

УДК 678.743.22

Исламов А.М. – аспирант

E-mail: iam16@yandex.ru

Фахрутдинова В.Х. – кандидат химических наук, доцент

Абдрахманова Л.А. – доктор технических наук, профессор

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

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

Поверхностное модифицирование ПВХ эпоксидной смолой, функционализированной углеродными нанотрубками

Аннотация

Исследована поверхностная диффузационная модификация поливинилхлорида реакционноспособными олигомерами (РСО). Установлено, что использование в качестве РСО эпоксидных смол, модифицированных углеродными нанотрубками, приводит к увеличению поверхностной микротвердости, динамического модуля упругости за счет образования усиленного градиентного слоя сетчатого полимера со структурой типа полу-взаимопроникающих сеток (полу-ВПС), а также дополнительного структурирующего и координирующего эффекта углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: поливинилхлорид, поверхностная модификация, диффузия, градиент, эпоксидная группа, углеродные нанотрубки.

Введение

Полимерные материалы на основе поливинилхлорида (ПВХ) являются широко используемыми в различных отраслях народного хозяйства. Это обусловлено его более низкой стоимостью по сравнению с другими крупнотоннажными полимерами (ПЭ, ПП, ПС), одновременно с высокими эксплуатационными свойствами и большой способностью к модификации.

При эксплуатации полимерные материалы и изделия подвергаются различным агрессивным воздействиям, которые инициируют протекание физико-химических процессов, приводящих к их старению, и, в конечном счете, выходу материала из строя. Как правило, эти воздействия распределяются неравномерно по объему материала, а сосредотачиваются в значительной степени на поверхности. Исходя из этого, поверхностные свойства играют немаловажную роль в долговечности материала, и именно с поверхности начинаются механические разрушения, старение.

Как известно, структура поверхностных слоев полимеров отличается от внутренних областей и характеризуется большей дефектностью надмолекулярных образований, а также самих макромолекул. Кроме того, сам ПВХ имеет аморфную структуру, которая характеризуется рыхлой упаковкой макромолекул, то есть наличием свободного объема [1, 2]. Это создает определенные предпосылки для модификации полимера путем поверхностной диффузационной обработки различными диффузантами (жидкими реагентами).

В качестве эффективных диффузантов могут быть использованы реакционноспособные олигомеры. В результате их отверждения в поверхностных слоях блока полимера образуются структуры типа градиентных полу-взаимопроникающих сеток (полу-ВПС). Их особенностью является то, что при этом образуется не столько защитное покрытие, а модифицированный поверхностный слой с равномерно убывающим градиентом в глубину образца.

Одними из таких реакционноспособных олигомеров могут быть эпоксидные смолы:

- во-первых, смолы и их отвердители имеют низкую вязкость, что позволяет им легче дифундировать в блок полимера;

- во-вторых, легкость отверждения смол практически при любой температуре от 5 до 150°C в зависимости от типа отвердителя обуславливает образование структур с высокими механическими свойствами и хорошей химстойкостью [3, 4].

В данной работе использовались эпоксидные смолы, модифицированные наночастицами, в частности многослойными углеродными нанотрубками (УНТ).

Эпоксидные смолы в данном случае выступают одновременно и как носители УНТ, высокая эффективность которых при создании полимерных композитов известна [5, 6].

Объекты и методы исследований

В качестве исходного ПВХ материала были выбраны блочные образцы винипласта (ГОСТ 9639-71) размерами $20 \times 20 \times 3$ мм, представляющего собой жесткий термопластичный материал, содержащий ПВХ полимер, стабилизаторы (до 10 %), смазывающие вещества (0,5-1 %), модификаторы (до 35 %) и пластификаторы (до 10 %).

В качестве эпоксидного олигомера была выбрана эпоксидная смола, функционализированная углеродными нанотрубками (УНТ) (марки GraphiSTRENGTH C S1-25) фирмы Arkema, представляющая собой гранулы цилиндрической формы, черного цвета с содержанием нанотрубок в конечном продукте 25 %, с эпоксидным показателем ~ 4 .

В качестве отвердителей для эпоксидных смол были использованы изометилтетрагидрофталевый ангидрид (изо-МТГФА) горячего отверждения и диэтилентриамин (ДЭТА) низкотемпературного отверждения.

