

УДК 678.743.22.

Исламов Анвар Махмутович

кандидат технических наук, младший научный сотрудник

E-mail: iam16@yandex.ru

Закирова Гульшат Валериевна

студент

Фахрутдинова Венера Хафизовна

кандидат химических наук, доцент

E-mail: olvik@list.ru

Абрахманова Ляйля Абдулловна

доктор технических наук, профессор

E-mail: laa@kgasu.ru

Низамов Рашит Курбангалиевич

доктор технических наук, профессор

E-mail: Nizamov@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

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

Исследование градиентных материалов на основе ПВХ и эпоксидного мономера ДГЭБД

Аннотация

Постановка задачи. В работе исследовалась возможность использования эпоксидного мономера диглицидилового эфира 1,4-бутандиола для поверхностной диффузионной модификации ПВХ, и определялось его влияние на свойства получаемых композиционных материалов.

Результаты. Показано, что в результате пропитки ПВХ в эпоксидном мономере до небольшой степени набухания (до 2 %) с последующим отверждением в отвердителе и тепловой обработки в поверхностных слоях композитов происходит образование взаимопроникающих структур между ними, что обуславливает увеличение поверхностной микротвердости с максимумом при степени набухания 0,1 % (на 36 %).

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли заключается в том, что модифицирование поверхности готовых ПВХ-изделий без изменения внутренней части, позволяет усилить весь материал в целом и увеличить его сопротивление к воздействию различных внешних факторов. При этом существенно снижается расход модифицирующей добавки по сравнению с ведением в объем материала, и увеличивается его эффективность из-за высокого локального концентрирования на поверхности.

Ключевые слова: поливинилхлорид, диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола, диэтилентриамин, диффузия, градиент.

Введение

Для современного материаловедения полимерные композиционные материалы имеют особое значение, которое обусловлено сочетанием уникальных свойств нехарактерных для других традиционных материалов [1]. Среди них должное место занимают материалы на основе ПВХ, которые нашли широкое применение в строительстве и промышленности благодаря высоким прочностным показателям, химической стойкости к жидким и газообразным агрессивным средам, и малой себестоимости.

Как правило, структура и свойства материалов неодинаковы по сечению изделий и конструкций. Поверхностные слои реальных материалов отличны от внутренних областей, так как содержат больше локальных перенапряжений, дефектов структуры, макромолекул, возникающие из-за несовершенства технологии переработки [2]. Поэтому, при воздействии эксплуатационных факторов износ материалов происходит неравномерно по всему объему. В основном разрушению подвергается их поверхностный слой, что приводит к преждевременному выходу материала из строя, в то время как его

внутренняя часть остается неизменной. Поэтому необходимым представляется усиление поверхностных слоев ПВХ материалов различными способами модификации.

Существуют множество различных (механических, энергетических, диффузионных) методов модификации поверхностных свойств полимерных материалов с целью увеличения их твердости, ударной вязкости, износостойкости, стойкости к царапанию и т.д. [3-5]. Наиболее эффективным является поверхностная обработка различными жидкими реакционноспособными олигомерами, при которой на поверхности ПВХ образуются структуры типа полувзаимопроникающих сеток, изменяющихся по градиенту (градиентные полу-ВПС). Принцип их получения заключается в том, что готовое изделие из линейного полимера (ПВХ) подвергается пропитке в реакционноспособном олигомере (или мономере), который в дальнейшем подвергается полимеризации с образованием второго сетчатого полимера, концентрация которого в матрице ПВХ изменяется от поверхности вглубь, вследствие ограниченности процессов диффузии [6, 7]. В результате образуются материалы, свойства которых отличаются от свойств индивидуальных полимеров.

Возможность данного способа модификации обусловлена локальной неоднородностью молекулярной упаковки аморфных полимеров, в частности, ПВХ, которая представляет собой совокупность плотных глобулярных образований и менее плотных межглобулярных областей, доступных для диффузии жидких модификаторов. Метод последовательного отверждения реакционноспособных олигомеров при получении композиционных материалов является принципиально новым методом модификации полимерных изделий, позволяющий решить задачу усиления их поверхности, в широких пределах регулировать свойства, вследствие образования градиентных полу-ВПС. Метод намного эффективнее и экономичнее объемной модификации, вследствие сокращения расхода реакционноспособного модификатора.

