

И. А. Абдуллин, Э. Р. Галимов, А. М. Мухин,
В. Г. Шибаков

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Ключевые слова: поливинилхлорид, модификация, теплофизические свойства.

Приводятся результаты исследований теплофизических свойств жестких и пластифицированных дисперсно-наполненных композиционных материалов на основе ПВХ. Установлены особенности и закономерности изменения теплофизических свойств модифицированных композиций при различных соотношениях компонентов.

Keywords: polyvinylchloride, modified, thermophysical properties.

The results of investigations of thermophysical properties of rigid and plasticised particulate-filled composites based on PVC. The peculiarities and regularities of changes in the thermophysical properties of modified compositions with different co-relationship of components.

Введение

Исследование теплофизических свойств полимерных материалов в широком интервале температур, обусловлено необходимостью изучения аномалии их температурной зависимости при релаксационных и фазовых переходах. Экспериментальные данные о теплофизических свойствах полимерных композиций, в том числе и на основе такого крупнотоннажного полимера как поливинилхлорид (ПВХ), позволяют определить оптимальные температурно-временные режимы переработки композиций в изделия и прогнозировать изменение их физико-химических свойств в условиях эксплуатации, хранения и транспортировки [1-3].

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования в работе использовали жесткие (непластифицированные) и пластифицированные образцы на основе поливинилхлорида марки ПВХ-С7059-7058М, термостабилизированного смесью стеарата кальция и двуосновного силиката свинца (по 3 масс. ч. на 100 масс. ч. полимера). В качестве пластификатора использовали диоктиловый эфир фталевой кислоты (ДОФ), содержание которого в композициях меняли от 10 до 50 масс. ч. В качестве минерального наполнителя в рецептурах жестких и пластифицированных композиций использовали отход производства литья по выплавляемым моделям (ОПЛВМ). Органическими наполнителями служили отходы химической переработки древесного сырья - гидролизный лигнин (ГЛ), а также продукты его химической обработки: хлорированный гидролизный лигнин (ХГЛ) и окисленный гидролизный лигнин (ОГЛ). Наполнители предварительно подвергали сушке и механическому размолу с последующим диспергированием на планетарной мельнице «Активатор 2SL». Гранулометрический состав частиц определяли методом дифракционного анализа на лазерном анализаторе «Analizette-22». Дисперсность наполнителей составляла не более 20 мкм, а их содержание меняли от 1 до 30 масс. ч. Композиции получали смешением полимера, термостабилизаторов, наполнителей и пластификатора в определенных сочетаниях и соотношениях на лабораторном смесителе. Пластифицированные композиции предварительно подвергали желатинизации в течение 24 ча-

сов при комнатной температуре. Далее проводили термопластикацию смесей на лабораторных фрикционных вальцах в интервале температур 140-160 °С в течение 10-15 минут до получения пленок толщиной 0,1-0,2 мм.

Термомеханические исследования композиций проводили на трехканальной автоматической установке ПТБ-І-ІЖ. Образцы в виде таблеток диаметром 10 мм и высотой 5 мм получали методом горячего прессования пленок в металлической форме при температуре 150-170°С, давлении 0,2-10 МПа и времени выдержки 5-7 минут в зависимости от состава композиций. Охлаждение таблеток проводили в закрытой форме под давлением прессования со скоростью 15-20 °С/мин. Дифференциальный термический анализ (ДТА) и термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на многофункциональном дериватографе Q-1500D с программным управлением при скорости сканирования температуры 10 °С/мин. В качестве критериев оценки термических свойств ПВХ композиций использовали: температуру начала интенсивного разложения, а также потери 5% и 50% массы исследуемых образцов. Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на калориметрической установке DSC-111 «Setaram» при скорости сканирования температуры 5°С/мин. Использование комплексных методов исследований обусловлено необходимостью количественной и качественной оценки процессов, протекающих при тепловых воздействиях на модифицированные композиции.

Анализ термомеханических кривых жестких и пластифицированных композиций показал, что они являются типичными для аморфных термопластов с участками, соответствующими стеклообразному, высокоэластическому и вязкотекучему состояниям. В таблице 1 представлены обобщенные экспериментальные данные по изменению термомеханических свойств жестких и пластифицированных ПВХ композиций от содержания модификаторов.

