Journal of International Scientific Publications:
Materials, Methods & Technologies, Volume 7, Part 3
ISSN 1313-2539, Published at: http://www.scientific-publications.net

FILLED COMPOSITES BASED ON RIGID AND PLASTICIZED POLYVINYLCHLORIDE

Engel R. Galimov[1], Aleksandr M. Muhin[1]
[1]Kazan State Technical University. AN Tupolev, 420111, Kazan, Russian Federation
E-mail: material@material.kstu-kai.ru

Abstract

Efficiency of modified hard and plasticized polyvinyl chloride fillers of different chemical composition. The features and patterns of change in the rheological, thermal and dielectric properties of filled composites for various applications. offered evidence-based recommendations for obtaining composite materials based on their purpose

Key words: *Polyvinyl chloride fillers modification efficiency, properties, application*

ВВЕДЕНИЕ

В полимерном материаловедении за последние десятилетия достигнуты значительные успехи за счет углубления и развития физических представлений о природе высокомолекулярных соединений и способах целенаправленного регулирования их технологических и специальных свойств методами физической, физико-химической и химической модификации. Одним из наиболее крупных достижений в полимерном материаловедении является создание композиционных материалов, среди которых особое место по эффективности применения и разнообразию свойств занимают дисперсно-наполненные материалы, в том числе на основе такого крупнотоннажного полимера, как поливинилхлорида (ПВХ) [1-3]. Неуклонный рост объемов промышленного производства и применения композиционных материалов на основе ПВХ обусловлен возможностью получения различных видов полимера (суспензионный, эмульсионный, блочный), способностью его к модификации, неограниченной сырьевой базой, а также сочетанием ценных технических свойств. Существует чрезвычайно широкий марочный ассортимент композиций на основе ПВХ, среди которых наиболее широко применяются в современной технике жесткие и пластифицированные композиции, отличающиеся содержанием различных модифицирующих добавок, технологическими и эксплуатационными свойствами, а также функциональным назначением [4]. Одним из эффективных способов совершенствования свойств и удешевления ПВХ композиций является использование в их составе техногенных отходов, выполняющих функции наполнителей. Для разработки наполненных ПВХ композиций с регулируемым уровнем свойств необходимо установление взаимосвязи их вязкоупругих показателей со структурно-морфологическим строением матричного полимера, природой, количеством, дисперсностью и другими характеристиками наполнителей, а также физико-химическими явлениями на границе раздела компонентов, возникающими в процессе модификации.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ: жесткие и пластифицированные композиции на основе ПВХ, модифицированные наполнителями. В качестве пластификаторов в рецептуры мягких композиций вводили фталатный и фосфатный пластификаторы; диоктилфталат (ДОФ) и трикрезилфосфат (ТКФ), содержание которых меняли от 10 до 50 масс. ч. на 100 масс. ч. полимера. В качестве наполнителей использовали побочные продукты целлюлозно-бумажных

и гидролизных производств: карамель (К), шлам сточных вод (ШСВ) и последрожжевой остаток (ПДО).

Карамель - отход дрожжевого производства, получающийся при инверсии водных предгидролизатов древесины. Порошкообразный продукт темно-коричневого цвета с плотностью 1400 кг/м^3. Состав, в %: лигнин Класона 91,5; зола 4,8; смолы и жиры 2,0; .водорастворимые вещества 1,7. Функциональный состав, в %: метоксильные группы 7,0-10,2; карбонильные группы 2,5-6,1; фенольные гидроксильные группы 2,2-5,1; карбоксильные труппы 0,7-2,0. Элементный состав, в %: углерод 60,0-63,6; водород 5,5-6,3; кислород 29,2-30,1.

Шлам сточных вод - отход в производстве целлюлозы сульфатным способом на Байкальском целлюлозно-бумажном комбинате, представляющий собой порошкообразный продукт темно-коричневого цвета с плотностью 1380 кг/м^3. Состав, в %: лигнин Класона 35-60; минеральные вещества 1-25; целлюлозное волокно 5-15; смолы и жиры 0,2-2,5; водорастворимые вещества - остальное. Функциональный состав, в %: метоксильные группы 12-13; карбонильные группы 6,5-8,0; карбоксильные группы 2,5-5,0. Элементный состав, в %: углерод 62-68; водород 5,6-6,7; кислород 22-31; сера 1,5-3,0.

