



УДК 678.743.22: 678.046.9

Ашрапов А.Х. – аспирант

E-mail: domproekt@ro.ru

Абдрахманова Л.А. – доктор технических наук, профессор

Низамов Р.К. – доктор технических наук, профессор

Фахрутдинова В.Х. – кандидат химических наук, доцент

Потапова Л.И. – кандидат химических наук, доцент

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

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

Исследование механизма влияния кремнезоля на свойства поливинилхлоридных композиций*

Аннотация

Приведены результаты исследования изменения эксплуатационно-технологических свойств поливинилхлоридных композиций при введении наноразмерных золь кремниевой кислоты. Установлено, что введение 0,002-0,003 масс. частей кремнезоля позволяет улучшить термостабильность, показатель текучести расплава и прочность композиций. Улучшение структуры и физического состояния полимерной композиции может быть за счет структурирующего эффекта свободных d-орбиталей кремния и неподеленных электронных пар хлора и кислорода полимера, вследствие образования связей донорно-акцепторного характера.

Ключевые слова: полимерный композит, поливинилхлорид, кремнезоль, наноразмерная добавка, наномодификация.

Введение

Полимерные композиционные материалы на основе поливинилхлорида (ПВХ) являются одним из наиболее важных и широко используемых полимерных материалов. Использование материалов на основе ПВХ обусловлено рядом факторов, в том числе: относительной легкостью и дешевизной его производства, хорошими физико-механическими свойствами, негорючестью и высокой устойчивостью к действию влаги, кислот, щелочей, растворов солей, промышленных газов (NO_2 , Cl_2), бензина, керосина, жиров, спиртов. Немаловажное влияние на популярность полимера оказали его инертность и физиологическая безвредность на организм человека, доказательством которого может служить применение ПВХ в пищевой промышленности и медицине более пятидесяти лет, а также ежегодное увеличение его потребления в данной сфере, в том числе в строительной индустрии.

Помимо этого, в отличие от других термопластов, ПВХ обладает высокой способностью к модификации, что позволяет получить широкую номенклатуру изделий с различными свойствами и назначением.

Многообразие свойств материалов из ПВХ обусловлено параметрами самого полимера, полученного различными способами полимеризации (суспензионной, эмульсионной, в массе), а также использованием широкого круга добавок различной природы. В состав ПВХ-композиций могут входить более десяти компонентов. Введение большого количества добавок направлено не только на удовлетворение потребности в материалах с разными эксплуатационными свойствами, но и на устранение присущих ему недостатков. Это [1]:

– высокая вязкость расплавов. Температура текучести ПВХ совпадает или даже выше температуры деструкции;

– низкая термостабильность. ПВХ крайне не стабилен при энергетических воздействиях.

* Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК 16.740.11.0026).

Повышенная вязкость расплава ПВХ создает определенные трудности при переработке полимерной композиции в материал. Большая температура текучести этого полимера связана с высокой жесткостью макромолекулярных цепей и большой энергией межмолекулярного взаимодействия [2, 3].

Низкая стабильность проявляется в явлениях старения полимера, вследствие протекания ряда химических и (или) физических процессов, каждый из которых или в совокупности приводит к необратимому изменению во времени в худшую сторону одного или нескольких эксплуатационных свойств полимера. Обычно переработка осуществляется при температуре выше текучести T_T , то есть порядка 150-230°C. В связи с этим ПВХ невозможно перерабатывать без эффективной стабилизации, направленной на сохранение исходных свойств полимерного изделия, путем ослабления или предотвращения разложения полимера [4].

Одним из многочисленных направлений в области полимерных материалов является использование наноразмерных наполнителей при создании композиционных материалов с регулируемыми свойствами. В частности [5], установлены эффекты улучшения физико-механических, динамических и барьерных свойств полимерных материалов, модифицированных малыми добавками (1-5 %) наноразмерных силикатов.

Большой интерес, в качестве недорогой и эффективной добавки, могут представлять золи кремниевой кислоты – кремнезоль (КЗ). В силу своей щелочности КЗ может иметь высокую совместимость с ПВХ, имеющим кислую природу. Также щелочная среда КЗ может способствовать дезактивации катализаторов деградации (кислот Льюиса), образующихся в ПВХ, т.е. являться источником химической стабилизации [1].

Исходя из вышперечисленного, в данной работе изучалась эффективность применения кремнезоля для модификации ПВХ композиций путем введения через премиксы и предложены механизмы их взаимодействия.

