

**TECHNOLOGICAL AND OPERATIONAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS
BASED ON MODIFIED POLYVINYL CHLORIDE**

Engel R. Galimov¹, Aleksandr. M. Muhin², Nazira Ya. Galimova¹,
Sergei V. Kuryntsev¹, Vladimir G. Shibakov².

¹Kazan national research university named after A.N. Tupolev – KAI,
420111, Kazan, Russian Federation,

²Kama State Academy of Engineering-Economic, 423810, N. Chelny, Russian Federation

E-mail: kstu-material@mail.ru

Abstract

The efficiency of the development of composite materials by modifying PVC ultrafine fillers and polymeric additives in their various combinations and ratios has been considered. The regularities of changes in the rheological, thermal and deformation-strength properties of composite materials in a wide range of temperatures and deformation modes have been defined.

Key words: *Composite materials, polyvinylchloride, modification, properties.*

Рассмотрена эффективность разработки композиционных материалов путем модификации поливинилхлорида ультрадисперсными наполнителями и полимерными добавками при различных их сочетаниях и соотношениях. Определены закономерности изменения реологических, теплофизических и деформационно-прочностных свойств композиционных материалов в широком диапазоне температур и режимов деформирования.

Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из самых распространенных и востребованных термопластичных полимеров. Однако ПВХ как индивидуальный полимер не применяется вследствие высокой вязкости расплава и низкой термической стабильности в условиях переработки и эксплуатации готовых изделий [1]. Поэтому ПВХ перерабатывается в изделия исключительно в модифицированном виде в сочетании с термостабилизирующими и другими целевыми добавками в виде наполнителей, пластификаторов и т. п. Среди промышленно важных полимеров по способности к модифицированию ПВХ занимает одно из ведущих мест. Многие известные закономерности изменения структуры и свойств, происходящие при модификации ПВХ, особенно для сложных многокомпонентных систем, могут иметь свои специфические особенности, которые открывают практически неограниченные возможности получения ПВХ композиций с заданным комплексом свойств. Поэтому исследования, направленные на разработку физико-химических основ модифицирования ПВХ различными добавками с целью получения полимерных материалов с улучшенными техническими свойствами для производства широкой номенклатуры изделий являются актуальными и требуют дальнейшего развития.

Для разработки композиционных материалов был выбран суспензионный поливинилхлорид марки ПВХ – С7058М. В качестве термостабилизатора использовалась смесь стеарата кальция и силиката свинца (по 3 масс. ч. на 100 масс. ч. ПВХ). Пластификаторами служили диоктилфталат (ДОФ) и диоктилсебацинат (ДОС), содержание которых меняли от 10 до 50 масс. ч. В качестве дисперсных наполнителей были выбраны соединения органической и неорганической природы.

Органические наполнители в виде лигнинсодержащих соединений (ЛСС): гидролизный лигнин (ГЛ), щелочные сульфатные лигнины (ЩСЛ) и лигносульфонаты (ЛС) представляют собой продукты химической переработки древесного сырья различного химического состава и строения [2]. Неорганические наполнители сложного химического состава в виде бегхаузовой пыли (БП) и алюмонатриевых отходов (АНО) являются побочными продуктами литейных и гальванических производств [3]. Диспергирование наполнителей осуществляли на планетарной мельнице до получения частиц с размерами от 20 до 500 мкм. Интегральное и дифференциальное распределение размеров частиц наполнителей определяли на дифракционном (лазерном) анализаторе Analysette 22. Содержание наполнителей в композициях меняли от 1 до 30 масс. ч.

Полимерными модификаторами ПВХ были выбраны синтетические каучуки (СК) и термоэластопласты (ТЭП), а также их композиции в различных сочетаниях и соотношениях. В качестве полимерных добавок использовались синтетические каучуки: дивинилстирольный (СКД); этиленпропиленовый (СКЭПТ); метилстирольный (СКМС); бутадиеннитрильные (СКН-18, СКН-26, СКН-40); фторсодержащие (СКФ-26, СКФ-32); уретановый (СКУ-8); бутадиеновый (СКС); изопреновый (СКИ); бутилкаучук (БК). Содержание каучуков меняли от 1 до 10 масс. ч.