Последрожжевой остаток - отход производства кормовых дрожжей, получающийся при сушке упаренной последрожжевой бражки. Порошкообразный продукт темно-коричневого цвета с плотностью 1360 кг/м^3. Состав, в %: минеральные вещества 15; сульфаты 33; смоляные вещества 10,2; нерастворимые в 72%-й серной кислоте 15,8; истинный белок 18,2; гуминовые кислоты 13. Основная часть неорганических включений присутствует в виде сульфатов. ПДО содержит достаточно высокое количество (15-18%) как лигниновых веществ, так и веществ белкового характера. В ПДО присутствуют функциональные группы, характерные для лигнинов, белков и полисахаридов.

Наполнители подвергали предварительно механическому размолу, а затем диспергировали на планетарной мельнице «Активатор 2SL» до получения частиц с различной дисперсностью. Гранулометрический состав наполнителей определяли на лазерном микроанализаторе «Analizette-22». Содержание наполнителей меняли от 1 до 30 масс. ч.

Образцы для исследований свойств композиций получали смешением исходных компонентов с последующей термопластикацией полученных смесей компонентов в определенных сочетаниях и соотношениях на лабораторных вальцах при оптимальных температурно-временных режимах. Пластифицированные композиции предварительно подвергали желатинизации при 80-90°С в течение 24 час.

Для оценки вязкоупругих свойств расплавов исследования проводили на капиллярном визкозиметре постоянных давлений. Пленки, полученные методом термопластикации, закладывали в рабочую камеру вискозиметра, уплотняли и выдерживали в течение оптимального времени при фиксированной температуре до перевода материала в вязкотекучее состояние под давлением 2-3 МПа. Измерения объемного расхода расплавов материала и время истечения проводили при различных фиксированных нагрузках после достижения стационарного установившегося течения расплава через капилляр с выбранным соотношением длины и диаметра, с последующим расчетом величин напряжения и скорости сдвига по известной методике.

На fig. 1 и 2 в качестве примера представлены концентрационные зависимости изменения эффективной вязкости ($\eta_э$) расплавов жестких и пластифицированных композиций, наполненных ПДО и ШСВ при различных температурах и режимах деформирования.

ISSN 1313-2539, Published at: http://www.scientific-publications.net

Анализ концентрационных зависимостей вязкости жестких ПВХ композиций показывает, что введение малых доз ПДО и ШСВ приводит к снижению вязкости расплавов композиций, а по мере увеличения содержания наполнителей наблюдается возрастание вязкости расплавов. Повышение температуры и интенсивности деформирования при реологических испытаниях приводит к уменьшению степени снижения и повышения эффективной вязкости расплавов соответственно в области малых и больших содержаний ПДО и ШСВ.

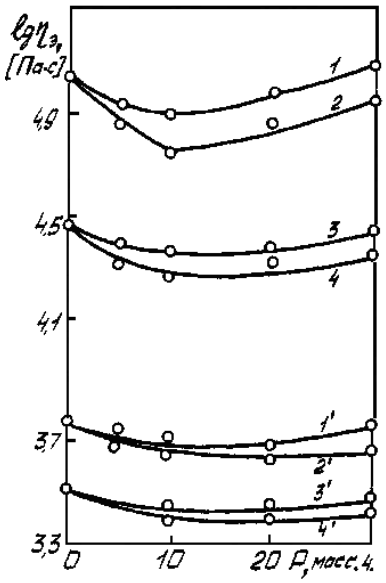


Fig. 1. Зависимость вязкости жесткого ПВХ от содержания ПДО и ШСВ.

Кривые 1 и 1', 2 и 2' (180°), 3 и 3', 4 и 4' (190°) при $lg\ \tau$ = 5,4 и 5,6 [Па]

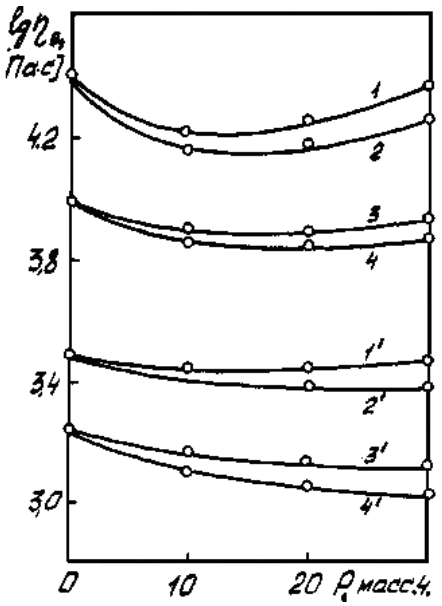


Fig. 2. Зависимость вязкости пластифицированного ПВХ от содержания ПДО и ШСВ.

