 1, 2).

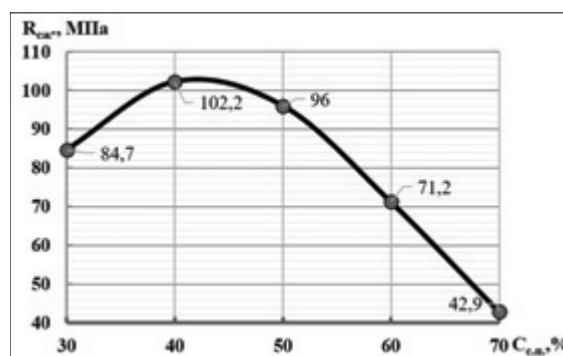


Рисунок 1 – Зависимость предела прочности при сжатии ($R_{сж}$) от концентрации связующего полимера ($C_{св.}$).

Установлено, что увеличение концентрации наполнителя, введенного в полимер, приводит к увеличению предела прочности при сжатии и изгибе. Это наблюдается при повышении концентрации наполнителя до 60 %. Это согласуется с данными источника [4], где показано, что прочностные свойства наполненных пластиков возрастают с увеличением степени наполнения только до определенного предела, соответствующего предельно упрочненному полимеру в таких поверхностных слоях. Частицы наполнителя являются концентраторами напряжений, что приводит к охрупчиванию полимера при его наполнении свыше данного значения.

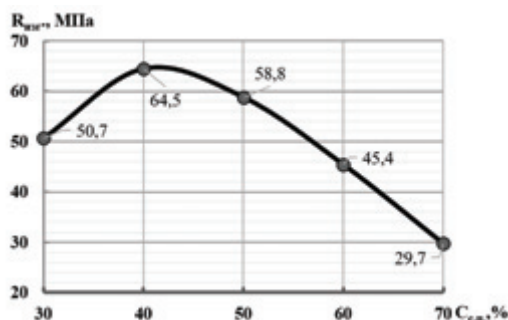


Рисунок 2 – Залежність межної міцності при вигині ($R_{изг.}$) від концентрації зв'язуючого полімера ($C_{сп.}$).

ВЫВОДЫ

Проведен анализ известных механизмов взаимодействия дисперсных наполнителей с полимерной матрицей, определяющих свойства наполненных систем. Получены результаты испытаний прочностных свойств ПКМ на основе отходов (ВПЭТФ и ЗШС). Показано, что предлагаемое решение позволяет создать экономически выгодный строительный материал, а также решить существующую проблему утилизации вышеуказанных отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петрова, Г. Н. Конструкционные материалы на основе армированных термопластов [Текст] / Г. Н. Петрова, Э. Я. Бейдер // Российский химический журнал. – 2010. – Т. 54, № 1. – С. 34–40.
2. Термоэластопласты – новый класс полимерных материалов [Текст] / Г. Н. Петрова, Т. В. Румянцева, Д. Н. Перфилова, Э. Я. Бейдер, В. И. Грязнов // Авиационные материалы и технологии. – 2010. – № 4. – С. 20–25.
3. Biron, M. Future prospects for Thermoplastics and Thermoplastic Composites [Текст] / M. Biron // Thermoplastics and Thermoplastic Composites / by Michel Biron. – Second Edition. – Oxford : Elsevier, 2013. – P. 985–1025. – ISBN 978-1-4557-7898-0.
4. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология [Текст] : учебное пособие / под ред. А. А. Берлина. – СПб. : Профессия, 2009. – 560 с. – ISBN 978-5-93913-130-8.
5. Наполнители для полимерных композиционных материалов [Текст] : Справочное пособие / Пер. с англ. под ред. Г. С. Каца и Д. В. Милевски. – М. : Химия, 1981. – 736 с.
6. Липатов, Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров [Текст] / Ю. С. Липатов. – М. : Химия, 1991. – 264 с. – ISBN 5-7245-0453-7.
7. Кулезнев, В. Н. Смеси полимеров (структура и свойства) [Текст] / В. Н. Кулезнев. – М. : Химия, 1980. – 304 с.

Получено 17.03.2016

В. В. НЕФЕДОВ

КОМПОЗИЦІЙНИЙ БУДІВЕЛЬНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРНИХ І ЗОЛОШЛАКОВИХ ВІДХОДІВ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Досліджено можливість створення полімерного композиційного матеріалу (ПКМ) з високим ступенем наповнення, в якому використовуються місцеві золошлакові і полімерні відходи: в якості дисперсного наповнювача – мелена золошлакова суміш (ЗШС) теплових електростанцій, в якості полімерної фази – вторинний поліетилентерефталат (ВПЕТФ), одержаний шляхом переробки ПЕТ-тари. З цією метою проведено аналіз відомих механізмів взаємодії дисперсних наповнювачів з полімерною матрицею, що визначають властивості наповнених систем. Встановлено основні властивості дисперсних наповнювачів, що визначають можливість їх застосування при створенні ПКМ. Отримані результати випробувань властивостей ПКМ, що підтверджують раціональність використання даних відходів як сировинних компонентів.

полімерні відходи, золошлакова суміш, полімерний композиційний матеріал, поліетилентерефталат, адгезія

VLADISLAV NEFEDOV

THE COMPOSITE BUILDING MATERIAL MADE OF POLYMER AND ASH WASTES

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The possibility of creating a polymeric composite materials (PCM) with a high degree of filling, wherein the raw materials are local ash and plastic wastes was investigated. As a particulate filler – milled ash and slag mixture of thermal power plants, and as a polymer phase – recycled polyethylene terephthalate (rPET), obtained by recycling of PET-containers. For this purpose, we analyzed known interaction mechanisms of a disperse fillers and polymer matrix which define properties of filled systems. Basic properties of dispersed fillers that determine the possibility of their use in the creation of the PCM were found. The results of strength properties tests of PCM which confirming the rationality of using this waste as a raw materials were obtained.

polymer waste, ash and slag mixture, the polymer composite material, polyethylene, adhesion

Нефедов Владислав Васильович – асистент кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: особливості патентування, технологія будівельних матеріалів, утилізація промислових і твердих побутових відходів, полімерні композиційні матеріали.

Нефедов Владислав Васильевич – ассистент кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: особенности патентования, технология строительных материалов, утилизация промышленных и твердых бытовых отходов, полимерные композиционные материалы.

Nefedov Vladislav – assistant, Technologies of Building Structures, Products and Materials Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: features patenting, technology of building materials, recycling of industrial and municipal solid waste, polymer composite materials.