

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 678.743.22.01

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖЕСТКИХ ПВХ- КОМПОЗИЦИЙ С РАЗЛИЧНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

А.В. Марков, профессор, И.Д. Симонов-Емельянов, заведующий кафедрой,

*Н.И. Прокопов, заведующий кафедрой, **Э.Ш. Ганиев, главный технолог,

В.С. Аншин, аспирант, В.А. Марков, аспирант

кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов

* кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

**ЗАО «Терна-Полимера»

e-mail: markovan@bk.ru

В статье представлены результаты исследований жестких ПВХ композиций с различным содержанием наполнителей. В качестве наполнителей использовали порошки мела, диатомита, цеолита, шунгита, различающиеся дисперсностью и химической природой. Вязкости расплавов наполненных композиций и моменты на роторах смесителя Брабендер анализировали с использованием уравнения Муни. Были сделаны выводы о наличии адсорбционных граничных слоев полимера с пониженной подвижностью на поверхности частиц наполнителей. Результаты могут быть полезны разработчикам ПВХ композиций различного назначения.

The paper presents the results of the analysis of rigid PVC compositions with different fillers. As the fillers were used powders of chalk, diatomite, zeolite, and shungite, which differed in dispersity and chemical nature. The melt viscosity of the filled PVC blends and moments on Brabender rotors were analyzed by using Mooney's equation. A conclusion about the thickness of the polymer layers with the lowered mobility on the filler surface was made. The results can be useful for developers of PVC compositions for different purposes.

Ключевые слова: поливинилхлорид, жесткие композиции, наполнители, вязкость расплава, экструзия.

Key words: polyvinylchloride, rigid blends, fillers, melt viscosity, extrusion.

Введение

Развитие производства пластмассовых строительных и отделочных материалов невозможно без разработки новых жестких композиций на основе поливинилхлорида (ПВХ). Российский рынок – один из самых бурно развивающихся рынков ПВХ материалов. Следствием этого является их дефицит, достигающий в настоящее время, более 100 тыс.т в год, цены на ПВХ материалы на 15-20% превышают мировые [1]. Решением проблемы дефицита полимерного сырья (и не только ПВХ) является введение в полимеры дешевых минеральных наполнителей [2]. При этом мел занимает первое место среди наполнителей ПВХ. Однако появляются новые предложения природных порошкообразных наполнителей, которые также могут быть использованы для модифицирования жестких ПВХ композиций [3, 4, 5].

В статье приводятся данные о комплексе технологических характеристик дисперсно-наполненных жестких ПВХ композиций с различными природными наполнителями.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования были наполненные жесткие композиции на основе суспензионного поливинилхлорида С-6359, ГОСТ 14332-78, стабилизированные 4 масс. ч. комплексного термостабилизатора (фосфит и стеарат свинца,

стеарат кальция и комбинация смазок) STABILOX® EP 1022-2 («Reagens Deutschland GmbH», Германия) на 100 масс. ч. ПВХ. Времена термостабильности всех композиций превышали суммарные времена смешения, переработки и проведения реологических исследований.

В качестве наполнителей использовали природные минеральные порошки со сферическими частицами различной химической природы и дисперсности: мел (ТУ-5743-008-05346453-97), диатомит (ООО ПИК «Диатомит-Инвест»), цеолит (ТУ РА 37209976-2010), углеродосодержащий шунгит (ТУ 2169-001-7369842-2005). На основании дифференциальных диаграмм распределения частиц наполнителей по размерам были рассчитаны их средние массовые (D_w) и средние численные (D_n) диаметры (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что среди используемых наполнителей один крупнодисперсный наполнитель (мел, молотый) и три мелкодисперсных наполнителя с близкими по размерам частицами. Кроме того, два наполнителя (шунгит и цеолит) являются пористыми, а два имеют монолитные частицы. Важным для анализа результатов дальнейших исследований является то, что все использованные наполнители имеют шарообразную форму и близкие величины отношений D_w/D_n , которые могут служить характеристиками распределения частиц порошков по размерам. Содержание наполнителей варьировали

