

УДК 691.175.743:691.175.2

Бурнашев А.И. – кандидат технических наук, инженер

E-mail: airatbyr@rambler.ru

Ашрапов А.Х. – аспирант

E-mail: domproekt@ro.ru

Абдрахманова Л.А. – доктор технических наук, профессор

E-mail: laa@kgasu.ru

Низамов Р.К. – доктор технических наук, профессор

E-mail: Nizamov@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Применение в рецептуре древесно-полимерного композита наномодифицированного поливинилхлорида*

Аннотация

Рассмотрена возможность увеличения степени наполнения в древесно-полимерных поливинилхлоридных композициях за счет модификации поверхности зерен ПВХ и частиц древесной муки кремнеземом. Установлены оптимальные концентрации наномодификатора соответственно $0,7 \pm 0,1$ % для ПВХ и $1,75 \pm 0,1$ % для древесной муки. При одновременной модификации кремнеземом ПВХ и древесной муки достигается максимальная степень наполнения ПВХ-композиции древесной мукой: 200 масс.ч. на 100 масс. ч. ПВХ.

Ключевые слова: древесно-полимерный композит, поливинилхлорид, кремнезоль, наномодификация.

Древесно-полимерный композит (ДПК) – сравнительно молодой высокоэффективный строительный продукт, представляющий собой наполненный древесной мукой (ДМ) полимерный материал, сочетающий положительные свойства как термопластичного полимера, так и органического наполнителя. Преимуществами использования ПВХ в составе ДПК являются: высокие физико-механические свойства (особенно по сравнению с полиэтиленом и полипропиленом) и негорючесть. Немаловажное значение имеет «экологическая» чистота ПВХ, его инертность и физиологическая безвредность на организм человека, доказательством чего могут служить результаты проведенных многочисленных научных исследований [1, 2].

Ранее нами была разработана высоконаполненная композиция на основе ПВХ и наномодифицированной древесной муки ДМ марки 180 (с соотношением ПВХ/ДМ^{+КЗ} = 100/100) [3]. Для увеличения межфазной адгезии между трудносовместимыми ПВХ и ДМ в разработке был использован механизм усиления донорно-акцепторного взаимодействия, осуществляемого путем электронно-протонного обмена между активными группами ПВХ и модифицированной высокощелочным кремнеземом древесной муки согласно кислотно-основной теории Льюиса. В результате проведенной модификации одна фаза реагировала как донор электронов (основание), а другая – как акцептор электронов (кислота).

В рамках продолжения работы в области создания высоконаполненных ДПК представлялось перспективным изучить возможность наномодификации поверхности зерен ПВХ кремнеземом и оценить свойства составов, полученных как на наномодифицированном ПВХ, (ПВХ^{+КЗ}+ДМ), так и составов на основе модифицированных ПВХ и древесной муки (ПВХ^{+КЗ}+ДМ^{+КЗ}). В качестве исходных компонентов были использованы:

- суспензионный ПВХ марки С-7058 – 100 масс. ч.;
- древесная мука марки 180;

* Работа выполнена в рамках гранта президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых- кандидатов наук (МК-4596.2013.8).

- термостабилизатор Interstab – 5,5 масс. ч.;
- модификатор ударной прочности FM-22 – 7 масс. ч.;
- кремнезоль (КЗ) производства ОАО «КазХимНИИ», представляющий собой лиофильную коллоидную систему с наноразмерными частицами SiO_2 (от 5 до 9,5 нм) сферической формы.

Процесс модификации древесного наполнителя или полимера заключался в их предварительном механическом смешении с кремнезолью в лопастном смесителе и последующей сушке ($T_{\text{сушки ДМ}} = 103 \pm 2^\circ\text{C}$, $T_{\text{сушки ПВХ}} = 60 \pm 2^\circ\text{C}$) до постоянной массы. Модифицированные компоненты использовались в составе ПВХ-композиций и получения пленочных и прессованных образцов для испытаний технологических и эксплуатационных показателей.

