

УДК: 691.175.743
DOI: 10.52409/20731523_2022_3_82
EDN: JDAYJE



Структура смесей полимеров на основе поливинилхлорида

К.Р. Хузиахметова¹, Л.А. Абдрахманова¹, Р.К. Низамов¹, Л.И. Потапова¹

¹Казанский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Казань, Российская Федерация

Аннотация: *Постановка задачи.* Смесей полимеров обладают свойствами, превосходящими свойства каждого компонента по отдельности, что связано с межфазными взаимодействиями двух полимеров. Основные исследования в области смесей полимеров направлены на изучение структуры композитов, подверженных ударным и растягивающим нагрузкам. Структура и механизм разрушения определяются соотношением компонентов в смеси полимеров. Поэтому целью исследования является изучение структуры смесей полимеров на основе поливинилхлорида и тройного сополимера акрилонитрил-бутадиен-стирола. Задачами исследования являются: изучение химического состава порошкообразного акрилонитрил-бутадиен-стирола и экструдированных смесей полимеров поливинилхлорида / акрилонитрил-бутадиен-стирола методом ИК-спектроскопии; сравнение структурных особенностей поливинилхлоридных-композиций при разных концентрациях акрилонитрил-бутадиен-стирола.

Результаты. Оценена структура акрилонитрил-бутадиен-стирола методом ИК-спектроскопии, определяющая условия совместимости с поливинилхлоридом. Рассмотрено влияние разных концентраций акрилонитрил-бутадиен-стирола на структуру поливинилхлорид-композиций. При введении акрилонитрил-бутадиен-стирола до 20 мас.ч. наблюдается формирование микрогетерогенной структуры композита, а при введении 50 и 100 мас.ч. акрилонитрил-бутадиен-стирола на 100 мас.ч. поливинилхлорида выявлено образование непрерывной фазы двух полимеров, что подтверждено результатами энегодисперсионного анализа.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в том, что при формировании непрерывной фазы смеси полимеров обеспечивается высокая ударная прочность конечного изделия по сравнению с композициями на основе индивидуальных полимеров (поливинилхлорида или акрилонитрил-бутадиен-стирола).

Ключевые слова: поливинилхлорид, акрилонитрил-бутадиен-стирол, смеси полимеров, профильно-погонажные изделия, структура, ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, энегодисперсионный анализ.

Для цитирования: Хузиахметова К.Р., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Потапова Л.И. Структура смесей полимеров на основе поливинилхлорида // Известия КГАСУ 2022 № 3(61) С. 82-89, DOI: 10.52409/20731523_2022_3_82, EDN: JDAYJE

Structure of polymer blends based on polyvinyl chloride

K.R. Khuziakhmetova¹, L.A. Abdrakhmanova¹, R.K. Nizamov¹, L.I. Potapova¹

¹Kazan State University of Architecture and Engineering

Abstract: The paper presents the results of the study of the structure of polymer blends based on polyvinyl chloride (PVC). Mixtures of polymers have properties superior to the properties of each component separately, which is associated with the interfacial interactions of the two polymers. The main research in the field of polymer blends is aimed at studying the structure of

composites subjected to shock and tensile loads. The structure and fracture mechanism are determined by the ratio of components in the polymer mixture. Therefore, the aim of the study is to investigate the structure of polymer blends based on PVC and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) triple copolymer. The objectives of the study are: studying the chemical composition of powdered ABS and extruded PVC/ABS polymer mixtures by infrared spectroscopy; comparing the structural features of PVC compositions at different concentrations of ABS.

The main results of the study are that the structure of ABS by infrared spectroscopy, which determines the conditions of compatibility with PVC, has been evaluated. The effect of different concentrations of ABS on the structure of PVC compositions was considered. When adding ABS up to 20 phr the formation of a microheterogeneous structure of the composite is observed, and when adding 50 and 100 phr of ABS per 100 phr of PVC the formation of a continuous phase of two polymers was detected, which was confirmed by the results of enegodispersion analysis.