Ранее нами была показана эффективность поверхностной модификации ПВХ материалов реакционноспособным олигомером полиизоцианатом (ПИЦ) [8, 9], позволяющей получать материалы с усиленными поверхностными свойствами. Однако работа по подбору реакционноспособных диффузانتов продолжается, и ведется поиск других олигомеров, позволяющих в широких пределах регулировать эксплуатационные свойства ПВХ материалов. Такими являются эпоксидные олигомеры и мономеры. Данные соединения имеют высокую совместимость с ПВХ, оказывают термостабилизирующее действие на хлорсодержащий полимер, и часто используются в композициях на их основе. Нами предпринималась попытка пропитки ПВХ в диглицидиловом эфире бисфенола-А [10]. Но из-за высокой вязкости смолы, пропитка оказалась возможной только в диффузante, представлявшим собой сильно разбавленный раствор олигомера в отвердителе (диэтилентриамин) с концентрацией до 0,2 % по массе. Это обуславливало низкую технологичность процесса модификации, и нецелесообразно большой расход исходных компонентов. Однако, не смотря на это, у модифицированных ПВХ материалов возростала микротвердость (в 3 раза) и динамический модуль упругости (в 1,2 раза).

В связи с этим, в качестве диффузанта был использован низковязкий, низкомолекулярный эпоксидный мономер – диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола. Возможность его применения была показана на образцах винипласта [11]. Целью данной работы явилось изучение влияния эпоксидного мономера на свойства образцов ПВХ, не содержащих функциональных добавок, при небольших степенях набухания (до 2 %).

Объекты и методы исследований

Исследования проводились на ПВХ-образцах размерами 20×20×4 мм, полученные путем вальцевания и последующего прессования композиции, состоящей из 100 м.ч. ПВХ С-7058-М (ГОСТ 14332-78) и 3 м.ч. стеарата кальция (ТУ 6-09-4104-87). В качестве эпоксидного мономера был использован диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола (ДГЭБД), представляющий собой слегка окрашенную прозрачную жидкость с температурой кипения 230°C и динамической вязкостью 0,010-0,025 Па·с (25°C). В качестве отвердителя для эпоксидного мономера был выбран диэтилентриамин (ДЭТА) низкотемпературного отверждения с температурой кипения 260 °С, динамической вязкостью 7,7 мПа·с (25°C).

Способ модификации заключался в следующем: первоначально исходные образцы ПВХ пропитывались в эпоксидном мономере с прерыванием на определенной степени набухания. Затем образцы выдерживались в отвердителе до определенного стехиометрического соотношения к мономеру и далее подвергались термической обработке при 100 °С в течение 3 часов для отверждения мономера.

Обсуждение результатов

На начальном этапе исследований были определены закономерности диффузионной пропитки ПВХ образцов в ДГЭБД при различных температурно-временных режимах (рис. 1). Кинетику диффузии мономера определяли по изменению массы блочных образцов в ходе пропитки.

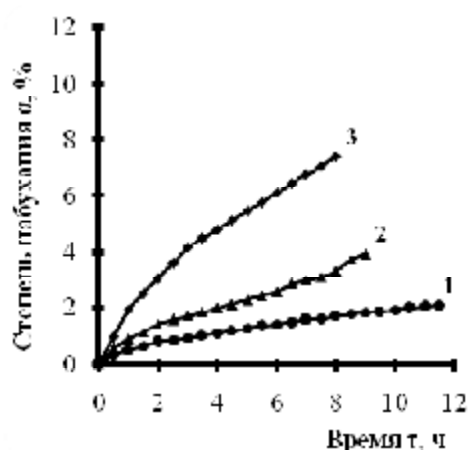


Рис. 1. Кинетические кривые набухания образцов ПВХ в ДГЭБД при температуре 20 °С (1), 40 °С (2) и 60 °С (3)

Установлено, что на образцах ПВХ наблюдаются те же тенденции, что и на образцах винипласта – характер кривых насыщения неограниченный. Однако степень набухания α для образцов ПВХ ниже (в 2-4 раза), которая свидетельствует об однородности структуры, большой плотности упаковки макромолекул, вероятно связанной с отсутствием в составе композиции различных добавок (стабилизаторы, пластификаторы, наполнители и т.д.).