В качестве смесевых термоэластопластов были выбраны композиции с различным соотношением синтетических этиленпропиленовых и изопреновых каучуков с полиэтиленом высокого давления: ТЭП-1 (70СКЭПТ : 30ПЭВД); ТЭП-2 (70СКИ : 30ПЭВД); ТЭП-3 (35СКЭПТ : 35СКИ : 30 ПЭВД). Содержание ТЭП меняли от 1 до 10 масс. ч.

Для проведения исследований готовились термостабилизированные ПВХ композиции, модифицированные дисперсными наполнителями, пластификаторами и полимерными добавками, как в отдельности, так и при различных их сочетаниях и соотношениях. Образцы для исследований готовились путем смешения исходных компонентов на смесительном оборудовании, термопластикации полученных композиций на двухшнековом лабораторном экструдере с последующим вальцеванием при оптимальных режимах.

Реологические свойства композиционных материалов оценивали с использованием капиллярного вискозиметра постоянного давления. Термомеханические испытания композиций проводили на трехканальной автоматической установке. Деформационно-прочностные свойства композиций определяли на универсальной испытательной машине и маятниковом копре.

Исследование реологических свойств ПВХ композиций в широком диапазоне температурно-силовых воздействий обусловлено необходимостью оптимизации процессов их переработки через расплавы различными методами. Основным технологическим параметром, определяющим поведение полимерных материалов в процессе переработки, является эффективная вязкость (η_e) расплавов. Изучение вязкостных свойств проводилось на капиллярном вискозиметре при установившемся течении расплавов в широком диапазоне температур (160 - 200°C) и режимов деформирования. На основе полученных экспериментальных данных построены кривые течения ПВХ-композиций в координатах: $\lg \dot{\gamma} - \lg \tau$. В качестве примера на *fig. 1* показаны кривые течения ПВХ, наполненного лигносульфонатом.

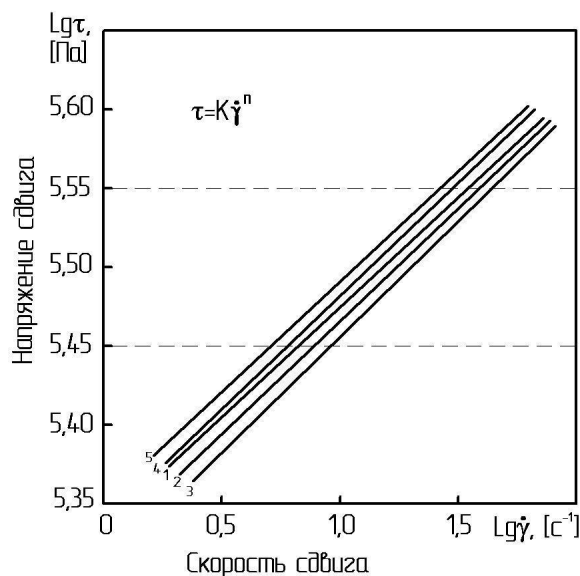


Fig. 1. Кривые течения расплавов ПВХ–композиций. Кривые 1, 2, 3, 4, 5 соответствуют содержанию 0, 3, 10, 20, 30 масс. ч. ЛС. $T = 180^{\circ}\text{C}$.

Видно, что на кривых течения наблюдается участок, соответствующий структурной (эффективной) вязкости, который описывается степенным уравнением Оствальда-Де-Вилла:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n, \quad (1)$$

где τ – напряжение сдвига, Па·с; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, с^{-1} ; K – константа; n – степень неньютоновского поведения расплавов (индекс течения).