The significance of the obtained results for the construction industry is that the formation of continuous phase of polymer mixture provides high impact strength of the final product compared to compositions based on individual polymers (PVC or ABS).

Key words: polyvinyl chloride, acrylonitrile-butadiene styrene, polymer mixtures, profile-finished products, structure, FTIR-spectroscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive analysis.

For citation: Khuziakmetova K.R., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K., Potapova L.I. Structure of polymer mixtures based on polyvinyl chloride // News KSUAE 2022 № 3(61) p. 82-89, DOI: 10.52409/20731523_2022_3_82, EDN: JDAYJE

1. Введение

На сегодняшний день одним из наиболее простых способов получения материалов с новыми свойствами является смешение. Смеси полимеров стали центральной частью науки из-за относительно низкой стоимости данного технологического решения по сравнению с синтезом нового полимера [1].

Поливинилхлорид (ПВХ), как широко используемый термопластичный полимер строительного назначения [2], нуждается в модификации вследствие присущей ему восприимчивости к термической деструкции, хрупкости и низкой температуры тепловой деформации (около 60 °С), обусловленной аморфным характером [3].

Основную долю промышленных составов представляют смеси ПВХ с модификаторами, синтезированными по типу «ядро-оболочка», в которых «оболочка» - акриловый полимер, повышающий температуру тепловой деформации, температуру стеклования и обеспечивающий совместимость с ПВХ, а «ядро» - бутадиен, поглощающий и рассеивающий энергию ударных нагрузок [4–6]. Ярким представителем модификаторов «ядро-оболочка» является акрилонитрил-бутадиен-стирол (АБС). Вследствие сочетания прочностных свойств и морозостойкости бутадиена, а также жесткости и термостабильности стирол-акрилонитрила, АБС широко используется как модификатор физико-механических и теплофизических свойств ПВХ, что также позволяет повысить текучесть расплава при переработке [7,8]. На данный момент достаточно широко изучено поведение смесей полимеров ПВХ/АБС к ударным нагрузкам, что подтверждает эффективность использования в строительстве [9].

Известно, что эксплуатационные свойства смесей полимеров зависят от фазового поведения компонентов. Экспериментально установлено, что на границе раздела двух полимеров имеется переходный слой [10]. Кулезнев В.Н. отмечал, что образование переходного слоя связано с сегментальной растворимостью [11], а согласно теории Воюцкого С.С., в пределах ограниченной взаиморастворимости имеет место частичная диффузия макромолекул [12], в результате чего при наличии нескольких термодинамически несовместимых полимеров образуется граничный слой, в значительной степени определяющий свойства композиционного материала [13].

Смеси полимеров ПВХ/АБС являются гетерогенными. В работе [14] была изучена природа совместимости ПВХ и АБС. Сообщалось, что оптимальная совместимость

смесей полимеров может быть достигнута при 12-26 % акрилонитрила в составе АБС. Снизить гетерогенность смесей возможно введением малых доз компатибилизаторов [15].

Морфологические наблюдения [16] показали, что с увеличением концентрации АБС от 5 до 10 %, поверхность разрушения после удара была представлена в виде перекрывающих друг друга шероховатых пластин. При введении 50 % АБС на разрушенных поверхностях выявили равномерную дисперсию [17].

В работе [18] представлена структура смесей полимеров ПВХ/АБС, подвергнутых растяжению. Введение 20 % АБС способствует формированию структуры, подобной сферолитам со скрученными гребнями, которые могут быть отнесены к остаткам крейзов, а при 30 % – морфология напоминает гофрированные гребни как проявление крейзов.

Следует отметить, что в вышеописанных работах изучалась поверхность излома после ударного или растягивающего разрушения. Однако морфология поверхности до и после разрушения может отличаться. В связи с этим, особую актуальность приобретают исследования, направленные на изучение структуры смесей полимеров в широкой области концентраций для прогнозирования свойств создаваемых материалов, что и является целью данного исследования.

