

УДК 678.743.22; 678.046.52

**Исламов А.М.** – кандидат технических наук, младший научный сотрудник

E-mail: [iam16@yandex.ru](mailto:iam16@yandex.ru)

**Габбасов Д.А.** – студент

**Хантимиров А.Г.** – студент

**Хозин В.Г.** – доктор технических наук, профессор

**Абдрахманова Л.А.** – доктор технических наук, профессор

**Низамов Р.К.** – доктор технических наук, профессор

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

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

### **Древесно-полимерные композиты на основе поливинилхлорида, модифицированные аэросилом**

#### **Аннотация**

В работе исследовалась возможность использования аэросила (аморфного диоксида кремния) в качестве связующего агента для древеснонаполненных ПВХ-композиций. Было изучено влияние аэросила на технологические, физико-механические и эксплуатационные свойства композитов. Показано, что его использование является более эффективным по сравнению с ранее использованным связующим агентом (кремнеземом) не только по оптимуму улучшенных свойств композитов, но и технологичности, не требующей изменения существующих технологий их изготовления.

**Ключевые слова:** древесно-полимерный композит, поливинилхлорид, аэросил, экструзия, горючесть.

#### **Введение**

Древесно-полимерные композиты (ДПК) – это новые композиционные материалы, получаемые в результате совмещения термопластичных полимеров с органическими наполнителями, в частности с древесной мукой. Они представляют большой интерес для получения экструдированных профильных изделий широкого спектра применения в строительстве (декинг, паркетные, половые, подоконные доски, перила, малые архитектурные формы и т.д.), отличающиеся от натуральной древесины высокой водо- и биостойкостью, устойчивостью к внешним атмосферным воздействиям, изотропностью физико-механических свойств.

Использование ПВХ в качестве термопластичного связующего позволяет получать материалы с уникальными характеристиками, значительно превосходящими аналоги – древесно-полимерные композиты на основе полиэтилена, полипропилена. Однако, изготовление ПВХ композитов одновременно с высокими эксплуатационными свойствами и большой степенью наполнения (более 50 % по массе) приводят к необходимости применения в композициях связующих агентов для увеличения межфазного взаимодействия между ПВХ и древесной муки, облегчения переработки.

Ранее были проведены исследования по использованию кремнезоля в качестве связующего агента [1-3], которые показали его эффективность для получения высоконаполненных композитов на основе ПВХ. Обработка древесного наполнителя модификатором (или же обработка наполнителя и зерен ПВХ) приводила к увеличению межфазной адгезии в результате возникновения сильного межмолекулярного взаимодействия донорно-акцепторного характера между свободными d-орбиталями кремния в кремнезоле и неподеленными электронными парами кислорода в гидроксильных группах наполнителя и дефектных группах макромолекул ПВХ. Тем не менее, с точки зрения технико-экономической эффективности использование кремнезоля нецелесообразно, вследствие того, что он имеет водную основу. Это приводит к появлению дополнительных технологических операций, связанных с получением из кремнезоля разбавленного раствора, последующего совмещения с древесной мукой и их энергозатратной сушки с целью удаления воды.

Таким образом, рациональным представляется поиск других типов связующих агентов на основе диоксида кремния, использование которых не изменяет существующих технологий получения древесно-полимерных композитов на основе ПВХ. Перспективным в этом плане является аэросил, который представляет собой порошкообразный материал с высокой удельной поверхностью, состоящий из сферических частиц пирогенетического (коллоидального) аморфного диоксида кремния. Он широко используется в качестве наполнителя термопластов, реактопластов и резин. Основными его достоинствами является хорошая диспергируемость в полимерах, резко выраженный усиливающий эффект в полимерных композитах, загущающий и тиксотропный эффект в жидкостях (ПВХ-пластизоли, краски, покрытия), а также антифрикционное действие, предотвращающее слипание полимерных пленок и листов в процессе формования и хранения [4].

Влияние аэросила на ПВХ-композиции исследовано достаточно хорошо [5-9]. В основном изучены механические, реологические, электрические свойства пластифицированных ПВХ-композиций, наполненных аэросилом, определены термодинамические параметры взаимодействия между полимером, наполнителем и пластификатором, исследована формирующаяся структура композитов.