Характер развития аномалии вязкости в соответствии с уравнением (1) для каждой композиции оценивался по наклону кривых течения; т.е. индексу течения:

$$n = \frac{d(\lg \tau)}{d(\lg \dot{\gamma})}, \quad (2)$$

По кривым течения при фиксированных напряжения сдвига определялись значения эффективной вязкости и строились концентрационные зависимости при различных температурах и режимах деформирования.

На fig. 2 и 3 в качестве примера представлены зависимости эффективной вязкости расплавов жестких и пластифицированных ПВХ композиций от содержания лигносульфоната. Видно, что изменение вязкости для всех композиций носит экстремальный характер. Введение небольших количеств ЛС (до 15 масс. ч.) приводит к аномальному понижению вязкости, а при дальнейшем увеличении содержания наполнителя наблюдается её плавное увеличение. Причем, как для жестких, так и пластифицированных ПВХ–композиций характерно уменьшение эффекта снижения и повышения вязкости расплавов соответственно в области малых и больших содержаний ЛС с увеличением количества пластификатора, температуры и напряжения сдвига.

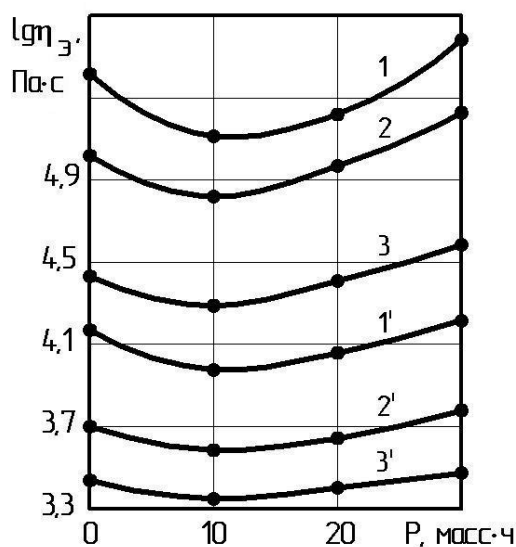


Fig. 2. Концентрационная зависимость эффективной вязкости расплавов жестких ПВХ-композиций. Кривые 1 и 1' (170°C); 2 и 2' (180°C); 3 и 3' (190°C) соответственно при $\lg \tau = 5,5$ и 5,7 [Па].

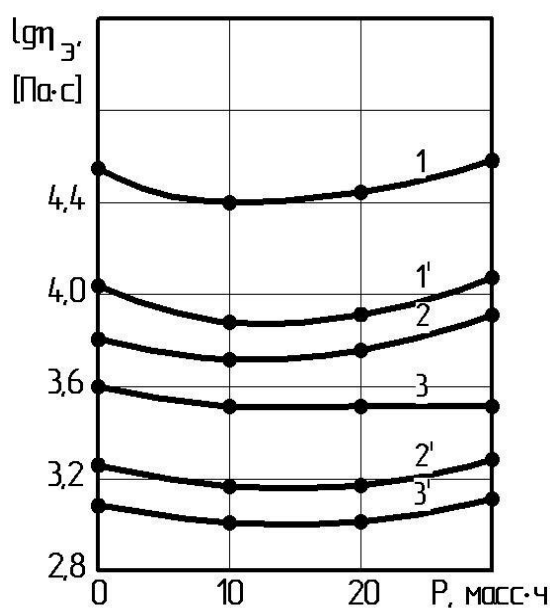


Fig. 3. Концентрационная зависимость эффективной вязкости расплавов пластифицированных ПВХ композиций. Кривые 1 и 1' (170°C); 2 и 2' (180°C); 3 и 3' (190°C) соответственно при $\lg \tau = 4,8$ и 5,0 [Па]. Содержание ДОФ – 30 масс.ч.