Для определения максимального положительного эффекта первоначально были определены оптимальные концентрации кремнезолья в композитах «ПВХ^{+КЗ} + ДМ», «ПВХ^{+КЗ} + ДМ^{+КЗ}». Концентрационные зависимости механических и технологических свойств модифицированных ПВХ-образцов представлены на рис. 1. Следует отметить, что увеличение концентрации кремнезолья в ПВХ не отражается на водопоглощении получаемых материалов.

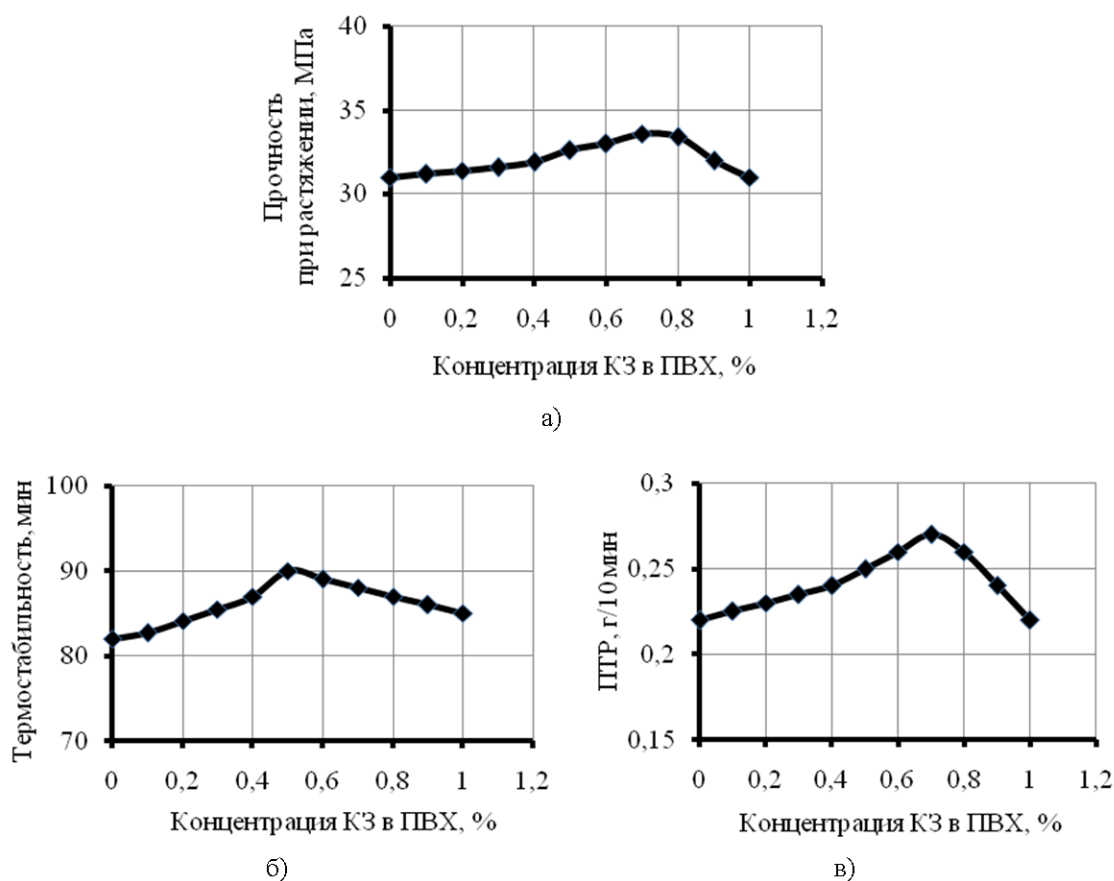


Рис. 1. Зависимость прочности при растяжении (а), термостабильности (б) и ПТР (в) жестких ПВХ-образцов (ДПК) от концентрации кремнезолья

Кривые имеют экстремальный характер и, по совокупности положительных значений эксплуатационных и технологических свойств, оптимальной концентрацией кремнезолья в ПВХ является значение 0,7 %. Наблюдаемые изменения связаны, как и в случае модификации древесной муки, снижением концентрации кислотных центров (ККЦ) на поверхности полимера, что способствует усилению кислотно-основного взаимодействия (табл. 1).

