

УДК 661 613 66.013: 66.01.011

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ОТХОДЫ ПРОИЗВОДСТВА

¹Абдикаримов М.Н., ²Тургумбаева Р.Х.

¹Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы, e-mail: mn.abdikarimov@mail.ru;

²Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы, e-mail: r.turgumbayeva@mail.ru

В данной работе изучены различные составы полимерных композитов в качестве клеевых мастик, рулонных и мастичных кровельных материалов и спортивных покрытий, включающих промышленные отходы. Рассмотрены возможности замены дорогостоящего каолина на глины различных месторождений Казахстана. Получены клеевые мастики и спортивные покрытия, рулонные и мастичные кровельные композиции.

Ключевые слова: отходы, клеевые мастики, кровельные материалы, спортивное покрытие, резиновые смеси, вальцевание, вулканизация, физико-механические свойства

PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS, INCLUDING PRODUCTION WASTES

¹Abdikarimov M.N., ²Turgumbaeva R.K.

¹Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Almaty, e-mail: mn.abdikarimov@mail.ru;

²Kazakh National Pedagogical University named after Abai, Almaty, e-mail: r.turgumbayeva@mail.ru

In this paper were studied various compositions of polymer composites as adhesive mastic, mastic and roll roofing materials and sports surfaces, including industrial waste. The possibility of replacing expensive kaolin clay in the various fields in Kazakhstan. Obtained adhesive mastic and sports coverage, and rolled roofing mastic composition. Keywords: adhesive mastics, roofing materials, sports flooring, rubber mixture, rolling, vulcanization, physical and mechanical properties.

Keywords: wastes, clay mastics, roof materials, sport coverings, rubbers, rolling, vulcanization, phizic-mechanical properties

Создание клеевых мастик для рулонной кровли и спортивных покрытий с использованием отходов кожи, резины, полимеров представляется актуальным и значимым в практике производства кровельных и спортивных материалов в Республике Казахстан [1–6].

Цель работы – изучение физико-механических параметров полимерных связующих (эпоксидной смолы ЭД-20) и синтетических каучуков (бутилкаучука (БК) и силоксанового (СКТ)) с модифицирующими глинами, содержащими 45–55% оксида кремния и других оксидов, добавками и наполнителями, разработка технологии получения клеевых мастик, прочно склеивающих битумно-рубероидную или синтетическую кровлю или спортивное покрытие к бетонному или другому основанию, а также возможность замены дорогостоящего каолина из России и Украины на глины регионов Казахстана.

Изучено влияние природы наполнителей – глин Тургайского месторождения Казахстана с высокими вязко-упругими и вя-

жущими свойствами, которые применяются для изготовления гончарных изделий.

В работе применены в качестве связующих: твердые каучуки: бутилкаучук (БК), изопреновый СКИ-3, бутадиен-стирольный СКС-30-АРКМ-15; бутадиен-нитрильный СКН-26, бутадиеновый СКД, этиленпропиленовый (СКЭПТ-40), – и жидкие каучуки: силоксановый СКТ, наиритовый марки «А», эпоксицированный ПЭФ-3А и эпоксидная смола – ЭД-20; добавки: оксид цинка, каолин, аэросил, стеарин, каптакс, перекись дикумила, динитрилизобисизомасляной кислоты (ДАК), тефлон, краситель – кубозоль голубой «К», фенолформальдегидная смола СФ-010А, отходы кожи и резины, наполнители – различные глины, природные кыры. Отвердитель – полиэтиленполиамин (ПЭПА) и вулканизирующий агент – сера. Готовили 10%-ный раствор бутилкаучука (БК) в бензине «Галоша». Отверждение полимерных систем происходило при комнатной температуре в течение 24 часов в специальных формах.

При изготовлении образцов на основе твердых синтетических каучуков предварительно на лабораторных вальцах ЛБ-320 получали резиновые смеси с активаторами вулканизации, затем в эти составы добавляли исследуемые вещества и производили вулканизацию серой в пресс-формах при высоких температурах.