Аналогичная картина изменения вязкости наблюдается и для ПВХ композиций, наполненных другими добавками как органической, так и неорганической природы.

Обобщая экспериментальные данные, по изменению вязкостных свойств расплавов наполненных ПВХ композиций, можно сделать заключение, что при введении небольших количеств дисперсных наполнителей в микрогетерогенную структуру ПВХ происходит их распределение в межструктурных областях полимерной матрицы, что приводит одновременно к возникновению двух одновременно протекающих процессов.

Первый процесс связан с увеличением подвижности кинетических единиц течения в направлении сдвигового деформирования за счет разрыва проходных цепей, связывающих глобулярную структуру. Второй процесс обусловлен межструктурным взаимодействием и образованием межмолекулярных связей между макромолекулами, расположенными на поверхности структурных элементов полимера и поверхностью дисперсных наполнителей. Подобное взаимодействие приводит к иммобилизации определенного объема полимера поверхностью наполнителей и образованию адсорбированных граничных межфазных областей. В непосредственной близости от поверхности наполнителя находится плотный адсорбированный слой полимера, а за ним следует более рыхлый приграничный слой. Сдвиговые напряжения, действующие на расплав в процессе течения, вызывают разрыв связей по межфазным границам, и в первую очередь, по рыхлым слоям.

Снижение эффективной вязкости расплавов ПВХ композиций в области малых содержаний наполнителей свидетельствует о преобладающем влиянии в процессе течения первого процесса. По мере увеличения содержания наполнителя происходит постепенный переход полимера в граничные слои и в результате этого увеличивается концентрация полимера, находящегося в граничной области, что приводит к увеличению эффективного объема наполнителя и закономерному повышению вязкости.

Наблюдаемый эффект уменьшения степени снижения и повышения вязкости расплавов соответственно в области малых и больших содержаний дисперсных добавок по мере повышения температуры, напряжения сдвига и содержания пластификаторов можно объяснить возрастанием подвижности структурных элементов, разрывом связей между ними, т.е. снижением влияния поверхностных слоев наполнителя на плотность упаковки приграничных слоев полимера, а также повышением свободного объема в полимерной системе. Кроме того, введение пластификаторов приводит к блокированию частиц наполнителя и снижению адсорбционного взаимодействия поверхности добавок с полимерной матрицей.

Таким образом, использование представлений о надмолекулярной структуре ПВХ, как совокупности глобул, связанных между собой проходными цепями, позволяет оценить относительный вклад каждого из одновременно протекающих процессов на изменение вязкостных свойств расплавов наполненных композиций.

Полученные экспериментальные данные и их интерпретация с использованием представлений о надмолекулярной структуре ПВХ, сохраняющейся в процессе течения расплавов, подтверждаются электронномикроскопическими исследованиями (fig. 4). Видно, что для жестких композиций характерно наличие четко выраженных глобулярных структур, границы раздела которых по мере увеличения содержания наполнителя размываются. Для пластифицированных композиций также наблюдается размытие граничных зон с увеличением содержания наполнителя и пластификатора, что подтверждает вышесказанные предположения о механизме влияния модифицирующих добавок на изменение вязкостных свойств.

Эффективность модифицирующего действия наполнителей в значительной мере определяется дисперсностью частиц. Для оценки влияния дисперсности лигнинсодержащих соединений проводили их фракционирование и получали наполнители с размерами частиц: ≤ 50 ; 50 - 63; 63 - 100; 100 - 160; 160 - 200 мкм. С использованием каждой фракции методом термопластичности

получали жесткие и пластифицированные ПВХ композиции с различным содержанием наполнителей, а также их смесей с пластификаторами.