Таблица 1

Концентрация кислотных центров поверхности ПВХ

ПВХ	ККЦ, ммоль/г
Исходный	0,6
Модифицированный 0,7% КЗ	0,34

Снижение кислотных свойств центров ПВХ при модификации его кремнезолом также подтверждено данными ИК-спектроскопии. На ИК-спектре ПВХ, модифицированного КЗ, наблюдается уменьшение интенсивности полос, характеризующих валентные колебания связей C–Cl (650-800 см⁻¹) и C=O (1380, 1710 см⁻¹) групп ПВХ. Можно сделать вывод, что эффективность применения КЗ в ПВХ заключается в структурирующем влиянии свободных d-орбиталей кремния и неподеленных электронных пар хлора и кислорода полимера вследствие донорно-акцепторного взаимодействия.

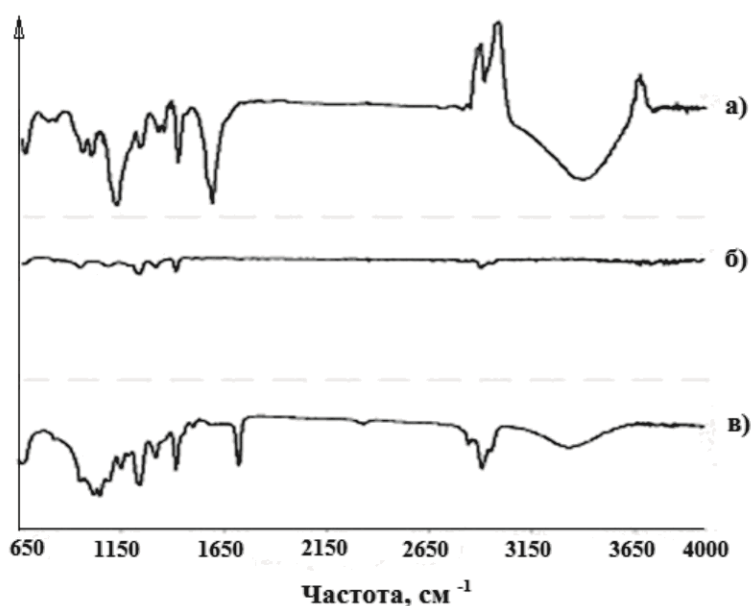
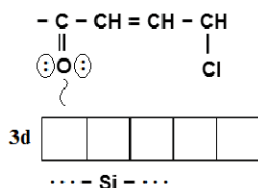


Рис. 2. ИК-спектры: а) КЗ, б) исходный ПВХ, в) ПВХ^{+КЗ}

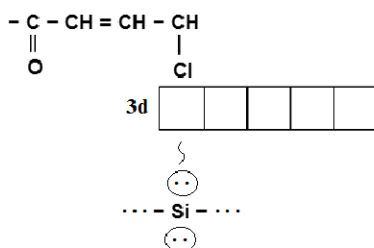
Дальнейшее увеличение концентрации КЗ в ПВХ (от 0,08 до 0,1 %) ведет к уменьшению прочности и росту вязкости, что связано, по-видимому, с превышением объема включений SiO₂ по сравнению со свободным объемом в надмолекулярных образованиях ПВХ, увеличивая тем самым их неоднородность и дефектность.

Увеличение термостабильности (рис. 1в) может быть обусловлено донорно-акцепторным взаимодействием между атомами кремния и атомами хлора в хлораллильной группировке (ХАГ) и кислорода в кетохлораллильной группировке (КАГ).

Внешняя валентная оболочка кремния имеет свободный 3d-подуровень, который может выступать в качестве акцептора при образовании донорно-акцепторной связи кремния с атомами кислорода в КАГ, у которых на внешних энергетических уровнях имеются неподеленные электронные пары. В результате донорно-акцепторного взаимодействия атом кислорода может стать менее лабильным.



В случае образования донорно-акцепторной связи между атомами кремния и хлора должен проходить процесс, противоположный предыдущему. В данном случае акцептором будет являться атом хлора, также имеющий свободный 3d-подуровень, а донором атом кремния, содержащий две неподеленные электронные пары. Это связано с тем, что хлор является более электроотрицательным, вследствие чего будет оттягивать всю электронную плотность на себя.



Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что оптимальной концентрацией КЗ в композите «ПВХ^{+КЗ}+ДМ» является значение 0,7 %.