На 100 вес. ч. 10%-ного раствора БК брали каолина – 70, ЭД-20 – 30, ПЭПА – 3. Полученный раствор наносили на некондиционный отход – прокладочный нетканый материал Кызыл-Ординской фабрики нетканых материалов, артикул 9355141, слой нанесения – 2 мм. Через 48 часов готовили стандартный образец в виде лопаток и испытывали на разрывной машине Р-500 по ГОСТ 2678-87 для определения физико-механических свойств и водопоглощения. Показано, что данный образец имеет следующие физико-механические свойства: предел прочности на разрыв – 6,92 МПа, относительное удлинение – 20%, остаточное удлинение – 12%, и он может быть использован в качестве мастичной кровли. При уменьшении содержания каолина до 20 вес. ч. предел прочности на разрыв составил 5,14 МПа, относительное удлинение равно 140%, остаточное удлинение – 32%. Увеличение содержания каолина до 130 вес. ч. обуславливает снижение прочности до 2,34 МПа, относительное удлинение – 120%, остаточное удлинение соответствует 20%. Установлено, что с увеличением содержания каолина с 20 до 130 вес. ч. прочность покрытия проходит через максимум, приходящийся на 70 вес. ч. каолина. Относительное удлинение также проходит через максимум.

Использованы глины Ашутского (Тургайского) месторождения (г. Аркалык), желтая, зеленая и бокситоподобная (красная). Состав смеси (в вес. ч.): 10%-ный раствор БК – 100, глина – 40, ЭД-20 – 50, ПЭПА – 5, Сера – 2 ч. Предел прочности на разрыв мастика, содержащих в составе желтую и зеленую глины, практически совпадают и равны соответственно 3,8 и 4,2 МПа, относительное удлинение – 120%, остаточное удлинение – 30%. Состав, содержащий бокситоподобную глину, имеет прочность 1,11 МПа, но более высокие значения относительного и остаточного удлинений, 160 и 80% соответственно.

Найдено, что желтая и зеленая глины способствуют увеличению прочности резины. Изучены измельченные отходы кожи и резины, установлено, что при равном их содержании они обуславливают следующие физико-механические свойства клеевых мастик: предел прочности при разрыве составляет соответственно 2,98 и 2,28 МПа, отно-

сительное удлинение: 40 и 70%, остаточное удлинение – 24 и 12%. Адгезия клеев к бетонной поверхности хорошая 1–3 МПа. Показано, что клеевые мастики, включающие в качестве наполнителей глины различных месторождений Казахстана, взамен каолина, имеют высокие физико-механические показатели: предел прочности при разрыве составляет 3,8–4,2 МПа, относительное удлинение – 120–160%, что характеризуется положительно, и это обусловлено вяжущими свойствами глин. Добавки отходов кожи и резины незначительно понижают прочностные показатели мастик, но приводят к уменьшению значений относительного удлинения до 40 и 70% и увеличению водопоглощения, что объясняется их низкими природными вяжущими и вязко-упругими свойствами.

В Казахстане имеются большие запасы природных киров (битумсодержащих пород, 950–1000 млн т), содержащих в своем составе природный битум, взамен привозных битумов, которые могут найти применение в различных отраслях строительной индустрии и дорожного строительства в качестве вяжущей основы для производства облицовочных плиток, кирпичей, гидрофобных добавок, дорожных покрытий антикоррозионных, тепло- и гидроизоляционных мастик [8], для создания клеевых мастик и битумно-рубероидных кровельных материалов, укладываемых в 4–5 слоев. Известно, что битумно-рубероидная кровля обладает низкими эксплуатационными характеристиками: зимой становится хрупкой, летом плавится и течет.

В качестве добавок использованы эпоксидная смола ЭД-16 с отвердителем ПЭПА, силоксановый каучук СКТ, с отвердителем К-18 – лаурилкаприлатом олова, полиэтилсилоксановая жидкость (ПЭС-5) – поверхностно-активное вещество (ПАВ), наполнитель – резиновая крошка. Следует отметить, что эпоксидная смола с силоксановой смолой практически не смешиваются, что представляет определенные трудности, поэтому необходимы модифицирующие добавки и пластификаторы.