Приготовление диффузанта осуществлялось следующим образом: измельченные гранулы эпоксидной смолы смешивались с отвердителем. Концентрация смолы в изо-МТГФА составляла – 0,04 %, а в ДЭТА – 0,2 %. Для дополнительного диспергирования смолы в отвердителе проводили ультразвуковую обработку в течение 5 минут.

Результаты

На начальном этапе исследований были определены закономерности диффузионной пропитки ПВХ образцов эпоксидной смолой в отвердителе при различных температурно-временных условиях. О кинетике поглощения диффузантов судили по изменению массы блочных образцов в ходе пропитки, которые представлены на рис. 1. Кинетические кривые являются типичными кривыми насыщения. Возрастание температуры приводит к снижению времени достижения равновесной степени набухания.

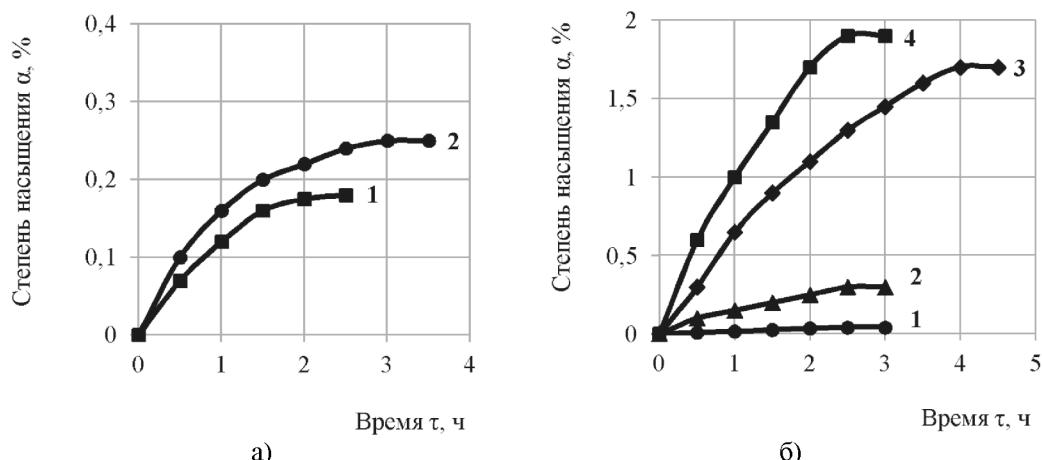


Рис. 1. Кинетические кривые насыщения ПВХ-образцов: а) при 25°C в изо-МТГФА (1), ДЭТА (2); б) в C S1-25+ДЕТА при 25°C (1), 55°C (4) и в C S1-25+изо-МТГФА при 25°C (2), 55°C (3)

Исходя из степени насыщения ПВХ образцов и изменения их линейных размеров, были определены глубины градиентных слоев δ (см) по формуле $\delta = \Delta V / S_F$ (где ΔV – изменение объема образца после пропитки и S_F – площадь поверхности образца после пропитки). Данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Образец	Толщина градиентного слоя δ (мкм)
ПВХ + (C S1-25 + Изо-МТГФА)	26,7
ПВХ + (C S1-25 + ДЭТА)	5,7

Исследование влияния градиента концентрации диффузантов в поверхностных слоях полимера на его физико-механические свойства осуществлялось измерением микротвердости по толщине образцов (рис. 2).

Диффузия чистых отвердителей в блочные образцы ПВХ практически не оказывает влияния на микротвердость (рис. 2, а и б). При пропитке образцов эпоксидной смолой совместно с отвердителем происходит существенное увеличение поверхностной микротвердости: в случае отверждения с ДЭТА до 3 раз, в случае изо-МТГФА до 2 раз.

Результаты динамического механического анализа (DMA) модифицированных ПВХ образцов представлены на рис. 3. В результате отверждения эпоксидной смолы в поверхностных слоях и образование сетчатой градиентной структуры происходит увеличение динамического модуля упругости.