Ранее было показано, что при достижении больших степеней набухания ПВХ, ДГЭБД оказывает сильное пластифицирующее действие. В связи с этим для получения лучшего оптимума свойств модифицированного ПВХ, пропитка осуществлялась только при 20°С для возможности достижения небольшой степени набухания (0,1-2 %). В таблице представлены характеристики процесса пропитки ПВХ. Из них видно, что с увеличением времени пропитки закономерно растет количество поглощенного ДГЭБД. Так же замедляется процесс диффузии мономера, вероятно, из-за уменьшения доступного для мономера свободного объема в ПВХ, который постепенно заполняется и ДГЭБД все сложнее продиффундировать в матрицу полимера.

В зависимости от температуры пропитки, невысокая степень набухания (0,1-2 %) может быть достигнута за разный промежуток времени, поэтому нами были определены линии равной степени пропитки в координатах температура-время (рис. 2), имеющие ценность с технологической точки зрения, по которым можно выбирать режимы набухания. Из них видно, что возрастание температуры приводит к снижению времени достижения соответствующей степени насыщения.

Пользуясь представленными зависимостями, можно для обеспечения необходимой степени пропитки при реализации технологии диффузионной модификации ПВХ подбирать различные температурно-временные режимы (таб.).

Таблица

Характеристики процесса пропитки ПВХ образцов в ДГЭБД

Температура пропитки, °С	Время пропитки τ , мин	Степень набухания α , %	Коэффициент диффузии D , $\times 10^{-6}$ см ² /с	Коэффициент сорбции S , г/см ³	Коэффициент проницаемости P , $\times 10^{-8}$ г \times см/см ² \times с
20	8	0,10	32,39	0,0023	7,53
	20	0,25	12,91	0,0043	5,59
	54	0,50	7,08	0,0089	6,31
	198	1,00	2,58	0,0212	5,48
	636	2,00	0,67	0,0269	1,80

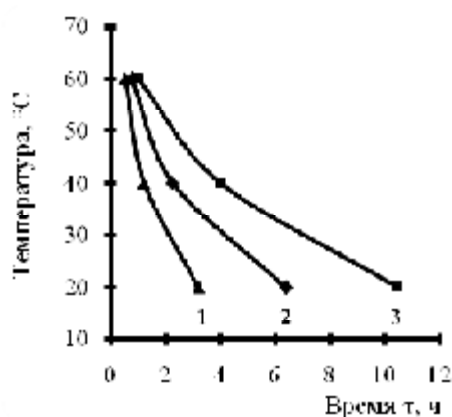


Рис. 2. Линии равной степени пропитки образцов ПВХ в ДГЭБД при степени набухания 1 % (1); 1,5 % (2); 2 % (3)

Для отверждения ДГЭБД, продифундировавшего в поверхностный слой ПВХ, образцы пропитывались в отвердителе – ДЭТА. По выявленной закономерности (рис. 3а) также наблюдается неограниченный характер набухания, сопровождающийся приростом массы образца. Однако, в предыдущей работе [11], где были использованы образцы винипласта, наблюдалось уменьшение массы в ходе выдержки в ДЭТА, что возможно связано с вымыванием некоторых компонентов, входящих в состав композиции полимерного материала.