В работе была получена эпоксидная композиция с использованием расщепленных при 180°C киров, включающих также СКТ, резиновую крошку и пластификатор.

Данный состав имеет следующие физико-механические свойства: предел прочности при разрыве – 1,3 МПа, относительное удлинение – 120%, остаточное удлинение – 20%, водопоглощение – 0,9% – и может быть применен в качестве клеевых мастик и заливных кровельных покрытий со значениями предела прочности на разрыв

не менее 1 МПа и водопоглощения не более 1%, что согласуется с требованиями ГОСТов.

Применяемые в строительной практике клеевые мастики имеют предел прочности при разрыве 0,3–1,0 МПа, относительное удлинение – 30–50%. Высокие значения относительного удлинения также характеризуют положительными свойствами мастики, поскольку они приближаются к синтетическим на основе различных каучуков.

Разработаны составы клеевых мастик и на основе синтетических каучуков СКИ-3, СКС-30-АРКМ-15, СКН-26 и эпокси-дированного каучука ПЭФ-3А, включающих различные модификаторы, пластификаторы, добавки, отвердители и вулканизирующие агенты. Физико-механические свойства этой композиции № 20 следующие:

– предел прочности при разрыве 4,5–4,6 МПа;

– относительное удлинение 462–780%;

– твердость по Шору А, 50–55 усл. ед.;

– эластичность по отскоку, 35–38%;

Температура вулканизации 150°C, время – 45 минут.

Данная композиция № 20 при дополнительном введении перекиси дикумила, эпокси-дированного каучука, отвердителя не ухудшает прочностные показатели, по-видимому, проявляется синергический эффект перекиси дикумила в реакции иницирования и отверждения по эпоксидным группам. Проявляется хорошая совместимость эпокси-дированного каучука с твердыми синтетическими каучуками.

Высокая эластичность данного состава обусловлена природой эпокси-дированного каучука, который улучшает основные физико-механические характеристики. Этот состав является оптимальным для беговых дорожек и может быть рекомендован для укладки на стадионах в качестве спортивного покрытия [7].

В зависимости от природы глины и добавления инициатора полимеризации динитрилазобисизомаляной кислоты (ДАК) композиции № 6 и 7 на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-26 имеют такие характеристики:

предел прочности при разрыве 1,2–2,1 МПа;

относительное удлинение 307–813%;

твердость по Шору А 40–44 усл. ед.;

эластичность по отскоку 48–52%.

Данные композиции № 6 и 7 также могут применяться в качестве спортивных покрытий и беговых дорожек [7]. По-видимому, оксид железа является активатором вулканизации наряду с оксидом цинка и обуславливает прохождение дополнительной сшивки по непредельным связям каучука, а ДАК способствует иницированию реакции полимеризации.

Следует предположить, что только небольшая часть оксида железа, находящегося в глине № 1 и глине № 2, обеспечивает вулканизацию резиновой смеси, совместно с другими активными ингредиентами: оксидом цинка и серой.

Наивысшая прочность 11,6 МПа достигается для смеси каучуков СКИ-3-100 вес. ч. и СКС-30 АРКМ-15-20 вес. ч. (образец № 8). Добавка тефлона обуславливает снижение прочности до 1,9 МПа, почти в 6 раз, снижение относительного удлинения до 550% и повышение эластичности по отскоку с 22 до 70%. По-видимому, высокая прочность объясняется одинаковой природой изопренового и бутадиен-стирольного каучуков, и процесс вулканизации идет с высокой скоростью и селективностью и не осложнен прохождением реакции отверждения по нитрильным группам, как в случае СКН-26. Значения твердости резин № 8 и 9 соответственно 47 и 58 усл. ед.

Тефлон придает композиции на основе СКИ-3 и СКС-30-АРКМ-15 высокоэластичные свойства.