В отношении древесно-полимерных композитов также проводились исследования по использованию аморфного диоксида кремния. Например, в [10] осуществляли введение диоксида кремния, модифицированного бромидом цетилтриметиламмония, в композиты на основе полимерной смеси (ПЭВП+ПЭНП+ПП+ПВХ с соотношением 1:1:1:0,5) и древесной муки (40 м.ч.). Максимальное улучшение свойств (термостойкость, горючесть, твердость, прочность, водопоглощение) было обнаружено при введении 3 м.ч. диоксида кремния.

В работе [11] был получен древесно-полимерный композит на основе ПВХ, содержащий до 10 % гибридного наполнителя (удельная поверхность 164 м<sup>2</sup>/г), полученного путем механического измельчения 20 м.ч. крафт-лигнина и 100 м.ч. аморфного диоксида кремния (Syloid 244 silica). Композитам, содержащим гибридный наполнитель, были свойственны положительные свойства, а именно хорошая термостабильность, перерабатываемость и скорость желирования композиции (при введении лигнина), и высокие термические, термомеханические и прочностные свойства (при введении аморфного диоксида кремния).

Результаты использования аэросила представлены и в патентах [12, 13]. В них показано, что, несмотря на способность микропористого диоксида кремния впитывать воду, его введение в ПВХ-композиции приводит к снижению водопоглощения композитов на его основе. Композиты с оптимальным соотношением компонентов (ПВХ-композиция 50 %, древесное волокно 42,5 %, диоксид кремния 7,5 %) имеют увеличенные показатели прочности при растяжении, изгибе, модуля упругости, ударной прочности и пониженное водопоглощение.

Целью нашей работы явилось исследование влияния малых количеств аэросила (до 1 м.ч.) на технологические и эксплуатационные свойства древесно-полимерных ПВХ-композитов и оценка его эффективности в качестве связующего агента по сравнению с использованным ранее кремнеземом.

#### Объекты и методы исследований

В работе осуществлялось экструдирование ПВХ-композиции, состав которой представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав древеснонаполненной ПВХ-композиции

Компонент	Содержание, масс.ч.
Суспензионный ПВХ С-7059	100
Термостабилизатор двухосновный стеарат свинца	5
Модификатор ударной прочности FM-50	7
Стабилизатор-смазка стеарат кальция	2
Древесная мука марки 180, высушенная при 105°С до постоянной массы	100
Аэросил А-300	0; 0,05; 0,1; 0,5; 0,75; 1

Аэросил марки А-300 представлял собой пирогенный коллоидный диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  со средним размером первичных частиц 5-20 нм и удельной поверхностью  $300 \pm 30 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Образцы в виде жгутов готовились на лабораторном двухшнековом экструдере Lab Tech Scientific LTE 16-40 с фильерой круглого сечения (диаметр 3 мм). Температурный интервал процесса экструзии, регулирующийся по десяти зонам цилиндра составлял 185-210 °С и был подобран таким образом, чтобы при одинаковых скоростях вращения шнеков (16-18 об/мин) композиция экструдировалась с оптимальной мощностью загрузки двигателя (30-50 % от max).

### Обсуждение результатов

Исследование гранулометрического состава аэросила, проведенное на лазерном анализаторе Horiba LA-950, показало одномодальное распределение частиц, имеющих средний размер  $28 \div 31 \text{ мкм}$ . Данные частицы являются агломератами первичных частиц аэросила, которые при воздействии ультразвука продолжают самопроизвольно агрегировать, вследствие сильных адгезионных свойств аморфного диоксида кремния. Склонность частиц аэросила к агрегированию также проявлялась и при смешении компонентов, в результате которой они выделялись на поверхность порошкообразной ПВХ-композиции, поэтому для максимально возможного равномерного диспергирования осуществлялось их принудительное механическое смешение.