Видно, что по мере увеличения содержания органических и минеральных наполнителей температура стеклования (T_c) жестких и пластифициро-

Таблица 1 - Изменение термомеханических свойств композиций

Наполнитель	Характеристика, °С	Содержание пластификатора, масс. ч.											
		0			10			30			50		
		Содержание наполнителя, масс. ч.											
		0	10	30	0	10	30	0	10	30	0	10	30
ГЛ	T _c	80	80	83	55	55	55	40	38	40	35	34	35
	T _г	160	153	160	150	145	150	125	122	122	113	113	115
ХГЛ	T _c	82	79	80	56	56	57	41	40	41	36	36	37
	T _г	162	155	161	152	146	151	126	120	126	116	112	116
ОГЛ	T _c	82	79	80	56	57	57	41	41	40	36	37	37
	T _г	162	156	162	152	146	152	126	121	125	116	113	117
ОПЛВМ	T _c	83	80	81	57	57	58	42	42	42	37	37	38
	T _г	163	158	165	153	148	153	127	120	126	117	112	117

ванных композиций изменяется незначительно. Это обусловлено сравнительно невысокой подвижностью глобулярных структурных образований полимера, связанных проходными цепями, в области температур перехода композиций из стеклообразного в высокоэластическое состояние в условиях проведения термомеханического анализа. В этой области температур за счет адсорбционного взаимодействия макромолекул полимера, расположенных непосредственно на поверхности наполнителей, формируются межфазные слои на границе раздела компонентов, что ограничивает подвижность структурных образований ПВХ [4]. Характер изменения температуры текучести (T_г) при наполнении органическими и минеральными наполнителями заметно отличается, особенно для жестких композиций и композиций, содержащих сравнительно небольшое количество пластификатора (до 10 мас. ч.). Для подобных композиций явно проявляется эффект малых добавок, причем степень снижения величины температуры текучести выше при наполнении инертным по отношению к ПВХ минеральным наполнителем, введение которого приводит к разрыву проходных цепей, связывающих структурные образования полимера, и увеличению их подвижности в условиях проведения термомеханического анализа. При наполнении органическими наполнителями, содержащими в своем составе большое количество различных функциональных групп (карбоксильных, карбоксильных, гидроксильных и др.), повышается степень межмолекулярного взаимодействия макромолекул полимера с поверхностью частиц наполнителей, приводящая к уменьшению подвижности структурных образований полимера и степени снижения температуры текучести. Для композиций с повышенным содержанием пластификатора (30 и 50 масс. ч.) степень изменения T_г при наполнении как минеральными, так и органическими наполнителями снижается, что обусловлено уменьшением влияния наполнителей на подвижность структурных образований полимера вследствие блокирования дисперсных частиц пластификатором. Таким образом, эффекты, проявляющиеся в различном характере изменения термомеханических показателей при наполнении жестких и пластифицированных композиций органическими и минеральными добавками, обусловлены сохраняющейся в процессе переработки ПВХ

гетерогенной глобулярной структуры, различной уровнем межмолекулярного взаимодействия на границе раздела компонентов и изменением подвижности структурных образований полимера [3].

На ДТА кривых исследованных ПВХ композиций с различным соотношением модифицирующих добавок проявляются два основных пика. Первый экзотермический пик характеризует термоокислительный процесс, а второй эндотермический пик соответствует процессу дегидрохлорирования ПВХ [1, 2]. Причем, по мере увеличения содержания модифицирующих добавок заметно меняются положение, высота (глубина) и площади экзо- и эндотермических пиков, что свидетельствует об активном влиянии модификаторов на процессы термического разложения и дегидрохлорирования, протекающие при тепловом воздействии на ПВХ композиции.

В качестве примера на рис. 1 представлены ДСК кривые жестких и пластифицированных ПВХ композиций.