Добавка полиэтилена к изопреновому каучуку СКИ-3, СФ-010А и увеличение количества серы (образец № 13) влияет на предел прочности при разрыве 0,9 МПа и относительное удлинение 476%, так же, как и добавление бутадиен-нитрильного каучука СКН-26 в изопреновый каучук (образец № 1).

Установлено, что, несмотря на отсутствие каолина в композиции № 13 достигается та же прочность, что и у образца № 1, по-видимому, фенолформальдегидная смола обуславливает дополнительную вулканизацию резиновой смеси.

Добавка СКС-30-АРКМ-15 в образец № 1 обуславливает повышение прочностных свойств до 4,8–5,2 МПа, относительного удлинения до 482–550% значения твердости – 48 и эластичности – 34 (образец 3). Найдено, что значения относительного удлинения зависят от времени вулканизации.

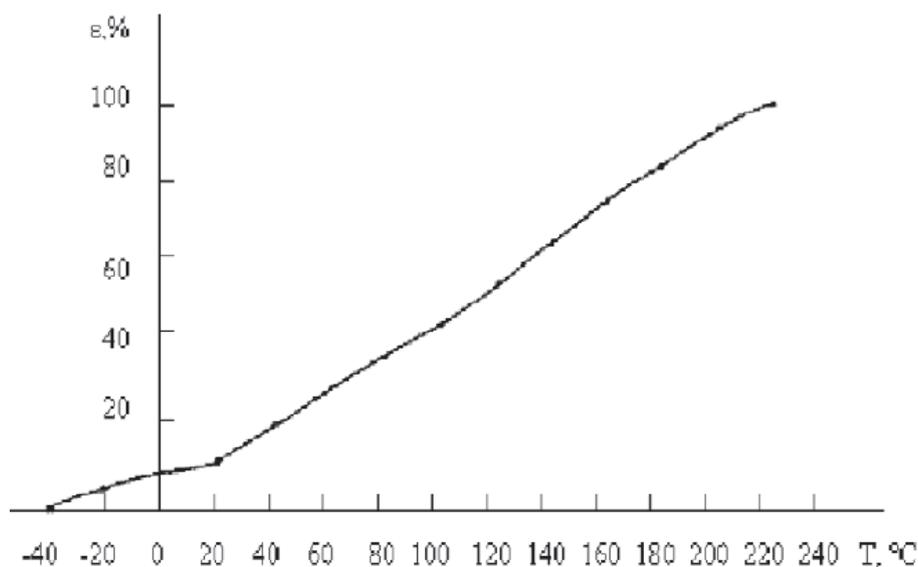
Композиции № 10 и 12 на основе СКЭПТ-40 имеют такие высокие значения прочности при разрыве 2,5–3,0 МПа и относительного удлинения 850–902%. Добавка СФ-010А не влияет на эти свойства (образец № 12). СКС-30-АРКМ-15 резко понижает прочностные свойства в 4–5 раз до 0,6 МПа и относительное удлинение до 60–80%. По-видимому, здесь наблюдается плохая совместимость этиленпропиленовых и бутадиен-стирольных каучуков, что отрицательно влияет на физико-механические параметры.

Композиции с хорошими вязко-упругими свойствами: твердость – 45, эластичность – 50 – возможно получить на основе наиритовой марки «А» каучука при добавлении фосфорнокислого алюминия (кристаллогидрата) и глины с содержанием оксида железа 13 % (образец № 16).

Смесь бутадиенового и бутадиен-нитрильного каучуков обеспечивает высокие

тимальных композиционных материалов, которые можно использовать в качестве спортивных покрытий: беговых дорожек, теннисных кортов, волейбольных и баскетбольных площадок.

На рисунке приведена термомеханическая кривая разложения клеевой мастики № 30 для приклеивания армогидробутила.