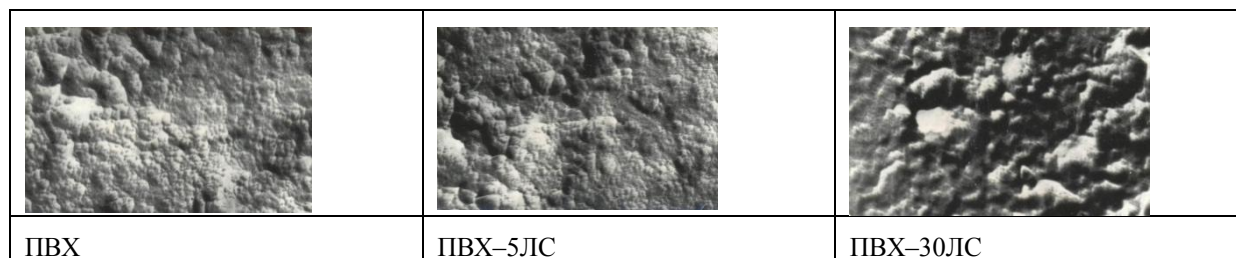


Fig. 4. Морфология образцов ПВХ от содержания наполнителя (x16000)

Исследования реологических свойств ПВХ композиций, модифицированных термоэластопластами позволили установить, что введение полимерных модификаторов приводит к заметному снижению эффективной вязкости, причем максимальное снижение наблюдается при использовании ТЭП-2 и ТЭП-3, содержащих в составах изопреновый каучук.

В качестве примера на fig. 5 представлены результаты исследований деформационно-прочностных свойств полимерных смесей.

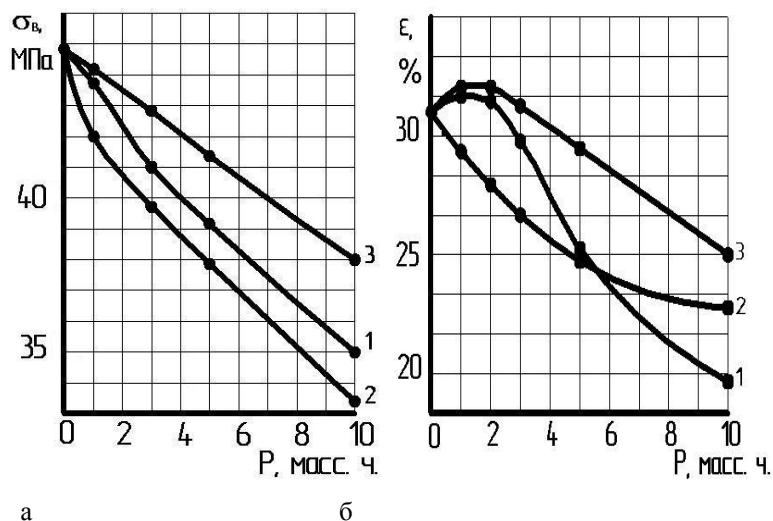


Fig. 5. Зависимость предела прочности при растяжении (а) и относительного удлинения при разрыве (б) композиций от содержания ТЭП. Кривые 1, 2, 3 – соответственно для композиций, модифицированных ТЭП-1, ТЭП-2, ТЭП-3.

Видно, что по мере увеличения содержания ТЭП наблюдается монотонное снижение предела прочности и относительного удлинения. Для композиций, модифицированных ТЭП, содержащими в своём составе этиленпропиленовый каучук, наблюдается незначительное увеличение относительного удлинения в области малых добавок (до 2 масс. ч.).

Исследования термомеханических свойств систем: ПВХ - ТЭП показали, что по мере увеличения содержания полимерных модификаторов величины T_c и T_g снижаются, особенно это заметно проявляется для температуры текучести, что обусловлено повышенной подвижностью структурных образований в области температур текучести ПВХ композиций.

На основании проведенных исследований можно сделать заключение, что термоэластопласты повышают перерабатываемость ПВХ композиций, что проявляется в снижении их эффективной вязкости и температуры текучести.