Кривые 1 и 1', 2 и 2' (180°), 3 и 3', 4 и 4' (190°) при $lg\ \tau$ = 5,2 и 5,5 [Па] Содержание ДОФ-10 масс. ч.

Для мало пластифицированных композиций, содержащих ПДО и ШСВ эффект малых добавок наблюдается лишь при температуре 180°С и сравнительно низких значениях напряжения сдвига. Увеличение содержания пластификатора до 50 масс. ч. приводит к монотонному снижению эффективной вязкости расплавов по мере повышения степени наполнения при всех режимах испытания. Причем, чем выше температура и степень деформирования композиций, тем больше степень снижения вязкости расплавов. Таким образом, выбранные наполнители проявляют модифицирующее действие тем выше, чем больше в полимерных композициях содержание пластификатора, выше температура и степень деформирования.

Наличие глобулярной структуры ПВХ и ее влияние на изменение реологических свойств можно оценить исследованием изменения вязкости расплавов в зависимости от способов подготовки исходных ПВХ композиций. В работе проведено исследование влияние механотермического воздействия на сохранение структуры полимера в процессе переработки и изменение вязкостных свойств расплавов. Были исследованы реологические свойства ПВХ композиций в порошкообразном состоянии, полученных простым механическим смешиванием

ISSN 1313-2539, Published at: http://www.scientific-publications.net

исходных компонентов, и в виде отвальцованных пленок. На fig. 3. в качестве примера представлены зависимости эффективной вязкости расплавов ПВХ от содержания Карамели при различных температурах. Видно, что расплавы композиций, полученные в порошкообразном состоянии, имеют меньшую вязкость, чем расплавы предварительно отвальцованные. Это объясняется тем, что в процессе гомогенизации исходной массы и формировании пленки в вязкотекучем состоянии в результате механотермических воздействий происходит частичное разрушение надмолекулярных образований полимера, наблюдается взаимодействие поверхности наполнителя с подвижными макромолекулами полимера и образование межфазных слоев. При этом возможно также некоторое структурирование ПВХ вследствие механохимических процессов.

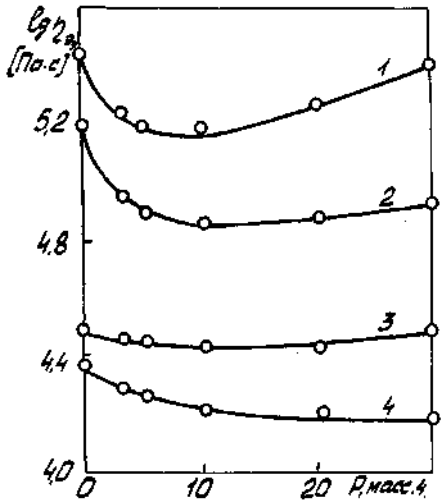


Fig. 3. Зависимость вязкости ПВХ содержания наполнителя.

Кривые 1 и 1' при 160° и 190°С. *lg* τ = 5,4[Па] для отвальцованных композиций, 2 и 2' при тех же режимах для порошкообразных композиций.

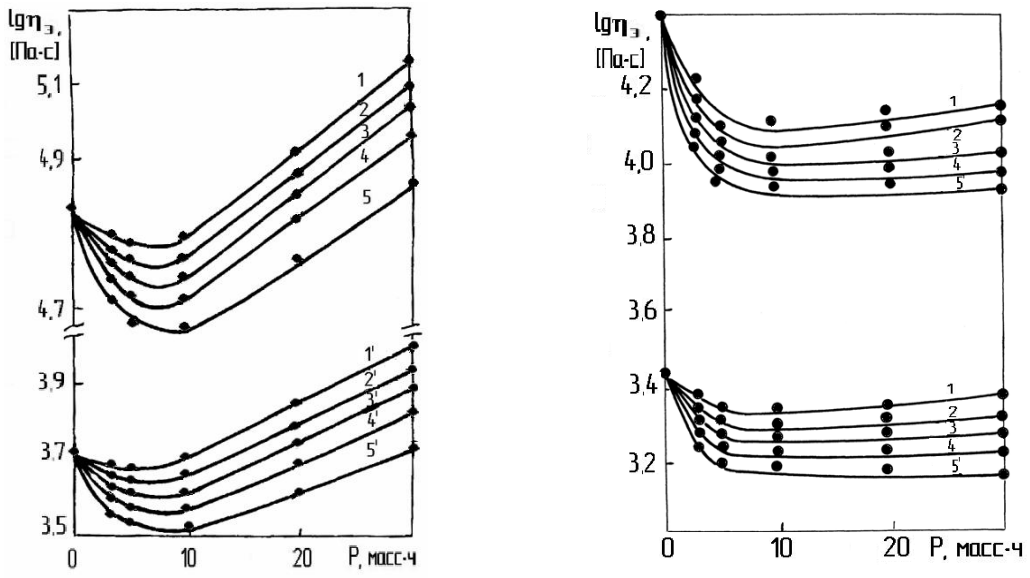
Расплавы ПВХ композиций, полученные механическим смешением исходных порошкообразных компонентов, испытывают механотермические воздействия лишь в процессе течения расплавов