Далее была изучена эффективность одновременной модификации кремнезолом ПВХ и ДМ. Для этого были использованы оптимальные концентрации наномодификатора, определенные ранее, равные соответственно 0,7±0,1 % для ПВХ и 1,75±0,1 % для древесной муки. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимости прочности при растяжении, водопоглощения, ПТР и термостабильности ДПК от содержания кремнезоля в ПВХ и ДМ

Концентрация КЗ, %		в ПВХ		
		0,6	0,7	0,8
Прочность при растяжении, МПа				
в ДМ	1,65	32,9	37,8	35,8
	1,75	36,8	39,5	37,7
	1,85	33,7	36,7	35,9
Водопоглощение, %				
в ДМ	1,65	3,9	4,12	4,1
	1,75	4,23	4,25	3,92
	1,85	4,2	4,15	3,7
ПТР, г/10 мин				
в ДМ	1,65	0,22	0,28	0,14
	1,75	0,26	0,34	0,18
	1,85	0,21	0,24	0,14
Термостабильность, мин				
в ДМ	1,65	88	93	92
	1,75	93	96	95
	1,85	97	100	99

Рост прочностных показателей связан, очевидно, не только с изменением кислотно-основных характеристик ПВХ и ДМ, но и с возможным образованием химических связей между активными группами ≡Si-OH и ≡Si-ONa, имеющимися на поверхности как ПВХ, так и древесной муки (рис. 3).