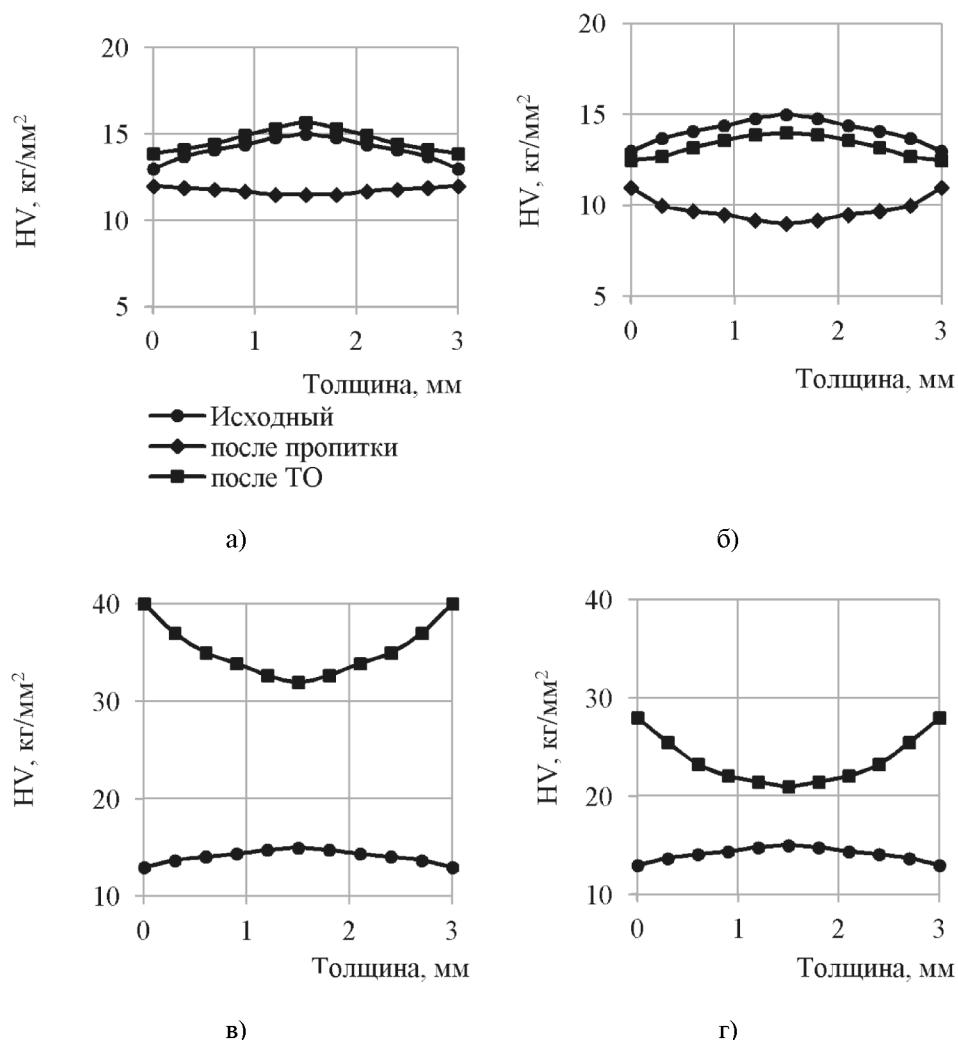


Рис. 2. Кривые распределения микротвердости по толщине ПВХ-образцов:

- а) пропитанных в ДЭТА при 25°C ($\alpha=0,25\%$) и высушенных при 40°C;
- б) пропитанных в изо-МТГФА при 25°C ($\alpha=0,17\%$) и высушенных при 40°C;
- в) пропитанных в С S1-25+ДЭТА при 25°C ($\alpha=0,04\%$) и отверженных при 40°C;
- г) пропитанных в С S1-25+изо-МТГФА при 55°C ($\alpha=1,66\%$) и отверженных при 105°C в течение 1,5 часов

Термомеханические кривые модифицированных ПВХ образцов (рис. 4) имеют два релаксационных перехода, соответствующие двум температурам стеклования (линейного и сетчатого полимера) [7]. Это наглядно показывает, что на поверхности блока полимера происходит формирование градиентного слоя отверженной эпоксидной смолы со структурой типа полу-ВПС.