Объект исследования – смеси полимеров на основе ПВХ. Предмет исследований – особенности структурного поведения смесей полимеров на основе ПВХ в зависимости от концентрации АБС.

Задачами исследования являются:

- изучение химического состава порошкообразного АБС и экструдированных смесей полимеров ПВХ/АБС методом ИК-спектроскопии;
- сравнение структурных особенностей ПВХ-композиций при разных концентрациях АБС.

2. Материалы и методы

Рецептуры исследуемых композиций включали в себя суспензионный ПВХ марки С-6359-М (ГОСТ 14332-78), комплексный стабилизатор – двухосновный стеарат свинца марки АКСТАВ Рb BLS 51 (CAS 56189-09-4), стабилизатор-смазку – стеарат кальция (ТУ 6-09-4104-87) и модификатор ударной прочности и перерабатываемости – АБС марки АБС-20П. Расчет компонентов велся на 100 мас.ч. ПВХ. Введение АБС осуществлялось в количестве 0, 20, 50 и 100 мас.ч.

Для исследования ПВХ-композиций были получены образцы в виде плоских профилей, которые изготавливались на экструдере LabTechScientific LTE 16-40 при температуре 190-200 °С и скорости вращения шнеков 16, 20 и 25 об/мин.

Регистрацию ИК-спектра порошкообразного АБС и экструдированных смесей полимеров ПВХ/АБС проводили на Фурье-спектрометре «Spectrum 65» производства «Perkin-Elmer» с помощью приставки НПВО «Miracle ATR» (кристалл ZnSe) с диапазоном волновых чисел 4000-600 см⁻¹ при 20 сканах. Осуществление записи и вычитания фонового спектра производилась автоматически. Порошок АБС и экструдированные смеси полимеров ПВХ/АБС прижимались к кристаллу НПВО прижимом, входящим в комплект приставки. После регистрации автоматически осуществлялись НПВО-коррекция и сохранение спектра для последующего анализа полученных данных.

Поверхность скола экструдированных ПВХ-композиций исследовалась на сканирующем электронном микроскопе «Merlin» компании «CarlZeiss». Измерение проводилось при ускоряющем напряжении первичных электронов 5 кВ и зондовом токе 300 пА для минимального воздействия на объект исследования. Образцы помещались в жидкий азот, после чего производился скол. Сколы образцов фиксировались на держателе и помещались в камеру вакуумной установки «Quorum Q 150TES». Нанесение проводящего слоя проводилось методом катодного распыления сплавом Au/Pd в соотношении 80/20. Толщина нанесенного слоя составила 15 нм. При помощи спектрометра энергетической дисперсии «INCA X-MAX» был исследован элементный состав образцов на различных участках композита с фиксацией азота (N), как реперного элемента в составе АБС, и хлора (Cl), указывающий на наличие ПВХ.

3. Результаты и обсуждение

ИК-спектр порошкообразного АБС приведен на рис. 1. В области 3105-3027 см^{-1} полосы пропускания свидетельствуют о наличии валентных колебаний фенильной группы C-H , а интервал 2921-2849 см^{-1} – о присутствии валентных колебаний групп C-H_2 . Ярko выражена частота 1494 см^{-1} , указывающая на внеплоскостные деформационные колебания группы C-H_2 , и 1453 см^{-1} – соответствующая деформационным колебаниям группы C-H_2 .

Наличие бутадиеновой группы подтверждают полосы 966 см^{-1} и 911 см^{-1} , относящиеся к внеплоскостным деформационным колебаниям группы C-H . На присутствие стирольных групп указывают пики 760 см^{-1} и 699 см^{-1} , соответствующие внеплоскостным деформационным колебаниям фенильной группы C-H . Полоса 2237 см^{-1} связана с валентными колебаниями нитрильной группы $\text{C}\equiv\text{N}$, характерной для акрилонитрила.