Одним из важнейших параметров наполнителя является дисперсность, которая определяет величину поверхности раздела фаз, от которой, в конечном счете, зависят свойства полимерных композиций. Рассмотрим влияние дисперсности наполнителей на изменение свойств ПВХ композиций. Фракционирование технических лигнинов проводили с использованием стандартного набора сит. В результате фракционирования получали фракции наполнителей с размером частиц: < 50; 50-63; 63-100; 100-160; 160-200 мкм, которые использовали в качестве ингредиентов в составе ПВХ композиций.

На fig. 4 и 5 в качестве примера представлены зависимости эффективной вязкости расплавов непластифицированного и пластифицированного 50 масс. ч. ДОФ композиций от содержания Карамели различной дисперсности при фиксированных напряжениях сдвига. Видно, что для всех композиций с увеличением размера частиц наполнителя наблюдается усиление эффекта

аномального снижения $\eta_э$, а минимум вязкости достигается при больших содержаниях наполнителя. При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя наблюдается постепенное возрастание величины $\eta_э$ непластифицированных композиций, причем менее резкое, чем при введении наполнителя с большим размером частиц. Для пластифицированных же композиций дальнейшее увеличение концентрации вводимого наполнителя также приводит к небольшому монотонному возрастанию $\eta_э$ при содержании наполнителя размером частиц < 50 мкм и 50-63 мкм и почти не изменяет ее, если они содержат частицы размером 63-100, 100-160, 160-200 мкм. Наблюдаемое увеличение эффекта аномального снижения вязкости расплавов с увеличением размера частиц и смещение концентрационного положения минимума можно объяснить тем, что более крупные частицы наполнителя образуют менее прочную коагуляционную структуру и при больших концентрациях. Кроме того, с уменьшением размера частиц снижается возможность разрыва проходных цепей, так как большая доля частиц может располагаться в межструктурном пространстве полимера и раньше возрастает эффективный объем фазы наполнителя. При введении наполнителя с меньшим размером частиц минимум достигается при меньших его содержаниях, так как при этом возможно образование прочной коагуляционной структуры. Кроме того, растет эффективный объем наполнителя, что начинает превалировать над эффектом снижения $\eta_э$ вследствие образования рыхлых слоев в граничных областях и разрыва проходных цепей при сдвиговом деформировании.

Более резкое возрастание $\eta_э$ при больших содержаниях наполнителя по мере уменьшения размера частиц можно объяснить образованием более прочных коагуляционных структур и большим возрастанием эффективного объема, чем в случае более крупнодисперсного наполнителя.



Установлено уменьшение степени снижения и повышения вязкости в области малых и больших концентраций наполнителя. В первом случае оно, связано, очевидно, с тем, что увеличение напряжения сдвига приводит к повышению подвижности кинетических единиц течения полимерной системы и в целом увеличивается возможность образования межмолекулярных

ISSN 1313-2539, Published at: http://www.scientific-publications.net

связей. Кроме того, по мере увеличения напряжения сдвига происходит уменьшение толщины разрыхленных участков в межфазных слоях и все это способствует усилению суммарного взаимодействия в наполненной системе, выражающееся в менее резком снижении эффективной вязкости. Уменьшение же степени повышения $\eta_э$ с увеличением напряжения сдвига в области больших содержаний наполнителя можно объяснить разрывом межмолекулярных связей при деформировании и ослаблением вследствие этого суммарного взаимодействия в наполненных композициях.