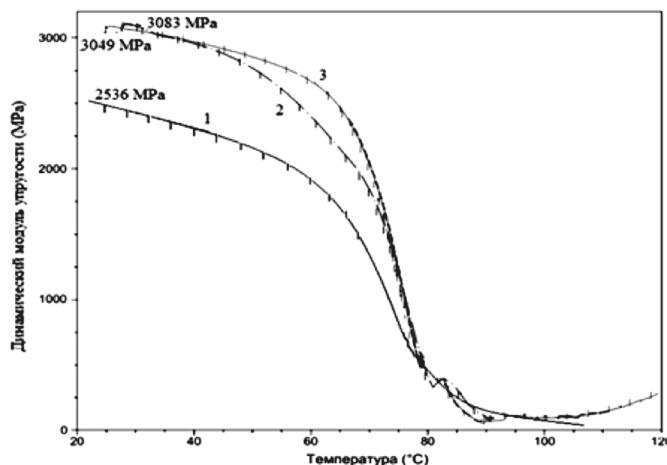


Рис. 3. Температурная зависимость динамического модуля упругости ПВХ: исходный образец (1); модифицированный С S1-25+изо-MTGFA (2); модифицированный С S1-25+ДЭТА (3)

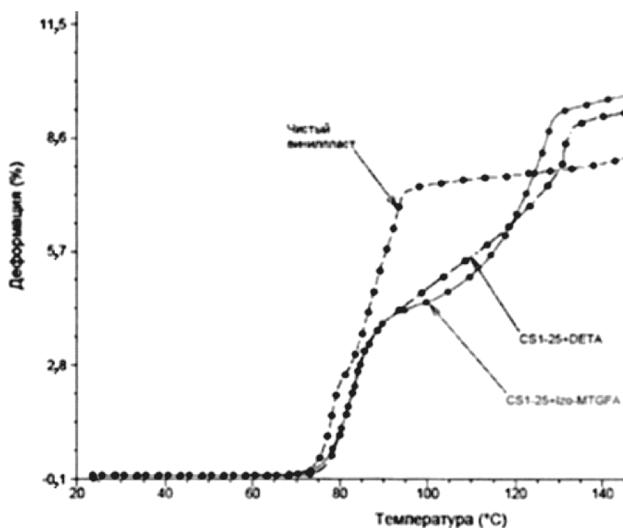


Рис. 4. Термомеханические кривые чистого винилласта и поверхностно модифицированных образцов

Образование сшитой структуры также подтверждается экстрагированием модифицированных образцов в ацетоне в течение 6 часов. По данным, представленным в табл. 2, видно, что отверждение эпоксидной смолы в поверхностных слоях ПВХ приводит к снижению количества растворимой золь-фракции.

Для количественного определения степени сшивки эпоксидных смол в поверхностных слоях были проведены расчеты эффективной плотности узлов сетки (ν_e) по формуле (1), приведенной в [8]:

$$\nu_e = \frac{E}{3dRT}, \quad (1)$$

где E – модуль высокоеэластичности ($\text{Н}/\text{см}^2$);

d – плотность образца ($\text{г}/\text{см}^3$);

R – газовая постоянная Больцмана;

T – температура (К).

Модуль высокоеэластичности (E) рассчитывается по формуле (2):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}, \quad (2)$$

где ε и σ – относительная деформация и напряжение ($\text{Н}/\text{см}^2$) в высокоеэластическом состоянии полимера.

По значениям, приведенным в табл. 2, видно, что поверхностное модифицирование приводит к двукратному увеличению плотности узлов сетки.

Основные результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Образец	HV, кг/мм ²	E _d , МПа	T _c , °C		Золь-фракция, %	Эффективная плотность сетки ν _e , мкмоль/г
			ПВХ	C S1-25		
ПВХ	13	2536	75	-	40,4	20,26
ПВХ+C S1-25 (изо-МТГФА)	28	3049	77	129	38,2	40,17
ПВХ+C S1-25 (ДЭТА)	40	3083	77	134	36,8	42,92

Заключение

Таким образом, установлено, что модифицирование ПВХ диффузионной обработкой эпоксидными смолами, функционализированными УНТ приводит к усилению поверхностных свойств за счет образования градиентного слоя отверженного сетчатого полимера в линейном полимере со структурой типа полу-ВПС и дополнительного структурирующего эффекта углеродных нанотрубок.

Наибольшие значения показателей достигаются в случае использования эпоксидной смолы С S1-25, отверженной ДЭТА, при степени насыщения $\alpha=0,04\%$, которое достигается за 3 часа при 25°C или за 2 минуты при 55°C. В результате увеличиваются физико-механические свойства ПВХ, в частности, поверхностная микротвердость в 3 раза, динамический модуль упругости в 1,2 раза.