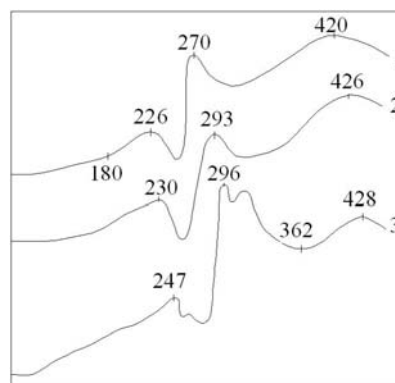


Рис. 1 - ДСК кривые: ПВХ (1), ПВХ-10 ХГЛ (2), ПВХ-50 ДОФ-10 ХГЛ (3)

Видно, что при введении наполнителя в жесткие и пластифицированные ПВХ композиции характер изменения ДСК кривых остается примерно одинаковым, происходит лишь смещение экзотермических пиков в сторону более высоких температур и несколько меняется их интенсивность. Например для ПВХ, содержащей только термостабилизаторы, пик проявляется при 226 °С, а для максимально пластифицированной композиции, наполненной 10 масс. ч. ХГЛ пик проявляется при 247 °С. Связывая смещение экзотермических пиков с процессом дегидрохлорирования ПВХ, можно сделать заключение, что введение наполнителя подавляет этот процесс на ранних стадиях разложения и повышает термическую стабильность композиций в области умеренных температур (180-250°С), значительно превышающих температуры формования изделий из расплавов жестких и пластифицированных композиций.

В табл. 2 приведены обобщенные экспериментальные данные по изменению основных термических характеристик жестких и пластифицированных ПВХ композиций, модифицированных наполнителями.

Таблица 2 - Влияние модификаторов на термические характеристики композиций

Наполнитель	Показатель, °C	Содержание ДОФ, масс. ч.								
		0			10			50		
		Содержание наполнителя, масс. ч.								
		0	10	30	0	10	30	0	10	30
ГЛ	Пик эндо-эффекта	280	290	305	290	315	325	280	290	295
ОПЛВМ		284	292	305	292	318	328	285	295	300
ГЛ	Начало разложения	210	230	240	190	200	205	180	190	202
		250	270	290	265	270	280	270	275	285
	Потеря массы 5%	290	310	320	300	310	320	290	295	308
ОПЛВМ	Потеря массы 50%	215	235	243	193	204	207	192	194	205
		255	274	293	267	270	280	272	276	287
		292	312	320	303	313	323	295	295	310

Из представленных данных видно, что положение эндотермических пиков, начало термической деструкции и потери массы исследуемых образцов по мере увеличения содержания наполнителей смещаются в сторону более высоких температур. Например, при нагревании образцов до 220-230°C наблюдается незначительная потеря массы, а при нагревании до 350°C происходит процесс интенсивного разложения с потерей примерно 55% массы образцов. Причем поте-

ря равной массы у наполненных композиций наблюдается при более высоких температурах, чем у ненаполненных, что свидетельствует о термостабилизирующем действии модифицирующих добавок [4].

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что использованные в работе наполнители оказывают заметное влияние на температуры релаксационных переходов из одного физического состояния в другое и процессы термического разложения ПВХ композиций.

Литература

1. К.С. Минскер, Г.Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. Химия, Москва, 1979. 272 с.
2. К.С. Минскер, Б.Ф. Козлов, Г.Е. Заиков, Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. Наука, Москва, 1982. 272 с.
3. Б.П. Штаркман, Основы разработки термопластичных полимерных материалов. Нижегородский гуманитарный центр, Н. Новгород, 2004. 328 с.
4. Э.Р. Галимов, Композиционные материалы на основе поливинилхлорида и промышленных отходов. КГТУ им. А.Н. Туполева, Казань, 1995. 184 с.

© **И. А. Абдуллин** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. химии и технологии гетерогенных систем КНИТУ, ilnur@kstu.ru; **Э. Р. Галимов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. материаловедения, сварки и структурообразующих технологий КНИТУ им. А.Н. Туполева - КАИ, material@material.kstu-kai.ru; **А. М. Мухин** – асп. Камской госуд. инженерно-экономической академии, amm@unicon-sk.ru; **В. Г. Шибakov** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. машин и технологии обработки металлов давлением, ректор Камской госуд. инженерно-экономической академии, shibakov@ineka.ru.