



УДК 678.8

Галеев Р.Р. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: rooslan_galeyev@mail.ru

Набережно-Челнинский институт Казанского федерального университета

Адрес организации: 423800, Россия, г. Набережные Челны, пр. Мира, д. 68

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

Вспученный перлитовый песок: особенности модификации поливинилхлоридных композиций¹

Аннотация

Показана эффективность модификации жестких ПВХ-композиций вспученным перлитовым песком, являющимся отработанной тепловой изоляцией криогенных установок. Даны характеристики фракционного, химического и минерального состава отработанного вспученного песка. Проведен расчет толщины граничных слоев в композите, и характер изменения свойств рассмотрен с точки зрения формирования структуры граничных слоев. Повышение термостабильности композиций при введении вспученного перлитового песка объясняется процессами сорбции хлористого водорода открытой пористой структурой зерен.

Ключевые слова: поливинилхлорид, вспученный перлитовый песок, фракционный состав, толщина граничных слоев, термостабильность.

Вспученный перлитовый песок относится к эффективным строительным материалам. Материалы на его основе негорючие, отличаются высокими тепло-, звуко-, гидроизоляционными свойствами, долговечны, экологически чистые. Он нашел широкое применение в составе легких строительных смесей. Для полимерных материалов, в частности термопластов, перерабатываемых в виде расплавов полимеров, пористые наполнители могут быть также весьма эффективны. Широкую популярность находят в качестве наполнителей полые стеклянные шарики разного диаметра в виде микросфер со сплошными непористыми стенками. Они нашли применение при наполнении разных видов полимерных материалов, например для наполнения эпоксидных полимеров или легких карбамидных пенопластов [1, 2]. Зернистые и сферические наполнители широко используются для снижения усадки при формовании и повышения стабильности размеров полимеров.

В работах [3, 4] показана перспективность наполнения полимерных материалов на примере пластифицированных поливинилхлоридных композиций вспученным перлитовым песком. Представлены исследования структуры и свойств оптимальных рецептур разработанных материалов. Эти композиции рекомендованы для производства теплоизоляционных линолеумов.

Для вспученного перлитового песка характерна открытая пористая структура, поэтому при переработке в расплаве развиваются процессы переноса полимера в углубления и поры на поверхности наполнителя, что приводит к росту фактической площади контакта полимера с наполнителем. Наличие пластификатора приводит к поглощению порами вспученного перлита пластификатора. Выявленные закономерности наполнения в пластифицированных композициях отличаются от жестких композиций, широко применяемых для производства профильно-погонажных изделий, листового и пленочного винилпласта для воздухо- и газоходов, резервуаров в химической и машиностроительной промышленности [4].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Минобрнауки РФ № 7.1955.2014/К.

В данной работе рассмотрено влияние на свойства жестких ПВХ-композиций вспученного перлитового песка в виде отработанной тепловой засыпки криогенных установок ОАО «Нижнекамскнефтехим», в отвалах его находится до 5 тонн. Вспученный перлитовый песок – один из самых распространенных материалов, используемых в криогенной технике. Естественно при оценке возможности использования отходов в качестве компонентов материалов, производство которых связано с применением температурных и механических воздействий, желательно, чтобы они были по химико-минералогическому составу близки к природным или специально синтезированным для соответствующих целей материалам [5, 6].

Из результатов химического анализа следует, что вспученный перлитовый песок – типичный кислый алюмосиликат и представлен следующими основными оксидами (на массу абсолютно сухой навески): SiO_2 – 74,93 %; Al_2O_3 – 12,38 %; Fe_2O_3 – 0,55 %; FeO – 0,36 %; CaO – 0,91 %; MgO – 0,17 %; Na_2O – 3,29 %; K_2O – 4,64 %.

Таким образом, химический состав отработанного песка полностью соответствует установленным нормативным требованиям к вспученному перлитовому песку, то есть в процессе эксплуатации изменения химического состава породы не произошло. С учетом химического состава идентифицирован минеральный состав. Рассмотренный в работе вспученный перлитовый песок представлен почти на 98 % рентгеноаморфной фазой вулканического стекла. Есть следы кварца, калиевого полевого шпата (рис. 1).