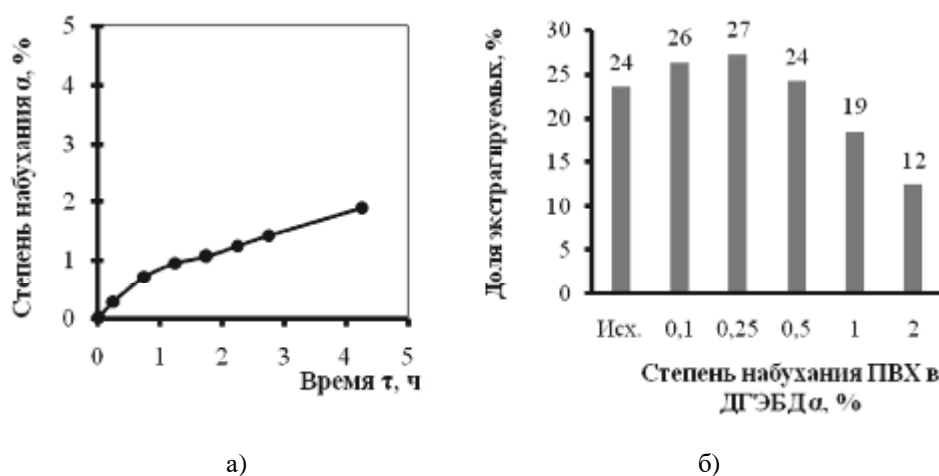


Рис. 3. Кинетическая кривая насыщения ПВХ в ДЭТА, при температуре 20 °С (а); количество экстрагируемых в ацетоне для ПВХ образцов с разной степенью набухания в ДГЭБД (б)

Время пропитки ПВХ в отвердителе имеет большое значение для свойств получаемых композитов. Как известно, свойства эпоксидных полимеров сильно зависят

от стехиометрического соотношения между олигомером и отвердителем. Нами были опробованы различные соотношения ДГЭБД:ДЭТА (100:100 и 100:20), среди которых 100:20 позволяло получать модифицированные ПВХ-композиты с наилучшим комплексом свойств. Полнота отверждения ДГЭБД определялась экстрагированием в ацетоне в течение 6 часов в аппарате Сокслета (рис. 3б). Результаты для образцов со степенью набухания более 0,5 % дополнительно подтверждают, что соотношение 100:20 (ДГЭБД:ДЭТА) достаточно для отверждения мономера в поверхностном слое матрицы ПВХ, что приводит к образованию нерастворимого эпоксидного полимера с сетчатой структурой. Небольшое увеличение золь-фракции при степени набухания 0,1-0,25 %, вероятно, связано с низкой локальной концентрацией ДГЭБД в поверхностных слоях, при отверждении которого образуется эпоксидный полимер преимущественно с разветвлённой и редкосшитой структурой.

Исследование отверждения ДГЭБД на свойства поверхностных слоев ПВХ проводилось измерением поверхностной микротвёрдости по толщине образцов (рис. 4). Результаты показали, что первоначально после пропитки мономер оказывает пластифицирующее действие, снижая поверхностную микротвёрдость ПВХ, и данный эффект увеличивается с ростом степени набухания.