Список литературы

1. Мачюлис А.Н., Торнау Э.Э. Диффузионная стабилизация полимеров. – Вильнюс: «Минтис», 1974. – 256 с.
2. Повстугар В.И., Кодолов В.И., Михайлова С.С. Строение и свойства поверхности полимерных материалов. – М.: Химия, 1988. – 192 с.
3. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. / Перевод с англ. Под ред. Н.В. Александрова. – М.: Энергия, 1973. – 416 с.
4. Pascault J.-P., Williams R.J.J. (ed.). Epoxy Polymers. New Materials and Innovations. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. – 390 p.
5. Guojian W. et. al. Study of SMA graft modified MWNT/PVC composite materials / W. Guojian, Q. Zehua, L. Lin, S. Quan, G. Jianlong // Materials Science and Engineering A, 2008, Vol. 472, № 1-2. – P. 136-139.
6. Выморков Н.В., Крючков В.А., Портнова Я.М. Экспериментальные исследования по отработке способов изготовления углеродных нанотрубок и методов их введения в эпоксидную матрицу и ее модификации // Труды VI Межд. научн. конф. «Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии». – Кисловодск. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2009. – 427 с.
7. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. – М.: Наука, 1979. – 236 с.
8. Беспалов Ю.А., Коноваленко Н.Г. Многокомпонентные системы на основе полимеров. – Л.: Химия, 1981. – 88 с.

Islamov A.M. – post-graduate student

E-mail: iam16@yandex.ru

Fakhrutdinova V.Kh. – candidate of chemical sciences, associate professor

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

Kazan State University of Architecture and Engineering

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

Surface modification of PVC by epoxy resin functionalized by carbon nanotubes

Resume

In work the influence of diffusive modification of polyvinylchloride by reactive oligomer (RO) for the purpose of strengthening of a blanket of polymer, durability and increased resistance to various aggressive factors and influences is investigated.

As RO the epoxy modified by carbon nanotubes and two types of hardeners (a hot and cold cure) was used. As a result of epoxy diffusion in a matrix of linear polymer and its subsequent curing in the interglobular areas having smaller density of packing of macromolecules and big deficiency, leads to increase in the PVC mechanical properties of samples. In particular surface microhardness to 3 times (in case cure by diethylenetriamine), the dynamic module of elasticity of 1,2 times increases. It was shown that improvement of properties happens at the expense of formation of the strengthened gradient layer of crosslinked polymer to type structure to a semi-interpenetrating networks (semi-IPNs) which is confirmed by reduction of number of sol fraction at extraction in acetone and emergence of two glass transition temperatures corresponding to linear and crosslinked polymer. In addition there is an additional structuring and coordinating effect of carbon nanotubes takes place.

Keywords: PVC, surface modification, diffusion, gradient, epoxy group, CNT.

Reference

1. Maciulis A.N., Tornau E.E. The diffusion stabilization of polymers. – Vilnius: «Mintis», 1974. – 256 p.
2. Povstugar V.I., Kodolov V.I., Mikhailova S.S. The structure and surface properties of polymeric materials. – M.: Chemistry, 1988. – 192 p.
3. Lee Kh., Neville K. Handbook on epoxy resins. Translated from english., Ed. N.V. Alexandrov. – M.: Energy, 1973.
4. Pascault J.-P., Williams R.J.J. (ed.). Epoxy Polymers. New Materials and Innovations. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. – 390 p.
5. Guojian W. et. al. Study of SMA graft modified MWNT / PVC composite materials / W. Guojian, Q. Zehua, L. Lin, S. Quan, G. Jianlong // Materials Science and Engineering A, 2008, Vol. 472, № 1-2. – P. 136-139.
6. Vymorkov N.V., Kryuchkov V.A., Portnov Y.M. Experimental studies on working methods of manufacturing carbon nanotubes and methods of their introduction into the epoxy matrix and its modifications // Proceedings of the VI Int. Scient. Conf. «Solid State Chemistry: single crystals, nanomaterials and nanotechnology». – Kislovodsk. – Stavropol NCSTU, 2009. – 427 p.
7. Thermo-mechanical analysis of polymers. Teitelbaum B.Ya. – M.: Nauka, 1979. – 236 p.
8. Bespalov J.A., Konovalenko N.G. Multi-component systems based on polymers. – L.: Chemistry, 1981. – 88 p.