Таблица 1. Характеристики порошков наполнителей

Наполнитель	Мел	Диатомит	Шунгит	Цеолит
Пористость, %	0	0	3	30
$D_W \cdot 10^{-6}$, м	93.7	9.2	11.7	7.1
$D_N \cdot 10^{-6}$, м	45.7	4.1	5.3	2.9
D_W/D_N	2.1	2.2	2.2	2.4
Форма частиц, k_e	сфера, $k_e \approx 2.5$	сфера, $k_e \approx 2.5$	сфера, $k_e \approx 2.5$	сфера, $k_e \approx 2.5$
Плотность (ρ), кг/м ³	2200	2500	1900	2000
$S_{уд}$, м ² /кг*	56	520	550	850
φ_m , об. доля**	0.48	0.30	0.31	0.28

* удельная поверхность порошков наполнителей, рассчитанная по формуле [4]: $S_{уд} = 6/(D_w \cdot \rho)$;

** предельная упаковка частиц наполнителей, рассчитанная по насыпной плотности по формуле [4]:

$$\varphi_m = 1 / (0.05 / \sqrt[3]{D_W} + 1).$$

от 0 до 100 масс. ч. на 100 масс. ч. ПВХ, при этом объемные доли наполнителей (φ_n) в композициях, рассчитанные с учетом истинных плотностей частиц наполнителей, составили от 0 до 0.35.

Совмещение компонентов проводили в смесителе «Брабендер» при температуре 190°C, давлении 0.5 МПа и скорости вращения роторов 50 об/мин в течение 5 мин после завершения стадии пластикации материала. Расчетный объем одной загрузки для всех композиций был одинаковым и составлял 25 см³. В процессе совмещения компонентов фиксировали максимальные и равновесные значения крутящего момента (M и M_m). Для ненаполненной композиции равновесный M_0 и максимальный M_{m0} составили 290 Н·м и 330 Н·м. Оценку эффективной вязкости (η) проводили на приборе ИИРТ со стандартными капиллярами диаметром 2 мм и длиной 8 и 24 мм (ГОСТ 11645-73) при 190 °С с грузом 21.6 кг.

Результаты и их обсуждение

Как и следовало ожидать, результаты реологических исследований ПВХ композиций (рис. 1) показали, что введение наполнителей приводит к росту вязкости расплавов. Однако одинаковые объемные содержания различных наполнителей повышают ее в различной степени.

Для описания зависимости относительной вязкости наполненных расплавов полимеров от объемного содержания наполнителей используется известное уравнение Муни [6, 7]:

$$\ln(\eta/\eta_0) = k_e \varphi_n / (1 - \varphi_n / \varphi_m), \quad (1)$$

где η и η_0 – вязкости расплавов ненаполненной и наполненной полимерной композиции, φ_n – объемная доля частиц наполнителя в последней, k_e – коэффициент формы частиц, φ_m – объемная доля частиц наполнителя при предельной упаковке.

