

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 двухосновного 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 часов при комнатной температуре. Далее проводили термопластификацию 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-I-IIЖ. 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 °C/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°C/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 пластифицированных 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_t) 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 (карбонильных, 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_t 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 термостабилизатор, 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 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°С наблюдается незначительная потеря массы, а при нагревании до 350°С происходит процесс интенсивного разложения с потерей

примерно 55% массы образцов. Причем потеря 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.