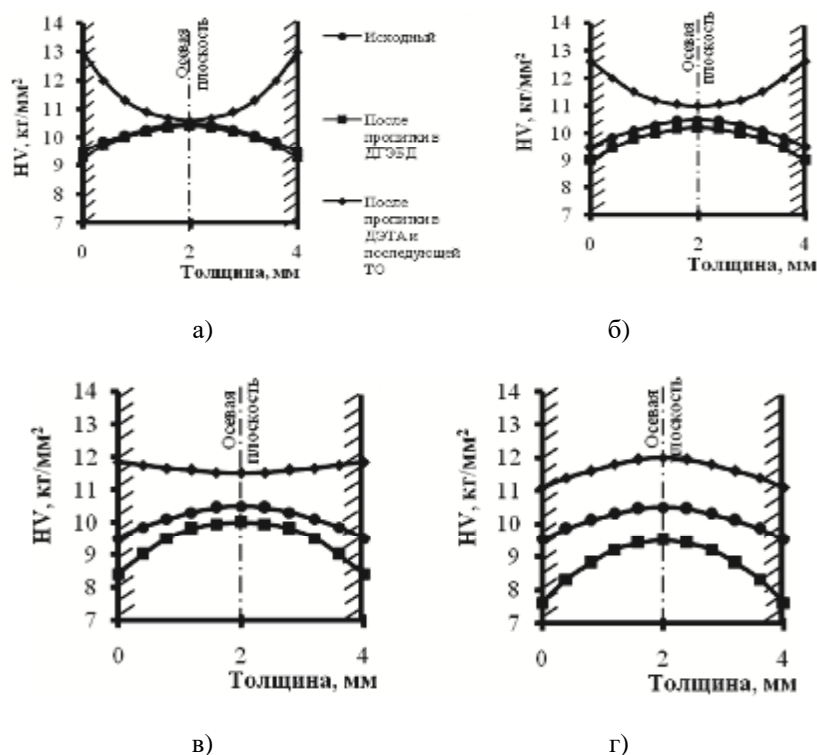


Рис. 4. Кривые распределения микротвёрдости по толщине ПВХ-образцов со степенью набухания 0,1 % (а), 0,25 % (б), 0,5 % (в) и 1 % (г) в ДГЭБД с последующей выдержкой в отвердителе и тепловой обработкой

После пропитки образцов в ДЭТА (до стехиометрического соотношения 100:20) и тепловой обработки при 100 °С в течение 3 часов наблюдается усиление образцов с инверсией кривых микротвёрдости (кроме степени набухания 1 %). Однако прирост микротвёрдости снижается с ростом степени набухания. Это обусловлено тем, что образующийся эпоксидный полимер на основе ДГЭБД является эластомером, находится в высокоэластическом состоянии, и также оказывает пластифицирующее действие. Усиление поверхности модифицированных образцов, гипотетически, можно связать с ингибированием роста трещин в «жесткой» матрице ПВХ и релаксацией внутренних напряжений эластичным полимером на основе ДГЭБД, что способствует уменьшению дефектности поверхностных слоев получаемых композитов и повышению их прочности.

Заключение

Таким образом, была показана эффективность поверхностной диффузионной модификации ПВХ реакционноспособным эпоксидным мономером ДГЭБД при небольших степенях набухания (до 2 %). Выявлено, что отверждение мономера выдержкой в отвердителе до стехиометрического соотношения 100:20 (ДГЭБД:ДЭТА) и последующей тепловой обработки при 100°C в течение 3 часов приводит к образованию в поверхностных слоях композитов взаимопроникающих структур между линейным ПВХ и сетчатым эпоксидным эластомером. Создание модифицированного слоя в ПВХ-композитах обуславливает увеличение поверхностной микротвердости с максимумом при степени набухания 0,1 % (на 36 %).

Список библиографических ссылок

1. Хозин В. Г. Полимеры в строительстве – реальные границы и перспективы эффективного применения // Полимеры в строительстве. 2014. № 1 (1). С. 9–26.
2. Sabbatini L. Polymer Surface Characterization. Berlin : De Gruyter, 2014. 308 p.
3. Ротрелк Б., Гудичек К., Канареек Я., Станек Я. Поверхностная обработка пластмасс. Л. : Химия, 1972. 184 с.
4. Назаров В. Г. Поверхностная модификация полимеров. М. : МГУП, 2008. 474 с.
5. Gregor H., Sharma A., Brunner M. Добавки для повышения стойкости к царапанию автомобильных пластиков как конкуренты защитным эмалям // Пластические массы. 2006. № 10. С. 39–42.
6. Thomas S., Grande D., Svelbar U., Raju K., Narayan R., Thomas S. P., Akhina H. Micro- and nano-structured interpenetrating polymer networks. From design to application. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc, 2016. 407 p.
7. Бровко А. А., Горбач Л. А., Сергеева Л. М. Вязкоупругие свойства и моделирование процесса формирования полиуретан-полиакрилатных градиентных взаимопроникающих полимерных сеток // Полимерный журнал. 2009. Т. 31. № 4. С. 299–310.
8. Исламов А. М., Фахрутдинова В. Х., Абдрахманова Л. А., Старостина И. А., Ягунд Э. М., Кузнецова Л. М. Поверхностное усиление ПВХ полиизоцианатом // Известия вузов. Строительство. 2015. № 3. С. 28–33.
9. Исламов А. М., Фахрутдинова В. Х., Абдрахманова Л. А. Исследование структуры ПВХ материалов, поверхностно усиленных полиизоцианатом // Известия вузов. Строительство. 2017. № 3. С. 31–37.
10. Исламов А. М., Фахрутдинова В. Х., Абдрахманова Л. А. Поверхностное модифицирование ПВХ эпоксидной смолой, функционализированной углеродными нанотрубками // Известия КГАСУ. 2013. № 3 (25). С. 86–92.
11. Закирова Г. В., Исламов А. М., Фахрутдинова В. Х. Поверхностная модификация поливинилхлорида реакционноспособным эпоксидным олигомером // Полимеры в строительстве. 2017. № 1 (5). С. 26–35.