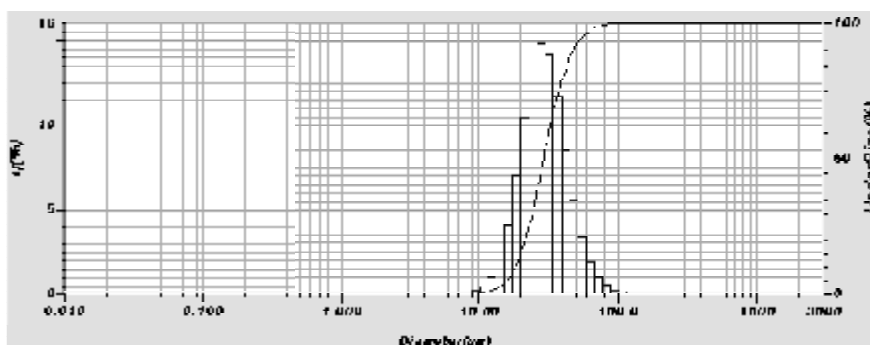


Рис. 1. Распределение частиц аэросила марки А-300 по размерам

Далее исследовалось влияние аморфного диоксида кремния на технологические свойства древеснонаполненных ПВХ-композиций в процессе их экструзии. Было выявлено, что введение 0,1-0,5 м.ч. аэросила приводит к небольшому росту давления расплава в фильере, и при дальнейшем увеличении концентрации перерабатываемость композиции ухудшается (таблица 2). Это говорит о том, что агломераты модификатора легко разрушаются до размеров первичных частиц, которые в свою очередь из-за их высокой адсорбционной способности обуславливают рост вязкости расплава при столь малой концентрации.

Таблица 2

### Технологические параметры экструзии ПВХ-композиций

Содержание аэросила, м.ч. на 100 м.ч. ПВХ	Давление расплава в фильере, бар	Раздув экструдата	Скорость вращения шнеков, об/мин	Загрузка двигателя от максимальной мощности, %
0	51	1,05	14	14÷15
0,05	57	1,05	14	15÷18
0,1	58	1,05	14	16÷17
0,5	57	1,06	14	16÷17
0,75	57	1,06	14	36÷37
1	64	1,04	14	30÷32

Изучение влияния аэросила на физико-механические свойства древеснополимерных композитов также свидетельствует об увеличении взаимодействия между наполнителем и полимером, которое приводит к увеличению прочности и плотности структуры образцов, снижению их водопоглощения. Можно предположить, что это также является следствием высоких адсорбционных свойств частиц аморфного диоксида кремния определяющих процессы структурообразования граничных слоев между древесной мукой и полимерной матрицей. Оптимум улучшения свойств достигается при концентрации аэросила 0,75 м.ч.

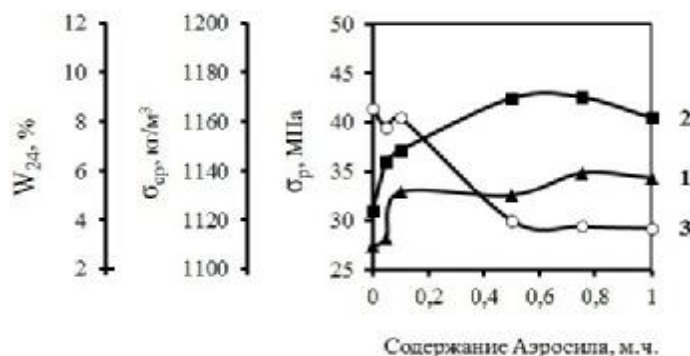


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении  $\sigma_p$  (1), средней плотности  $\rho_{cp}$  (2) и водопоглощения за 24 часа  $W_{24}$  (3) образцов ДПК от содержания аэросила

Минеральные наполнители оказывают большое влияние на сопротивление полимерных материалов горению, что также актуально и для древесно-полимерных композитов. Поэтому было исследовано влияние аэросила на процессы горения исследуемых в работе композиций. В результате введения аморфного диоксида кремния стойкость композитов к горению незначительно возрастает (табл. 3). Для устранения самостоятельного горения композитов, вероятно, необходимо использование большей концентрации неорганического модификатора.

Таблица 3

#### Характеристики горючести древеснонаполненных ПВХ-композиций

Содержание аэросила, м.ч. на 100 м.ч. ПВХ	Время самостоятельного горения, с	Относительное изменение массы, %	Дымовыделение, ус. ед. по трёхбалльной шкале
0	10	15,3	1
0,05	9,2	13,5	1
0,1	9,4	14,3	1
0,5	9,6	13,7	1
0,75	9,1	13,7	1
1	8,9	13,9	1

Была проведена сравнительная оценка эффективности аэросила в качестве связующего агента по сравнению с кремнезолом (табл. 4).