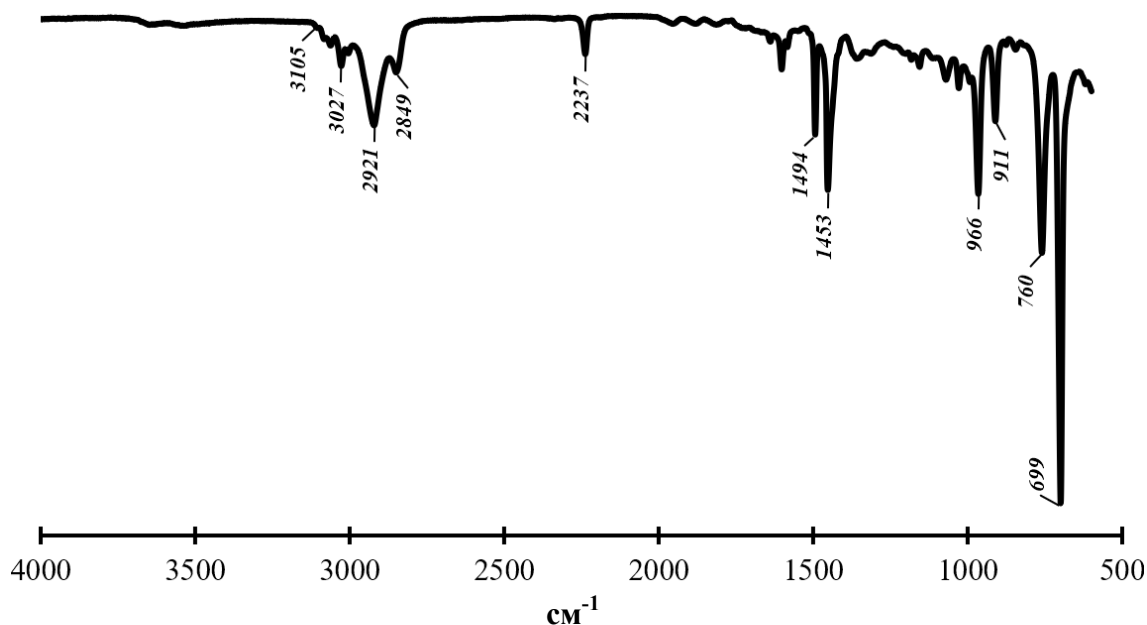


Рис. 1. ИК-спектр порошкообразного АБС
(иллюстрация авторов)
Fig. 1. FTIR spectrum of powdered ABS
(illustration by the authors)

Нитрильные группы в составе АБС обуславливают совместимость с ПВХ ввиду наличия полярных валентных колебаний группы C-Cl (684 см^{-1} и 609 см^{-1}) в немодифицированной ПВХ-композиции (рис. 2, а).

Следует отметить, что данные пики остаются без изменений вне зависимости от концентрации модификатора, а полоса 684 см^{-1} в ПВХ-композициях, модифицированных АБС (рис. 2, б-г), образовала «плечо» при наложении с пиком стирольных групп (760 см^{-1}). По мере увеличения концентрации модификатора в ПВХ-композициях наблюдается рост интенсивностей полос пропускания, характерный для АБС: 3027 см^{-1} , 2237 см^{-1} , 1494 см^{-1} , 1453 см^{-1} , 966 см^{-1} , 911 см^{-1} , 760 см^{-1} и 699 см^{-1} , что позволяет сделать вывод об отсутствии химического взаимодействия между полимерами ПВХ и АБС в процессе экструдирования.