При разработке ПВХ композиций, модифицированных синтетическими каучуками для большинства смесей обнаруживается эффект малых добавок, проявляющийся в заметном изменении свойств, при небольших содержаниях каучуков [5]. Для разработки конструкционных материалов большой интерес представляют также комбинированные способы модификации ПВХ путем сочетания наполнителей с небольшим содержанием СК и ТЭП (5 - 10 масс.ч.).

Комплексные исследования многокомпонентных систем типа: ПВХ –дисперсные наполнители – полимерные добавки позволили выявить, что во всем интервале содержания органических и неорганических наполнителей при малом содержании СК и ТЭП (5 – 10 масс. ч.) наблюдается экстремальное изменение технологических и эксплуатационных характеристик. Причем наиболее заметное изменение свойств наблюдается при содержании в ПВХ композициях небольших количеств наполнителей, что обусловлено формированием межфазных и переходных слоёв на границах раздела компонентов смесей. Образование граничных слоев приводит к изменению плотности упаковки и подвижности структурных образований полимерных композиций, а также возникновению ориентационных и других эффектов [6].

В качестве примера на fig. 6 представлены обобщенные данные по изменению исследованных свойств композиционных материалов на основе ПВХ.

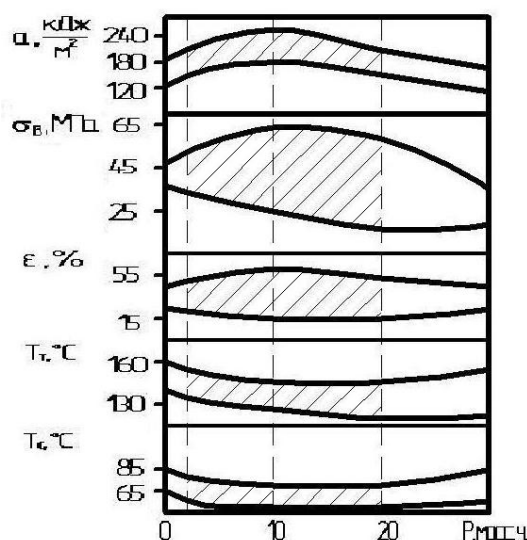


Fig. 6. Характер и интервалы изменения свойств ПВХ композиций от концентрации ГЛ, ЩСЛ, ЛС, БП, АНО. Содержание СК и ТЭП - 5 и 10 масс. ч.

ВЫВОДЫ

Таким образом, на основании проведенных исследований установлены особенности модифицирующего действия различных по природе дисперсных наполнителей и полимерных добавок, как в отдельности, так и при оптимальном их сочетании. Определены закономерности изменения реологических, термомеханических и деформационно-прочностных свойств композиционных материалов в широком интервале соотношения модифицирующих добавок, температур и режимов деформирования. Выявлен эффект малых добавок, проявляющийся в заметном изменении свойств композиций, обусловленный спецификой структурно-морфологического строения ПВХ.

REFERENCES

1. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. /Под ред. Ф. Гроссмана. 2-е издание. Пер. с англ. под ред. В.В. Гузеева. СПб.: Изд-во НОТ, 2009г., - 608 с.
2. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М.: Лесная промышленность, 1983г., - 200 с.
3. Низамов Р.К. Полифункциональные наполнители поливинилхлорида. Казань.: Изд-во КГТУ им. А.Н. Туполева, 2005г., - 234 с.
4. Галимова Н.Я. Композиционные материалы на основе поливинилхлорида, дисперсных наполнителей и синтетических каучуков. Научные ведомости СПбГПУ, 2009г., №4 - 2 (89). С. 34 - 38.
5. Полимерные смеси. /Под ред. Д. Пол, К. Бакнел. Пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. СПб.: Изд-во НОТ, 2009г., т.2 - 521 с.
6. Гузеев В.В., Рафиков М.Н., Малинский Ю.М. Течение наполненного поливинилхлорида. Пластические массы, 1971г., № 12, С.21 - 22.