Таблица 4

#### Сравнительные данные эффективности аэросила и кремнезоля в древеснонаполненных ПВХ-композициях

Характеристики ПВХ композитов	Связующий агент		
	–	0,35 м.ч. кремнезоля	0,75 м.ч. аэросила
Прочность при растяжении, МПа	27,4	32,5	34,9
Водопоглощение за 24 часа, %	8,6	10	3,7
Время самостоятельного горения, с	10	устойчивое горение	10,1

Характеристики представлены для ПВХ-композиций при одинаковой степени наполнения (100 м.ч. древесной муки на 100 м.ч. ПВХ). Видно, что использование аморфного диоксида кремния позволяет получить древеснонаполненные композиты с лучшими характеристиками, особенно по водопоглощению, не говоря уже о его технологических преимуществах.

### Заключение

Таким образом, была показана эффективность аэросила в качестве связующего агента для древеснонаполненных ПВХ-композитов, обладающие повышенной прочностью при растяжении на 27 %, плотностью структуры и пониженным в 2,3 раза водопоглощением. Использование аэросила вписывается в существующую технологию экструзионного получения древесно-полимерных композитов, что является неоспоримым преимуществом по сравнению с использованным ранее кремнеземом.

### Список библиографических ссылок

1. Бурнашев А.И., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г., Колесникова И.В., Фахрутдинова Ф.Х. Наномодифицированная древесная мука – эффективный наполнитель поливинилхлоридных композиций // *Строительные материалы*, 2011, № 9. – С. 72-74.
2. Бурнашев А.И., Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Применение в рецептуре древесно-полимерного композита наномодифицированного поливинилхлорида // *Известия КГАСУ*, 2013, № 2 (24). – С. 226-232.
3. Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Бурнашев А.И., Хозин В.Г. Наномодификация древесной муки золями кремниевой кислоты // *Нанотехнологии в строительстве*, 2012, № 3. – С. 56-67.
4. Thomas S., Kuruvilla J., Malhotra S.K., Goda K., Sreekala M.S. Polymer composites. Volume 1 macro- and microcomposites. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. – 829 p.
5. Гузев В.В., Шулаткина Л.А. Исследование диспергирования и структуры нанонаполнителей в композициях ПВХ // *Пластические массы*, 2008, № 4. – С. 23-27.
6. Гузев В.В., Мартынова Л.М., Шкаленко Ж.И., Уртминцева Н.П. Структурно-термодинамические аспекты усиления поливинилхлорида наполнителями // *Высокомолекулярные соединения*, 1982, № 6. – С. 411-414.
7. Гузев В.В., Борт Д.Н., Ежов В.С., Батуева Л.И., Белякова Л.К. Структура наполненных композиций на основе поливинилхлорида // *Высокомолекулярные соединения*, 1981, № 9. – С. 1931-1936.
8. Гузев В.В., Рафиков М.Н., Малинский Ю.М. О влиянии дисперсности наполнителей на вязкость расплавов поливинилхлорида // *Высокомолекулярные соединения*, 1975, № 4. – С. 804-806.
9. Тагер А.А., Юшкова С.М., Бессонов Ю.С., Гузев В.В., Рафиков М.Н., Ежов В.С. Термодинамическое исследование взаимодействия в наполненных пластифицированных композициях поливинилхлорида // *Высокомолекулярные соединения*, 1979, № 5. – С. 1051-1058.
10. Deka B.K., Maji T.K. Effect of silica nanopowder on the properties of wood flour/polymer composite // *Polymer Engineering & Science*, 2012, V. 52, Issue 7. – P. 1516-1523.
11. Klapiszewski L., Pawlak F., Tomaszewska J., Jesionowski T. Preparation and characterization of novel PVC/silica-lignin composites // *Polymers*, 2015, V. 7, Issue 9. – P. 1767-1788.
12. Composite plastics material: the patent 2009/0012213 A1 United States of America. № 12/279118; It is declared 15.02.06; it is published 08.01.09. – 11 p.
13. Composite plastics material: the patent 2007/094673 A1 World Intellectual Property Organization. № PCT/NO2006/000076; It is declared 15.02.06; it is published 23.08.07. – 30 p.