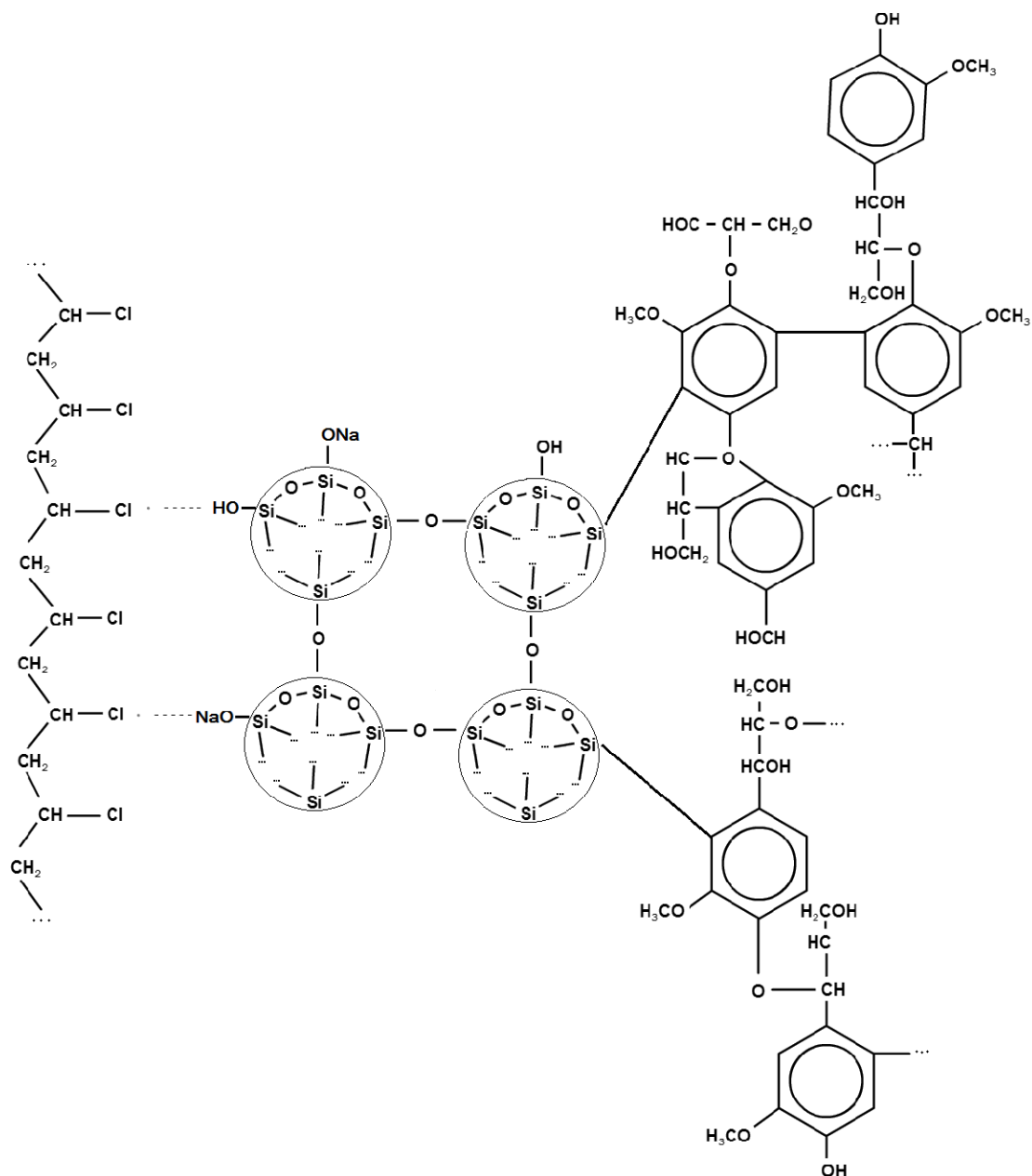


Рис. 3. Предполагаемый механизм образования связей в композите «ПВХ^{+КЗ} + ДМ^{+КЗ}»

На рис. 4 приведены сравнительные концентрационные зависимости ПВХ-композиций, полученных по четырем вариантам смесей:

- 1 – исходные немодифицированные компоненты;
- 2 – исходный ПВХ и наномодифицированная древесная мука (1,75 %);
- 3 – наномодифицированный ПВХ (0,7 %) и исходная древесная мука;
- 4 – наномодифицированные ПВХ (0,7 %) и древесная мука (1,75 %).

Наиболее высоких результатов удается получить при одновременной модификации кремнеземом ПВХ и древесной муки, при этом максимальная степень наполнения ПВХ-композиции древесной мукой увеличивается до 200 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ.

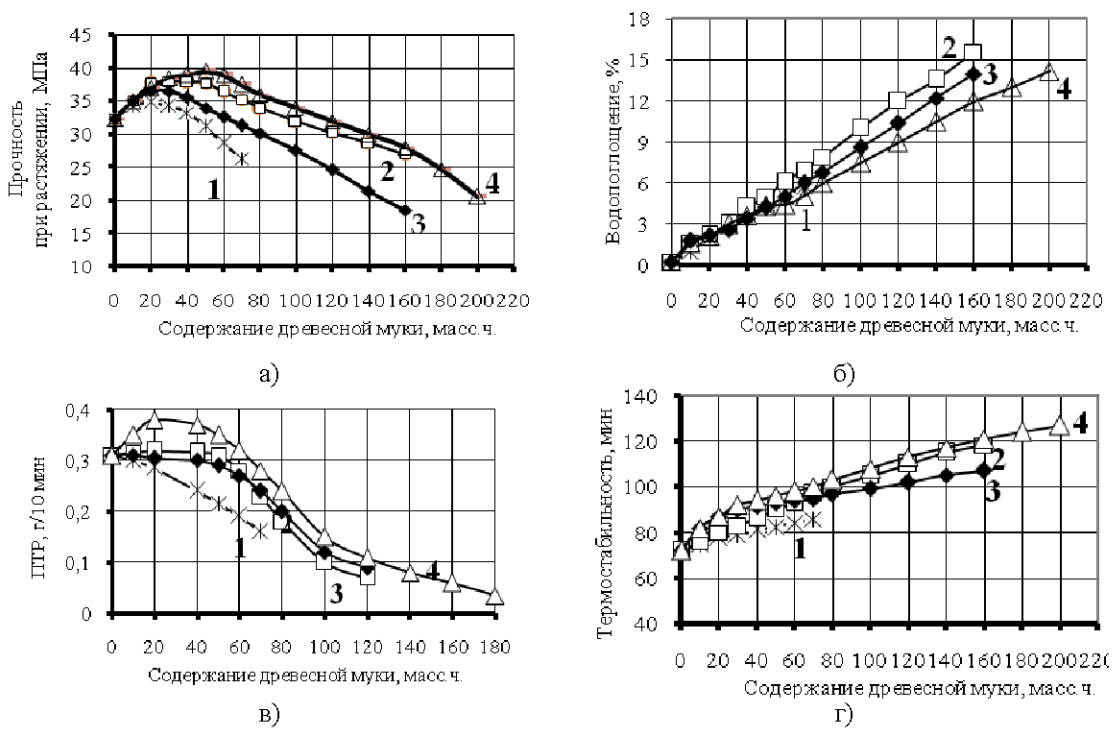


Рис. 4. Концентрационные зависимости прочности при растяжении (а), водопоглощения (б), ПТР (в) и термостабильности (г) ПВХ-образцов