Термомеханическая кривая разложения клеевой мастики № 30 для приклеивания армогидробутила, включающей 10%-ный раствор БК в бензине «Галоша», каолин, ЭД-20 и ПЭПА

физико-механические свойства составам № 17 и 21. Так, например, предел прочности при разрыве образца № 16 составляет 2,7–3,0 МПа, относительное удлинение – 210–374%. Оптимальной является композиция № 21 на основе синтетических каучуков: СКД, СКН-26, включающих краситель – кубозоль голубой «К» и вулканизирующий агент – серу.

Физико-механические свойства этого состава (композиция № 21) следующие:

предел прочности при разрыве, МПа	2,9;
относительное удлинение %	452;
твердость по Шору А	57–66;
эластичность по отскоку	28–42.

Данная композиция № 21 имеет оптимальные для беговых дорожек физико-механические параметры и может быть рекомендована в качестве спортивных покрытий [7].

Таким образом, на основе проведенных исследований получена возможность регулирования необходимых физико-механических свойств с целью получения оп-

Как видно из рисунка, размягчение композиции начинается при -40°C , после $+20^{\circ}\text{C}$ разрушается по прямолинейной зависимости от нагрузки. 100%-ная потеря прочности достигается при $+22^{\circ}\text{C}$.

Область высокоэластичной деформации отсутствует. По-видимому, это связано с присутствием эпоксидной смолы в качестве связующего, а бутилкаучук играет роль добавки.

Выводы

1. Показана возможность получения клеевых мастик на основе бутилкаучука и эпоксидной смолы ЭД-20 с различными добавками: каолином и глинами различных месторождений Казахстана.

2. Найдено, что при замене каолина на желтую и зеленую глины также обуславливается возможность разработки клеевых мастик с высокими значениями прочности на разрыв и относительным удлинением.

3. Установлено модифицирующее влияние полимерных связующих: эпоксидной смолы и силикоанового каучука на природные кыры (битумсодержащие породы), увеличивающих прочность клеевых мастик.

4. Показана возможность получения клеевых мастик и спортивных покрытий.

Список литературы

1. Абдикаримов М.Н., Жубанов Б.А., Кусаинова А.Ш., Никонов В.С., Тургумбаева Р.Х., Турарбаев К.Т. Технология получения кровельных материалов на основе синтетических каучуков с наполнителями – глинами различных месторождений Казахстана // Проблемы технологии и экономики строительных материалов: межвузовский сборник научных трудов, Каз ГАСА. – Алматы, 1999. – С. 107–117.

2. Абдикаримов М.Н., Выштаев И.И. Рациональное использование промышленных отходов в регионе. – Караганда, 1989. – С. 89–90.

3. Абдикаримов М.Н., Абдыкадырова З.Д., Кусаинова А.Ш. Рациональное использование производства с применением экологически чистых технологий в текстильной

и кожевенно-обувной отраслях легкой промышленности. – Джамбул, 4–6 июня 1990. – С. 69–70.

4. Абдикаримов М.Н., Жубанов Б.А., Байболов С.М., Тургумбаева Р.Х., Сабырбаева Ш.А., Садчиков И.Я. Процессы пиролиза и разработка полимерных композиционных материалов в качестве спортивных покрытий // Проблемы технологии и экономики строительных материалов: межвузовский сборник научных трудов, Каз ГАСА. – Алматы, 1999. – С. 89–100.

5. Абдикаримов М.Н. Монолитные покрытия на основе модифицированных каучук-эпоксидных соединений для плоскостных спортивных сооружений // Естественно-гуманитарные науки и их роль в реализации программы индустриально-инновационного развития Республики Казахстан: труды III Международной научно-практической конф. – Алматы, 2007. – С. 121–123.

6. Гринин А.С., Новиков В.Н. Промышленные и бытовые отходы. Хранение, утилизация, переработка. – М.: Изд-во Тоговый Дом «Гранд», 2002. – 331 с.

7. Байболов С.М. Специальные материалы для спортивного строительства. – Алма-Ата: Казахстан, 1980. – 128 с.

8. Надилов Н.К. Нефть и газ Казахстана. – Алматы, 1995. – Ч. 2. – 400 с.