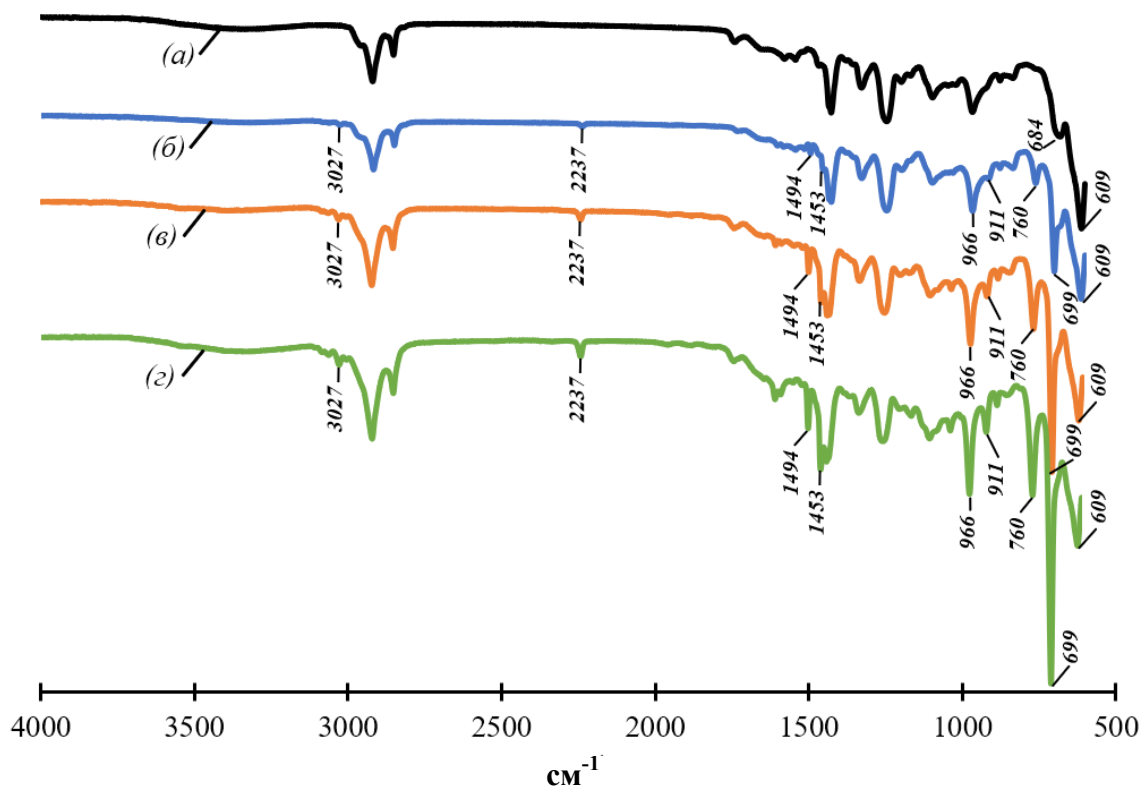


Рис. 2. ИК-спектр смесей полимеров ПВХ/АБС с концентрацией АБС, мас.ч.:

(а) – 0; (б) – 20; (в) – 50; (г) – 100

Fig. 2. FTIR spectrum of PVC/ABS polymer mixtures with ABS concentration, phr:

(a) - 0; (b) - 20; (c) - 50; (d) - 100

С использованием электронной микроскопии при 10000-кратном увеличении была исследована структура смесей полимеров ПВХ/АБС (рис. 2).