Предлагаемая рецептура по всем основным эксплуатационным и технологическим характеристикам превосходит или соответствует составу, разработанному ранее [3] (табл. 3). Основным преимуществом является увеличение ПТР, что является наиболее существенным результатом.

Таблица 3

Основные показатели разработанных древеснонаполненных ПВХ-композиций с соотношением ПВХ/ДМ = 100/100

Показатель	Состав		
	ПВХ+ДМ ^{+1,75%КЗ}	ПВХ ^{+0,7%КЗ} +ДМ	ПВХ ^{+0,7%КЗ} +ДМ ^{+1,75%КЗ}
Прочность при растяжении, МПа	32	27,6	34
Водопоглощение, %	8	8,6	7,5
ПТР, г/10 мин	0,1	0,06	0,15
Термостабильность, мин	105	99	108
Истираемость, мкм	74	77	68
Микротвердость по Виккерсу, кгс/мм ²	15,7	14,3	16,5
Плотность отпрессованных образцов, кг/м ³	1,4	1,37	1,35

Список литературы

1. Коваль В. Строительные ПВХ профили – экологически безопасный материал. // Полимерные материалы, 1999, № 6. – С. 9.
2. Коврига В.В. Поливинилхлорид – ясная экологическая перспектива. // Пластические массы, 2007, № 7. – С. 52-55.
3. Бурнашев А.И. Высоконаполненные поливинилхлоридные строительные материалы на основе наномодифицированной древесной муки: дис. канд. техн. наук: защищена 21.11.2011. – Казань, 2011. – 157 с.

Burnashev A.I. – candidate of technical sciences, engineer

E-mail: airatbyr@rambler.ru

Ashrapov A.Kh. – post-graduate student

E-mail: domproekt@ro.ru

Abdrahmanova L.A. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: laa@kgasu.ru

Nizamov R.K. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: Nizamov@kgasu.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Using of the nanomodified polyvinylchloride in wood- polymer composite's receipt

Resume

The wood-polymer composite (WPC) is the relatively new high effective building product which is representing a polymeric material filled by wood flour, combining positive properties as thermoplastic polymer as an organic filler. Possibility of increasing degree of filling the polyvinylchloride compositions by wood flours a result of synchronous modification of a surface of PVC grains and particles of wood flour by the siliceous is shown. The increasing degree of filling by wood flour of polymer composite is reached due to the weakening of the acid centers both on a polymer and wood flour surfaces at the result of processing of their modification by the nanoscale coupling agent that promotes strengthening of acid-base interactions. Optimal concentrations of the nanomodifier respectively $0,7\pm 0,1\%$ for PVC and $1,75\pm 0,1\%$ for a wood flour are established. At simultaneous modification of siliceous PVC and a wood flour the maximal degree of filling of PVC composition is reached due to wood flour: 200 mass fractions on 100 mass fractions PVC. The received composition on all mechanical and technological characteristics surpasses in basic composition which is developed earlier. The main advantage of this composition is the increasing of the melt flow rate as the most important result.

Keywords: wood-polymer composite, polyvinylchloride, siliceous, nanomodification.

References

1. Koval V. Structural PVC profiles – ecologically safe material. // Polymer materials, 1999, № 6. – P. 9.
2. Kovriga V.V. Polyvinylchloride – clear ecological prospect. // Plastic mass, 2007, № 7. – P. 52-55.
3. Burnashev A.I. The high-filled polyvinylchloride structural materials on the basis of the nanomodified wood flour: dis. of cand. tech. science: defended in 21.11.2011. – Kazan, 2011. – 157 p.