Объекты и методы исследований

В качестве исходных компонентов для приготовления ПВХ-композиций были применены суспензионный ПВХ марки С-7058 (плотность зерна 1420 кг/м³, насыпная плотность 540-580 кг/м³) и стабилизатор-смазка – стеарат кальция.

В качестве наноразмерного модификатора был взят кремнезоль, представляющий собой лиофильную коллоидную систему с наноразмерными частицами (от 5 до 9,5 нм) сферической формы. Стабильность коллоидной системы обычно обеспечивается содержанием в растворе гидроксида натрия, поэтому раствор имеет высокую щелочность ($pH \geq 10$). Стабилизация коллоидной системы путем добавления NaOH сохраняет отрицательные заряды на поверхности частиц и препятствует их агрегации.

Композиции готовили по следующей методике: порошок ПВХ совмещали с разбавленным до необходимых концентраций дистиллированной водой кремнезолем. Полученная смесь тщательно механически перемешивалась в течение 3-5 минут при 500-550 об/мин на лабораторном смесителе. Затем смесь высушивали при температуре 70±2°C в течение 12 часов до постоянной массы, далее модифицированный ПВХ-порошок использовали для приготовления композиций.

Исследуемые пленки, содержащие от 0,001 м.ч. до 0,02 м.ч. КЗ, формовали на лабораторных смесительных вальцах при температуре валков 160-180°C в течение 4-6 мин в зависимости от состава композиции. Каждая серия образцов готовилась одновременно при одинаковом температурном режиме при одной и той же толщине зазора между валками ~0,05-0,1 см.

Для ИК-спектроскопии использовались образцы в виде прозрачных пленок ПВХ, полученных методом полива из раствора.

Результаты

Испытания проводились на пленочных образцах по следующим эксплуатационно-техническим и технологическим показателям: прочность на растяжение (ГОСТ 14236-81), показатель текучести расплава (ПТР) (ГОСТ 11645-83), водопоглощение (ГОСТ 4650-80) и термостабильность (ГОСТ 14041-91) (рис. 1).

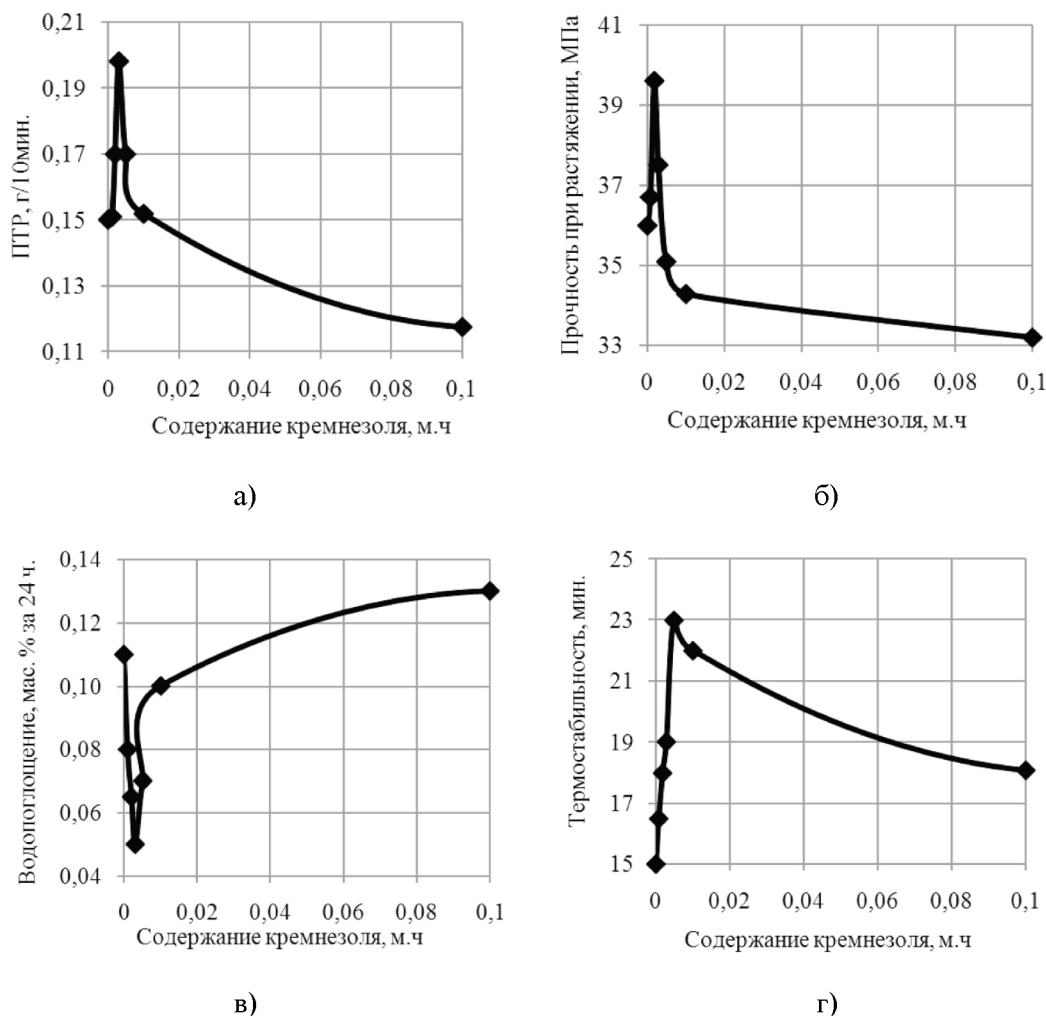
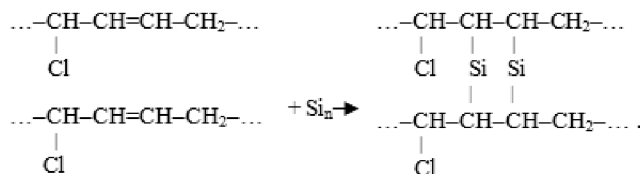