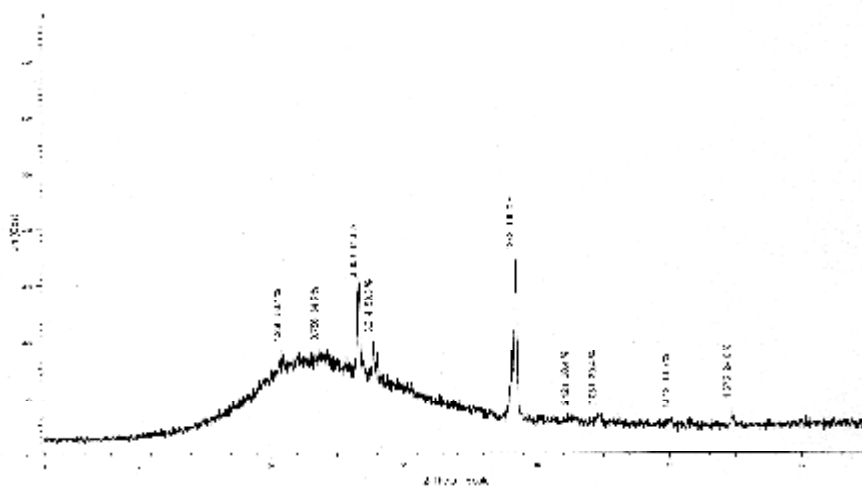


Рис. 1. Дифрактограмма нефракционированного вспученного перлита

Таким образом, можно констатировать, что после обработки вспученный перлитовый песок практически не изменил свои физико-химические характеристики. Однако, при использовании его в качестве наполнителя полимеров, перерабатывающихся в расплаве, наиболее важным фактором является удельная поверхность частиц наполнителя, распределение его по размерам, а также вероятность агрегирования или разрушения частиц в процессе переработки.

Установлено, что отработанный вспученный перлитовый песок (ОВПП) характеризуются большим разбросом по размерам, поэтому было проведено его фракционирование. ОВПП был рассеян на 4 фракции, мм: более 0,25; 0,25-0,16; 0,16-0,063; менее 0,063. Гранулометрический анализ показал, что ОВПП содержит практически все группы перлитового песка в зависимости от зернового состава, установленного ГОСТ 10832-2009, а именно:

- ВПР – вспученный песок рядовой (от 0,16 до 5,0 мм);
- ВПК – вспученный песок крупный (от 1,25-5,0 мм);
- ВПС – вспученный песок средний (от 0,16 до 2,5 мм);
- ВПМ – вспученный песок мелкий (от 0,16 до 1,25 мм);
- ВПП – вспученный песок очень мелкий (вспученный перлитовый порошок) (до 0,16 мм).

При этом средний размер частиц составляет 30 мкм.

Выявлено, что при фракционировании доля рентгеноаморфной фазы различается по фракциям: больше всего ее содержится во фракции от 0,063 до 0,16.

ОВПП имеет насыпную плотность от 150 до 300 кг/м³.

Для ОВПП характерна открытопористая структура (рис. 2), что следует из данных оптической микроскопии, внутризерновые поры имеют сферическую или щелевидную форму. Как известно, внутризерновые поры вспученного перлита имеют сферическую или щелевидную форму, их размер колеблется от 0,5 до 10 мкм, а величина открытой пористости составляет около 75 % [7].

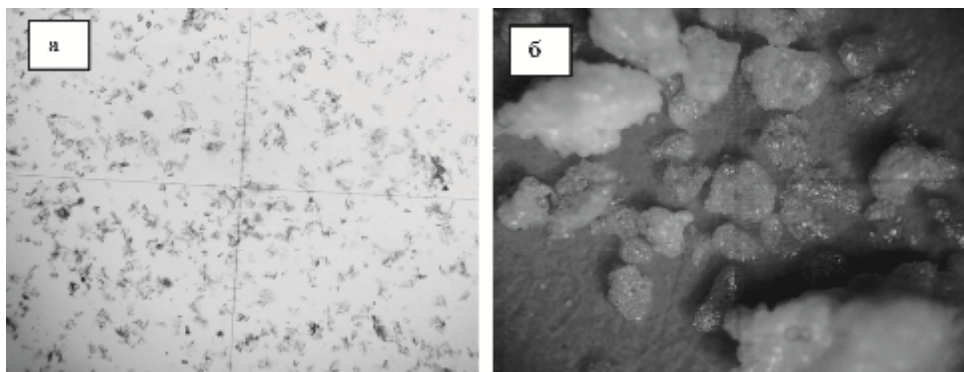


Рис. 2. Микрофотографии (x500) ОВПП: а – фракция менее 60 мкм, б – нефракционированный

Химическая природа поверхности наполнителя также оказывает влияние на избирательную сорбцию компонентов полимерной системы, а в целом и на макросвойства композита: рН водной вытяжки ОВПП равен 7, то есть поверхность в целом считается нейтральной.

ОВПП в количестве 10 мас.ч. был использован в составе композиции: 100 мас.ч. ПВХ+2 мас.ч. StPb+2 мас.ч. StCa. Свойства представлены в табл. 1. Здесь σ_p – разрушающее напряжение при растяжении, τ – термостабильность; ПТР(i) – показатель текучести расплавов, W – водопоглощение. Для сравнения приведены аналогичные показатели для ПВХ, наполненного молотым кварцевым песком (КП) с удельной поверхностью 7000 см²/г, в то время, как для ОВПП она составляет 3900 см²/г.