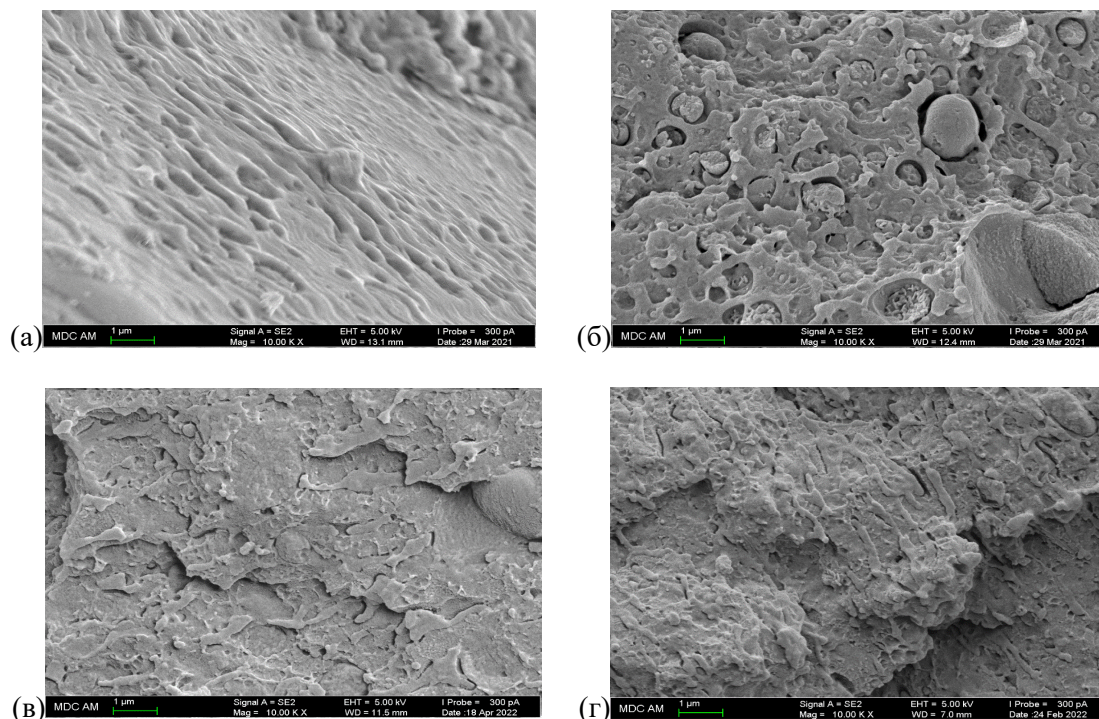


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки смесей полимеров ПВХ/АБС

с концентрацией АБС, мас.ч.: (а) – 0; (б) – 20; (в) – 50; (г) – 100 (иллюстрация авторов)

Fig. 3. Electron-microscopic pictures of PVC/ABS polymer mixtures with ABS concentration, phr:

(a) - 0; (b) - 20; (c) - 50; (d) - 100 (illustration by the authors)

Структура ПВХ-композиции, не содержащей в рецептуре АБС, является микрогетерогенной с наличием включений стабилизаторов (рис. 3, а). При введении 20 мас.ч. АБС поверхность дисперсионной ПВХ-среды имеет структуру с включением дисперсных частиц разных размеров. Полые очертания вокруг включений указывают на слабую межфазную адгезию (рис. 3, б). При наличии 50 мас.ч. АБС поверхность сколов ПВХ-композиции не содержит дисперсных частиц, однако имеют место ярко выраженные границы раздела в дисперсионной среде (рис. 3, в). При содержании 100 мас.ч. АБС выявлена достаточно равномерная непрерывная фаза смеси полимеров, что может быть связано с формированием взаимопроникающей структуры композита (рис. 3, г).

В таблице представлены результаты анализа состава дисперсионной среды. Поскольку дисперсионной средой смесей полимеров является ПВХ, в спектрах был обнаружен хлор, характеризующий содержание ПВХ, количество которого изменялось в зависимости от концентрации АБС. В дисперсионной среде композиций с концентрацией 20 мас.ч. АБС элемент азот не обнаружен, т.к. АБС, в основном, концентрируется во включениях дисперсной фазы. Это подтверждается полученными ранее данными о выделении АБС в виде самостоятельной дисперсной фазы [19], как показано на рис. 2, б. При 50 мас.ч. и 100 мас.ч. АБС в дисперсионной ПВХ-среде отмечено наличие элемента азота (с концентрацией, соответственно, 2,9 и 4,8 вес. %), что является следствием образования непрерывной фазы двух полимеров.