Рис. 1. Зависимости показателя текучести (а), прочности (б), водопоглощения (в) и термостабильности (г) ПВХ-композиций от содержания кремнезоля

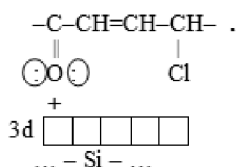
Рост прочности (рис. 1б), ПТР (рис. 1а) и уменьшение водопоглощения (рис. 1в) при содержании КЗ до 0,003 м.ч. могут быть связаны, с протекающими процессами структурирования (ориентирования) за счет образования мостиков кремния между макромолекулами:



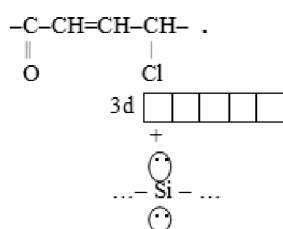
С дальнейшим увеличением содержания КЗ (от 0,003 до 0,1 м.ч.) наблюдается тенденция к уменьшению прочности и увеличению вязкости, очевидно, это происходит вследствие того, что объем включений оксидов кремния превышает свободный объем в надмолекулярных образованиях ПВХ, увеличивая их неоднородность и дефектность.

Увеличение термостабильности (рис. 1г) может быть обусловлено образованием донорно-акцепторных связей 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 неподделенные

электронные пары. В результате образования донорно-акцепторных связей 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:



Для оценки возможного химического взаимодействия кремнезоля с ПВХ использовался метод ИК-спектроскопии. Спектры снимались на ИК Фурье-спектрометре IFS 113V (Bruker) в области 4000 см^{-1} - 450 см^{-1} (рис. 2). Расшифровку спектров проводили по справочникам [6, 7].

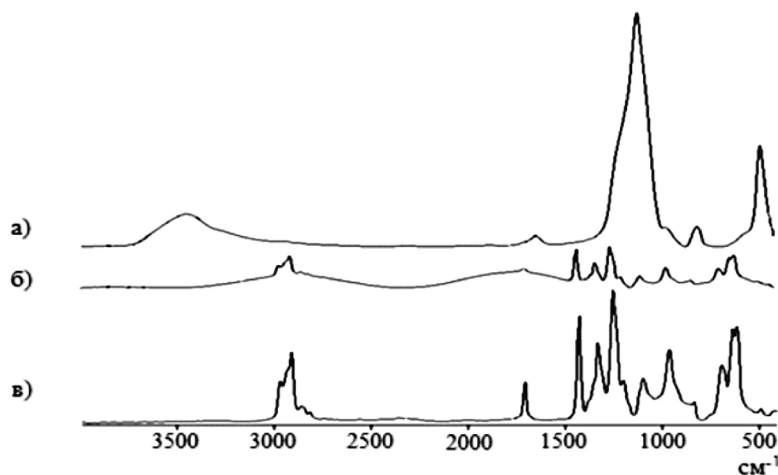


Рис. 2. ИК-спектры: а) кремнезоль, б) поливинилхлорид + кремнезоль, в) поливинилхлорид

ИК-спектр кремнезоля имеет характерные пики при частотах (рис. 2а):

- 1100 см^{-1} – колебания Si–O–Si остова кремнезема;
- 1640 см^{-1} – молекулы воды, находящиеся в стадии капиллярной конденсации в широких порах кремнезема;
- 3440 см^{-1} – молекулы воды, связанные координационно с поверхностными атомами кремния.