Одним из определяющих факторов, оказывающих существенное влияние на свойства наполненных систем, является наличие межфазных слоев (МФС), образующихся при адсорбции макромолекул полимеров на поверхности дисперсной фазы наполнителей. При этом свойства наполненных композиций существенно изменяются по сравнению со свойствами исходного полимера вследствие возникновения МФС и структурных преобразований непосредственно у поверхности наполнителя. В данной работе оценка толщины МФС проводилась с использованием реологического и калориметрического методов.

Сущность реологического метода заключается в том, что путем определения отношения вязкости дисперсии к вязкости дисперсионной среды и применения того или иного уравнения, связывающего вязкость суспензии с вязкостью дисперсионной среды и объемной долей дисперсной фазы, находят кажущийся объем дисперсной фазы. Разность между кажущимся и действительным объемами и дает эффективный объем адсорбированного (межфазного) слоя. Как известно, для расплавов ПВХ характерно аномальное поведение в процессе сдвигового деформирования, которое связано, прежде всего, со структурной организацией этого полимера. В процессе наполнения возможно также образование коагуляционной структуры наполнителя и межмолекулярных связей в МФС. Указанные эффекты препятствуют использованию данного метода без ограничений. Для полимерных систем, проявляющих аномалию, находят наименьшее значение $\eta_э$, экстраполируя ее к бесконечному напряжению сдвига. При таких условиях определяющий вклад в реологическое поведение системы вносят форма и концентрация частиц дисперсной фазы.

На fig. 6. в качестве примера представлена зависимость эффективной вязкости ПВХ композиций при различных содержаниях Карамели от обратной величины напряжения сдвига. Экстраполируя к нулевому значению величины $1/\tau$, находим наименьшие значения $\eta_э$ наполненных ПВХ композиций и определяем значения толщины МФС (δ).

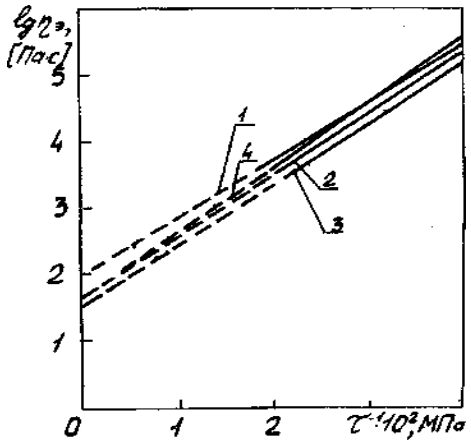


Fig. 6. Зависимость вязкости ПВХ от обратной величины напряжения сдвига.

Кривые 1, 2, 3, 4 соответствуют содержанию 0, 10, 20, 30 масс. ч. наполнителя. Т=180°С.

Оценка δ калориметрическим методом проводилась путем измерения величины скачка теплоемкости в процессе расстекловывания или стеклования полимерных композиций. Определение объемной доли полимера в межфазовом слое и толщины последнего проводилось по результатам теплофизических измерений теплоемкости (*Ср*).

ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований вязкоупругих и упруго-прочностных свойств установлено, что эффекты, проявляющиеся в различном характере изменения свойств при наполнении жестких и пластифицированных композиций, обусловлены микрогетерогенной глобулярной структурой матричного полимера, различной подвижностью структурных образований полимера и степенью межмолекулярного взаимодействия на границе раздела компонентов и в области малых и больших содержаний модификаторов. Проведена оценка толщины межфазных слоев наполненных композиций различными методами. Показано влияние степени модификации на изменение толщины межфазных слоев, влияющих на изменение свойств наполненных композиций. Таким образом, экспериментальные данные позволили установить особенности и закономерности изменения вязкоупругих свойств жестких и мягких ПВХ композиций при различных содержаниях и сочетаниях пластификаторов и дисперсных наполнителей. Установлено, что характер и интервалы изменения свойств исследованных композиций определяются природой, количеством и соотношением модифицирующих добавок.

REFERENCES

1. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. /Под ред. Ф. Гроссмана. 2- е издание. Пер. с англ. под ред. В.В. Гузеева. Санкт-Петербург: Изд-во НОТ, 2009г., - 608 с.

2. Ульянов В.М., Рыбкин Э.П., Гуткович А.Д., Пишин Г.А. Поливинилхлорид. Москва: Химия, 1992г., - 288 с.

3. Гузеев В.В. Структура и свойства наполненного поливинилхлорида. Санкт-Петербург: Изд-во НОТ, 2012г., - 608 с.

4. Галимов Э.Р. Композиционные материалы на основе поливинилхлорида и промышленных отходов. Казань: Казан. гос. техн. ун-т, 1995. – 184 с.