Таблица

Энергодисперсионный анализ дисперсионной среды

Элемент	Концентрация АБС, мас.ч.			
	0	20	50	100
Хлор (Cl), вес. %	16,9	20,2	22,8	17,4
Азот (N), вес. %	0	0	2,9	4,8

4. Заключение

1. Методом ИК-спектроскопии идентифицированы основные полосы пропускания, характерные для структуры тройного порошкообразного сополимера АБС, немодифицированной ПВХ-композиции и смесей полимеров ПВХ/АБС. Установлено отсутствие химического взаимодействия между полимерами ПВХ и АБС.

Электронно-микроскопические исследования композитов ПВХ/АБС показали, что увеличение концентрации АБС приводит к изменению структуры от микрогетерогенной двухфазной (при 20 мас.ч. АБС) до взаимопроникающей (при 100 мас.ч. АБС).

2. Результаты энергодисперсионного анализа показали, что при 100 мас.ч. АБС (то есть при ПВХ:АБС 1:1) соотношение количества элемента хлора к азоту (по весу) в дисперсионной среде более чем в 2 раза меньше, чем при концентрации 50 мас.ч. С учетом атомных масс данных элементов это свидетельствует о том, что при максимальной концентрации АБС получены смеси полимеров ПВХ/АБС с двумя непрерывными взаимопроникающими фазами.

Список литературы / References

1. Visakh P.M., Markovic G., Pasquini D. Recent Developments in Polymer Macro, Micro and Nano Blends. Woodhead Publishing, 2017. 329 с.
2. Низамов Р.К. Полифункциональные наполнители для поливинилхлоридных композиций строительного назначения // Строительные материалы. 2006. № 7. С. 68–70. [Nizamov R.K. Polyfunctional fillers for polyvinyl chloride compositions for construction purposes // Stroitelnyye materialy. 2006. Iss. 7. P. 68–70]
3. Yu J. и др. Thermal degradation of PVC: A review // Waste Management. 2016. Т. 48. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.11.041
4. Лавров Н.А., Белухичев Е.В. Полимерные смеси на основе поливинилхлорида (обзор) // Пластические массы. 2020. № 3–4. С. 55–59. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-55-59 [Lavrov N.A., Belukhichev E.V. Polyvinyl chloride-based polymer blends (overview) // Plasticheskiye massy. 2020. Iss. 3–4. P. 55–59. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-55-59]
5. Применение модификаторов ударопрочности с высоким содержанием каучука в термопластичных составах: пат. 2683075 Рос. Федерация. № 2016144687; заявл.