ИК-спектр ПВХ характеризуется следующими частотами (рис. 2в):

- $530\text{--}800 \text{ см}^{-1}$ – валентные колебания ХАГ (C–Cl);
- $1380, 1710 \text{ см}^{-1}$ – валентные колебания КАГ (C=O);
- $880, 980 \text{ см}^{-1}$ – колебания двойной углеродной связи (C=C);
- 1425 см^{-1} – деформационные колебания метиленовых групп ПВХ;
- 1705 см^{-1} – водородные валентные колебания ковалентной связи (–CH=) ПВХ.

На ИК-спектре продукта взаимодействия ПВХ с КЗ (рис. 2б) наблюдается уменьшение интенсивности полос, характеризующих валентные колебания ХАГ (C–Cl), КАГ (C=O) групп ПВХ, то есть эффективность применения КЗ заключается в структурирующем влиянии свободных d-орбиталей кремния и неподеленных электронных пар хлора и кислорода полимера вследствие образования связей донорно-акцепторного характера.

Заключение

Таким образом, установлено, что введение кремнезоля способно существенно влиять на технические показатели ПВХ-композиций за счет протекания процессов структурирования. Определено, что использование в качестве модифицирующего компонента КЗ в области микродоз (до 0,003 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ) приводит к увеличению прочностных показателей на 12 %, термостабильности – на 45 % и ПТР – на 35 %.

Список литературы

1. Уилки Ч. Поливинилхлорид. / Пер. с англ. Г.Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2007. – 728 с.
2. Пахомов С.И. Поливинилхлоридные композиции: учебное пособие. / Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2010. – 104 с.
3. Козлов П.В. Физико-химические основы пластификации полимеров. – М.: Химия, 1982. – 224 с.
4. Минскер К.С. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. – М.: Химия, 1979. – 272 с.
5. Rakesh K. Polymer nanocomposites: handbook. – N.Y.: CRC Press, 2010. – 566 p.
6. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. / Пер. с англ. Ю. Пентина. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
7. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. / Пер. с англ. Н.Б. Куплетской, Л.М. Эпштейн. – М.: Мир, 1965. – 220 с.

Ashrapov A.Kh. – post-graduate student

E-mail: domproekt@ro.ru

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

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

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

Potapova L.I. – candidate of chemical sciences, associate professor

Kazan State University of Architecture and Engineering

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

Researches of the mechanism of influence sol of silicon on properties of polyvinylchloride compositions

Resume

Work describes effectiveness of application of nanodimensional sols of silicon for updating PVC compositions is considered. Results of research of change physical, mechanical and operational processing behavior of polyvinylchloride compositions are given at introduction of nanodimensional sols of silicon acid. It is established that introduction of 0,002-0,003 mass. parts sols of silicon in PVC composition leads to increase in durability (on the average for 12 %), to heat stability increase from 15 to 22 minutes (approximately for 47 %) and to decrease of water absorption by 55 %. Melt flow rate tends body height to 0,003 mass. parts sols of silicon in composition. For an assessment of possible chemical interaction sols of silicon with PVC method IR-spectroscopy was used. It is shown that improvement of structure and physical condition of polymeric composition can be at the expense of emergence of hydrogen bridges and streamlining of structure of water in the conditions of polar groups of PVC, and also thanks to structure-forming effect of the loose d-orbitals of silicon and the lone electronic pairs of chlorine and oxygen of the polymer, owing to bonding of donor-acceptor character.

Keywords: polymeric composite, polyvinylchloride, sol of silicon, nanodimensional additive, nanomodification.

References

1. Wilkie Ch. Polyvinylchloride /Translation by G.E. Zaikov. – St.Pb.: Profession, 2007. – 728 p.
2. Pakhomov S.I. Polyvinylchloride compositions: manual. Ivan. the state. chemical-tech. un-t. – Ivanovo, 2010. – 104 p.
3. Kozlov P.V. Physical and chemical bases of plasticization of polymers. – M: Chemistry, 1982. – 224 p.
4. Minsker K.S. Destruction and stabilization of polyvinylchloride. – M: Chemistry, 1979. – 272 p.
5. Rakesh K. Polymer nanocomposites: handbook. – N.Y.: CRC Press, 2010. – 566 p.
6. Nakamoto K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. Lane from English by Y. Pentin. – M.: World, 1991. – 536 p.
7. Nakanishi K. Infrared ranges and structure of organic connections. Lane from English by N.B. Kupletsky, L.M. Epstein. – M.: World, 1965. – 220 p.