Таблица 1

Свойства жестких ПВХ-композиций

Вид наполнителя	σ_p , МПа	τ , мин	ПТР(i), г/10 мин.	W, %
ОВПП	32	85	3,6	0,22
КП	30	78	3,2	0,19

Характер изменения структуры полимера в граничном слое влияет на направление изменения тех или иных характеристик. Изменения величины теплоемкости (в области стеклования) позволили оценить толщину и характер граничных слоев. Оценка толщины граничного слоя (δ) калориметрическим методом основана на анализе изменения величины скачка теплоемкости в процессе расстекловывания или стеклования полимерных композиций.

Расчеты δ проводили на основании следующей зависимости [8, 9]:

$$d = r \left(\sqrt[3]{\Delta c} / j_0 + 1 - 1 \right),$$

где r – радиус частицы наполнителя; ϕ_0 – объемная доля наполнителя; Δc – объемная доля связанного полимера в граничных слоях; оцененная из сравнения скачков теплоемкостей для наполненного и ненаполненного полимера.

Одновременно с определением толщины граничных слоев определяли и характер их структуры, которая оценивалась по знаку отклонения скачка теплоемкости при наполнении от соответствующей величины без наполнителя.

В отличие от плотных высокотвердых наполнителей, анализ данных с композиций с ОВПП показал, что в зависимости от места выборки пленочных образцов толщина граничных слоев различается в пределах, которые не могут быть отнесены к ошибке эксперимента. Чем ближе выбранный образец к краям формующих валков, тем больше толщина граничных слоев в таких композитах (табл. 2). Очевидно, пористые крупные частицы ОВПП в процессе вальцевания разрушаются, и за счет сдвиговых усилий происходит перераспределение частиц по размерам в матрице ПВХ-пленки. Твердость по Моосу у вулканического стекла меньше, чем у кварцевого песка. Однако, в данном случае речь идет о разрушении пористой структуры по межпоровым перегородкам и в целом об измельчении зерен. Необходимо отметить, что если в присутствии кварцевого песка межфазный слой в целом является структурированным, то введение ОВПП приводит к формированию, как разрыхленных, так и структурированных граничных слоев. Такое изменение структуры композитов не является желательным для упрочнения образцов, однако, вносит положительный вклад в облегчение перерабатываемости композиций (табл. 1). Очевидно, мягкие, в большинстве полые частицы наполнителя, разрушаясь в ходе температурно-силовых воздействий при переработке, приводят к увеличению соотношения разрыхленных и уплотненных межфазных слоев в сторону первых, по которым реализация сдвиговых деформаций облегчена. Но нужно отметить, что использованные при получении композиций концентрации ОВПП (не более 10 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ) не оказывают отрицательного влияния и на прочностные свойства: в целом разрушающее напряжение при растяжении остается на уровне композиций с кварцевым песком.

Заметное возрастание термостабильности обусловлено поглощением хлористого водорода пористой структурой зерен вспученного перлита, т.е. структура ОВПП обуславливает физический механизм стабилизации полимера. За счет этого имеет место нивелирование автокаталитического действия хлористого водорода на деструкцию полимера. Так как значение рН водной вытяжки близко к показателю нейтральной среды, то можно сказать, что вклад химического механизма стабилизации незначителен.

Таблица 2

Толщина граничных слоев в системе ПВХ-наполнитель

Наполнитель	Толщина граничного слоя, мкм
ОВПП	0,44 (центральная часть пленки)
	1,31
	1,96 (периферийная часть пленки)
Молотый кварцевый песок	0,05

ПВХ является химически стойким полимером по отношению к действию агрессивных сред. Вводимые в композицию добавки не должны оказывать негативное влияние на этот показатель. Установлено, что после выдержки образцов в течении 21 суток в 10 %-ных растворах H_2SO_4 , и $NaOH$, а также в дистиллированной воде изменение химстойкости в наполненных ОВПП образцах находятся в пределах значений, присущих контрольным ненаполненным.

Таким образом, выявленная ранее эффективность применения в качестве наполнителя отходов отработанного вспученного перлитового песка в составе ПВХ-пластиков, подтверждена и для жестких композиций.

Список библиографических ссылок

1. Апексимов Н.В, Трофимов А.Н., Симонов-Емельянов И.Д. Структурообразование и процессы усадки в наполненных эпоксидиановых олигомерах при отверждении // Пластические массы, 2013, № 10. – С. 9-13.
2. Мубаракшина Л.Ф., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Модификация карбамидных пенопластов пористыми минеральными наполнителями // Сборник трудов X академических чтений РААСН «Достижения, проблемы и направления развития теории и практики строительного материаловедения». – Пенза-Казань, 2006. – С. 305-307.