- 16.05.2018 ; опублик. 26.03.2019, Бюл. № 9. 21 с. [Application of impact modifiers with high rubber content in thermoplastic compositions : patent. 2683075 of the Rus. Federation. № 2016144687 ; decl. 16.05.2018 ; publ. 26.03.2019, Bull. in № 9. 21 p.]
6. Лавров Н.А. и др. Влияние модификаторов ударопрочности на свойства жестких пленок из поливинилхлорида // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. № 3. С. 40–42. [Lavrov N.A. i dr. Effect of impact modifiers on the properties of rigid PVC films // Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik. 2017. Iss. 3. P. 40–42]
 7. Барсамян Г.Б. Модификаторы для жесткого ПВХ // Пластикс. 2017. Т. 165, № 3. С. 21–23. [Barsamyany G.B. Modifiers for rigid PVC // Plastiks. 2017. Vol. 165, Iss. 3. P. 21–23]
 8. Трифонова О.М., Садриева А.Г., Ахметов И.Г. О свойствах и технологии производства АБС-пластиков в ОАО "Нижнекамскнефтехим" // Пластические массы. 2014. № 1–2. С. 6–9. [Trifonova O.M.. Sadriyeva A.G.. Akhmetov I.G. About Properties and Technology of ABS Plastics Production at ОАО Nizhnekamskneftekhim // Plasticheskiye massy. 2014. Iss. 1–2. P. 6–9]
 9. Benabid F., Zouai F. The acrylonitrile-butadiene-styrene effect as an impact modifier on poly(vinyl chloride) / acrylonitrile-butadiene-styrene (PVC/ABS) blends properties // J. Polym. Sci. Technol. 2021. Т. 1, № 6. С. 36–41.
 10. Беспалов, Ю.А. Коноваленко Н.Г. Многокомпонентные системы на основе полимеров. Л.: Химия, 1981. 88 с. [Bespalov. Yu.A. Konovalenko N.G. Polymer-based multicomponent systems. L.: Khimiya, 1981. 88 p.]
 11. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров (конспект лекций). СПб: Научные основы и технологии, 2013. 216 с. [Kuleznev V.N. Polymer mixtures and alloys (lecture notes). SPb: Nauchnyye osnovy i tekhnologii, 2013. 216 p.]
 12. Воющий С.С. Аутогезия и адгезия полимеров. М: Ростехиздат, 1964. 244 с. [Voyushchiy S.S. Autogeasy and adhesion of polymers. M: Rostekhizda, 1964. 244 p.]
 13. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. 260 с. [Lipatov Yu.S. Interphase phenomena in polymers. Kiyev: Naukova dumka, 1980. 260 p.]
 14. Jin D.W. и др. Compatibility enhancement of ABS/PVC blends // J. Appl. Polym. Sci. 1998. Т. 70, № 4. DOI: 10.1002 / (SICI) 1097-4628 (19981024)70:43.3.CO ; 2-C
 15. Hosseinpour P.M. и др. Morphological, mechanical, and rheological studies of PVC/ABS blends in the presence of maleic anhydride // J. Vinyl Addit. Technol. 2010. Т. 16, № 2. DOI: 10.1002/vnl.20234
 16. Mehdipour M.R., Talebi S., Aghjeh M.K.R. Effect of Unplasticized Poly Vinyl Chloride (UPVC) Molecular Weight and Graft-Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (g-ABS) Content on Compatibility and Izod Impact Strength of UPVC/g-ABS Blends // J. Macromol. Sci. Part B Phys. 2017. Т. 56, № 9. DOI: 10.1080/00222348.2017.1360684
 17. Gawade A.R., Lodha A. V., Joshi P.S. PVC/ABS blends: Thermal and morphological studies // J. Macromol. Sci. Part B Phys. 2008. Т. 47, № 1. DOI: 10.1080/00222340701748701
 18. Kulshreshtha A.K. и др. Sem fractographic studies on PVC/ABS polyblends // Eur. Polym. J. 1989. Т. 25, № 9. DOI:10.1016/0014-3057(89)90111-0
 19. Khuziakmetova K., Abdrakhmanova L., Nizamov R. Polymer Mixtures Based on Polyvinyl Chloride for the Production of Construction Materials // Lect. Notes Civ. Eng. 2021. Т. 169. С. 14–21. DOI: 10.1007/978-3-030-80103-8_2

Информация об авторах

Карина Рустамовна Хузиахметова, аспирант, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация

Email: karina261996@mail.ru

Ляйля Абдулловна Абдрахманова, доктор технических наук, профессор, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация

Email: laa@kgasu.ru

Рашит Курбангалиевич Низамов, доктор технических наук, профессор, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация

Email: Nizamov@kgasu.ru

Людмила Ильинична Потапова, кандидат химических наук, доцент, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация

Email: ludmilapo@mail.ru

Information about the authors

Karina R. Khuziakhmetova, post-graduate student, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation

Email: karina261996@mail.ru

Lyailya A. Abdrakhmanova, doctor of technical sciences, professor, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation

Email: laa@kgasu.ru

Rashit K. Nizamov, doctor of technical sciences, professor, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation

Email: Nizamov@kgasu.ru

Ludmila I. Potapova, candidate of chemical sciences, associate professor, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation

Email: ludmilapo@mail.ru