Islamov Anvar Makhmutovich

candidate of technical sciences, junior research scientist

E-mail: iam16@yandex.ru

Zakirova Gulshat Valerievna

student

Fakhrutdinova Venera Khafizovna

candidate of chemical sciences, associate professor

E-mail: olvik@list.ru

Abdrakhmanova Lyailya Abdullova

doctor of technical sciences, professor

E-mail: laa@kgasu.ru

Nizamov Rashit Kurbangalievich

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

Investigation of gradient materials based on PVC and of diglycidyl ether 1,4-butanediol

Abstract

Problem statement. The possibility of using epoxy monomer diglycidyl ether 1,4-butanediol for surface diffusion modification of PVC was investigated and its effect on the properties of the resulting composite materials was determined.

Results. It is shown that as a result of impregnation of PVC in epoxy monomer to a small degree of swelling (up to 2 %) followed by curing in the hardener and heat treatment, the formation of interpenetrating structures in the surface layers of composites results in the formation of interfacial structures between them, and causes an increase in the surface microhardness with a maximum at swelling degree of 0,1 % (by 36 %).

Conclusions. The significance of the results obtained for the construction industry lies in the fact that modifying the surface of finished PVC products without changing the internal part allows to strengthen all the material as a whole and increase its resistance to the influence of various external factors. At the same time, the consumption of the modifying additive is significantly reduced in comparison with the control in the volume of the material, and its efficiency is increased because of the high local concentration on the surface.

Keywords: polyvinylchloride, 1,4-butanediol diglycidyl ether, diethylenetriamine, diffusion, gradient.

References

1. Khozin V. G. Polymers in construction – real borders and prospects for effective use // Polimeryi v stroitelstve. 2014. № 1 (1). P. 9–26.
2. Sabbatini L. Polymer Surface Characterization. Berlin : De Gruyter, 2014. 308 p.
3. Rotrekl B., Gudichek K., Kanareyek Ya., Stanek Ya. Surface treatment of plastics. L. : Chemistry, 1972. 184 p.
4. Nazarov V. G. Surface modification of polymers. M. : MGUP, 2008. 474 p.
5. Gregor H., Sharma A., Brunner M. Additives to enhance the scratch resistance of automotive plastics as competitors to protective enamels // Plasticheskiye massy. 2006. № 10. P. 39–42.
6. Thomas S., Grande D., Cvelbar U., Raju K., Narayan R., Thomas S. P., Akhina H. Micro- and nano-structured interpenetrating polymer networks. From design to application. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc, 2016. 407 p.
7. Brovko A. A., Gorbach L. A., Sergeyeva L. M. Viscoelastic properties and modeling of the process of formation of polyurethane-polyacrylate gradient interpenetrating polymer networks // Polimerniy zhurnal. 2009. V. 31. № 4. P. 299–310.
8. Islamov A. M., Fakhrudinova V. Kh., Abdrakhmanova L. A., Starostina I. A., Yagund E. M., Kuznetsova L. M. Surface reinforcement of PVC by polyisocyanate // Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo. 2015. № 3. P. 28–33.
9. Islamov A. M., Fakhrudinova V. Kh., Abdrakhmanova L. A. Research of structure of PVC materials superficially reinforced by the polyisocyanate // Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo. 2017. № 3. P. 31–37.
10. Islamov A. M., Fakhrudinova V. Kh., Abdrakhmanova L. A. Surface modification of PVC by the epoxy resin functionalized by carbon nanotubes // Izvestiya KGASU. 2013. № 3 (25). P. 86–92.
11. Zakirova G. V., Islamov A. M., Fakhrudinova V. Kh. Surface modification of polyvinylchloride by the reactive epoxy oligomer // Polimeryi v stroitelstve. 2017. № 1 (5). P. 26–35.