3. Галеев Р.Р., Нагуманова Э.И., Низамов Р.К., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Эффективные ПВХ-композиции для покрытия полов // Материалы X академических чтений РААСН «Достижения, проблемы и перспективные направления развития теории и практики строительного материаловедения». – Пенза-Казань, 2006. – С. 142-143.
4. Низамов Р.К., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Строительные материалы на основе поливинилхлорида и полифункциональных техногенных отходов / монография. – Казань: КГАСУ, 2008. – 100 с.
5. Барахтенко В.В., Бурдонов А.Е., Зелинская Е.В., Толмачева Н.А., Головнина А.В., Самороков В.Э. Исследование свойств современных строительных материалов на основе промышленных отходов // Фундаментальные исследования, 2013, № 10-12. – С. 2599-2603.
6. Galeev R.R., Abdrakhmanova L.A. Architectural Control of Construction Materials with Application of Man-made Wastes // Advanced Materials in Technology and Construction (AMTC-2015) AIP Conference Proceedings, 2016, № 1698. – P. 070021-1-070021-8.
7. Крупа А.А. Поверхностные свойства вспученного перлита. – М.: Изд-во Наука, 1981. – 320 с.
8. Липатов Ю.С., Привалко В.П. Стеклование в наполненных полимерных системах // Высокомолек. соед., 1972, А14, № 7. – С. 1643-1648.
9. Лазоренко М.В., Баглюк С.В, Рокочий Н.В., Шут Н.И. Структурные и теплофизические характеристики межфазного слоя наполненных эластомеров // Каучук и резина, 1988, № 11. – С. 17-20.

Galeev R.R. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: rooslan_galeyev@mail.ru

Naberezhnye Chelny Institute of the Kazan Federal University

The organization address: 423800, Russia, Naberezhnye Chelny, Prospect Mira, 68

Abdrakhmanova 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

Expanded perlite sand: the modification factors in PVC-compounds

Resume

The efficiency of modification of rigid PVC-compounds with expanded perlite sand (which is a waste heat shield in cryogenic systems) has been shown. Characteristics of the waste expanded sand such as mineral, fraction and chemical composition is given. The calculation of interfacial layer thickness has been made and change of the properties is being discussed relatively to the interfacial layer structure formation. The increase in thermal stability can be explained as the process of sorption of hydrogen chloride through open porous structure of the grains. In this paper, the influence on the properties of rigid PVC composites expanded perlite sand in the form of waste heat filling cryogenic installations of OJSC «Nizhnekamskneftekhim». Previously identified the effectiveness of the application as filler waste expanded perlite sand in the composition of the PVC-compounds was confirmed and rigid compositions.

Keywords: polyvinyl chloride, expanded perlite sand, fraction composition, interfacial layer thickness, thermal stability.

Reference list

1. Apeksimov N.V., Trofimov A.N., Simonov-Emel'janov I.D. The structure formation in filled epoxy oligomers in curing // Plasticheskie massy, 2013, № 10. – P. 9-13.

2. Mubarakshina L.F., Abdrahmanova L.A., Hozin V.G. Modification of urea foams with porous mineral fillers // Proceedings of the X academic readings RAASN «Achievements, challenges and directions of development of the theory and practice of building materials». – Penza-Kazan, 2006. – P. 305-307.
3. Galeev R.R., Nagumanova E.I., Nizamov R.K., Abdrahmanova L.A., Hozin V.G. The efficient PVC formulations for flooring materials // X academic readings RAASN «Achievements, challenges and future directions of development of the theory and practice of building materials». – Penza-Kazan, 2006. – P. 142-143.
4. Nizamov R.K., Abdrahmanova L.A., Hozin V.G. Construction materials based on polyvinyl chloride and multifunctional technological waste / monograph. – Kazan: KGASU, 2008. – 100 p.
5. Barahtenko V.V., Burdonov A.E., Zelinskaja E.V., Tolmacheva N.A., Golovkina A.V., Samorokov V.E. The properties study of modern building materials based on industrial waste // Fundamental'nye issledovanija, 2013, № 10-12. – P. 2599-2603.
6. Galeev R.R., Abdrakhmanova L.A. Architectural Control of Construction Materials with Application of Man-made Wastes // Advanced Materials in Technology and Construction (AMTC-2015) AIP Conference Proceedings, 2016, № 1698. – P. 070021-1-070021-8.
7. Krupa A.A. Surface properties of expanded perlite. – M.: Publishing House of Science, 1981. – 320 p.
8. Lipatov Ju.S., Privalko V.P. The glass transition in filled polymer systems // Vysokomolek. soed, 1972, A14, № 7. – P. 1643-1648.
9. Lazorenko M.V., Bagljuk S.V, Rokochij N.V., Shut N.I. Structural and thermal characteristics of the interphase layer of filled elastomers // Kauchuk i rezina, 1988, № 11. – P. 17-20.