**Islamov A.M.** – candidate of technical sciences, junior research scientist

E-mail: [iam16@yandex.ru](mailto:iam16@yandex.ru)

**Gabbasov D.A.** – student

**Khantimirov A.G.** – student

**Khozin V.G.** – doctor of technical sciences, professor

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

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

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

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

## Wood-polymer composites based on polyvinylchloride modified by amorphous silica

### Resume

In the work investigated the use of aerosil (amorphous silica) as coupling agent for wood filled PVC formulations to improve the interfacial interaction between PVC and wood flour. Samples were prepared by extrusion on a twin screw extruder. Studied the effect of aerosil on technological, physical, mechanical and performance properties of the composites. It is shown that its use leads to a slight difficulty processing composition, namely increasing the melt pressure in the die from 51 to 57 bar and the engine load greater than 2 times. However, the optimal concentration of aerosil in composites (0,75 phr) causes an increase in strength of the composites by 27 %, reducing their water absorption is 2,3 times, and flammability. Thus, the modification of wood-polymer composites based on PVC by aerosil is more efficient compared with previously used coupling agent (silica sol) is not optimum, only the improved properties of composites, but also processability, requiring no modification changing the existing for their manufacture.

**Keywords:** wood-polymer composite, polyvinylchloride, amorphous silica, extrusion, flammability.

### Reference list

1. Burnashev A.I., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K., Khozin V.G., Kolesnikova I.V., Fakhrutdinova V.Kh. Nanomodified wood flour – effective filler for PVC-compositions // Building materials, 2011, № 9. – P. 72-74.
2. Burnashev A.I., Ashrapov A.Kh., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K. The use nanomodified PVC in the formulation of wood-polymer composite // Izvestiya KGASU, 2013, № 2 (24). – P. 226-232.
3. Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K., Burnashev A.I., Khozin V.G. Wood flour nanomodified by silica sols // Nanotechnology in building, 2012, № 3. – P. 56-67.
4. Thomas S., Kuruvilla J., Malhotra S.K., Goda K., Sreekala M.S. Polymer composites. Volume 1 macro- and microcomposites. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. – 829 p.
5. Guzeev V.V., Shulatkina L.A. Research dispergation and structure nanofillers in PVC formulations // Plastic materials, 2008, № 4. – P. 23-27.
6. Guzeev V.V., Martynova L.M., Shkalenko J.I., Urtmintseva N.P. Structural and thermodynamic aspects of strengthening PVC by fillers // Macromolecular compounds, 1982, № 6. – P. 411-414.
7. Guzeev V.V., Bort D.N., Yezhov V.S., Batueva L.I., Belyakova L.K. The structure of the filled compositions based on polyvinyl chloride // Macromolecular compounds, 1981, № 9. – P. 1931-1936.
8. Guzeev V.V., Rafikov M.N., Malinskiy Y.M. The effect of dispersion of the filler in the melt viscosity of polyvinyl chloride // Macromolecular compounds, 1975, № 4. – P. 804-806.
9. Tager A.A., Yushkova S.M., Bessonov Y.S., Guzeev V.V., Rafikov M.N., Yezhov V.S. Thermodynamic study of interactions in filled and plasticized polyvinylchloride compositions // Macromolecular compounds, 1979, № 5. – P. 1051-1058.
10. Deka B.K., Maji T.K. Effect of silica nanopowder on the properties of wood flour/polymer composite // Polymer Engineering & Science, 2012, V. 52, Issue 7. – P. 1516-1523.
11. Klapiszewski L., Pawlak F., Tomaszewska J., Jesionowski T. Preparation and characterization of novel PVC/silica-lignin composites // Polymers, 2015, V. 7, Issue 9. – P. 1767-1788.
12. Composite plastics material: patent 2009/0012213 A1 of the United States of America. № 12/279118; It is declared 15.02.06; it is published 08.01.09. – 11 p.
13. Composite plastics material: the patent 2007/094673 A1 World Intellectual Property Organization. № PCT/NO2006/000076; It is declared 15.02.06; it is published 23.08.07. – 30 p.