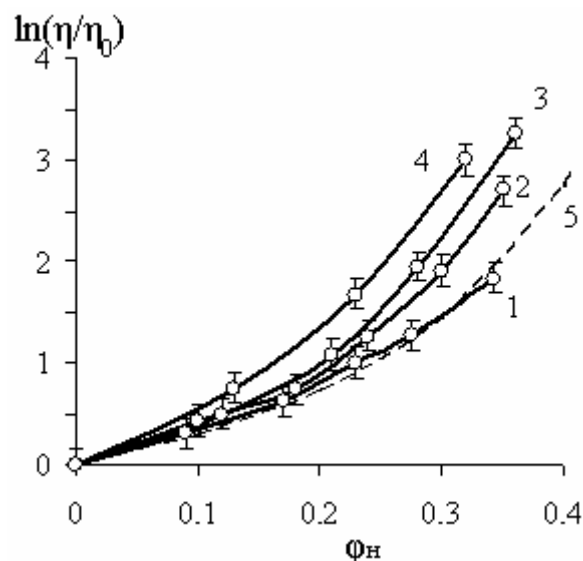


Рис. 1. Зависимость относительных вязкостей расплавов $\ln(\eta/\eta_0)$ наполненных ПВХ композиций от объемного содержания наполнителей φ_n : 1 – мел, 2 – диатомит, 3 – шунгит, 4 – цеолит, 5 – по Муни (уравнение 1).

Так как частицы всех исследованных наполнителей имеют сферическую форму, величина $k_e \approx 2.5$. Предельная плотность упаковки при однородной нерегулярной укладке твердых шаров составляет $\varphi_m = 0.64$ [8]. Зависимость $\ln(\eta/\eta_0) - \varphi_n$, рассчитанная с использованием уравнения Муни при $\varphi_m = 0.64$, на рис. 1 представлена кривой 5.

Экспериментально полученные значения $\ln(\eta/\eta_0)$ для композиций с крупнозернистым молотым мелом практически во всем диапазоне содержаний (кроме максимальных $\varphi_n > 0.3$) совпадают со значениями, рассчитанными по уравнению (1). Отклонение экспериментальных значений η/η_0 от расчетных для остальных композиций с высокодисперсными наполнителями можно объяснить, например, образованием граничных слоев полимера с пониженной подвижностью на поверхности частиц напол-

нителей. Подвижность молекул полимера в этих слоях по мере удаления от поверхности частицы наполнителя должна изменяться (возрастать). Однако данную модель можно представить состоящей из трех элементов [7]: недеформируемого наполнителя, движущегося вместе с частицей граничного слоя полимерной матрицы, и части матрицы, обеспечивающей течение этой трехэлементной системы. Условность этой модели обусловлена тем, что реальные граничные слои должны иметь большую протяженность, чем рассчитанные по указанной выше модели. Так, если подвижность реального граничного слоя равномерно изменяется от полной неподвижности до полной подвижности, то рассчитанный по указанной модели «неподвижный» слой будет тоньше реального расстояния, на которое распространяется влияние наполнителя. Однако такой подход позволяет анализировать и количественно сравнить поведение композиций с различными наполнителями. Для этого случая доля недеформируемого наполнителя возрастет на величину доли граничного слоя, при этом φ_n нужно заменить на $\varphi_n + \varphi_{гр}$:

$$\varphi_n + \varphi_{сл} = (1 + 2\delta_\eta / D_N) \varphi_n, \quad (2)$$

где $\varphi_{сл}$ – объемная доля «неподвижного» слоя, δ_η – толщина движущегося вместе с частицей слоя полимера, D_N – средний численный диаметр частиц наполнителя. Используя трехэлементную модель, уравнение (1) можно представить в следующем виде:

$$\ln(\eta/\eta_0) = \frac{K_e(1 + 2\delta_\eta / D_N)\varphi_n}{(1 - (1 + 2\delta_\eta / D_N)\varphi_n/\varphi_m)}. \quad (3)$$

Исследуемые наполнители различаются не только дисперсностью, но и химическим составом (например, в отличие от остальных наполнителей в шунгите содержится до 50% углерода) и пористостью (см. табл. 1). Можно было ожидать, что величина δ_η будет существенно зависеть от химического состава и структуры поверхности частиц наполнителей. В случае существования такой зависимости, рассчитанные в соответствии с уравнением (3) величины δ_η для различных наполнителей должны заметно различаться. Приняв значение $\varphi_m = 0.64$ [8], можно рассчитать значения η/η_0 по уравнению (3), подставив в него различные значения δ_η . Проведенные нами расчеты показали, что для исследованных наполнителей совпадение расчетных и экспериментальных η/η_0 достигается при близких δ_η 150-180 нм (табл. 2).

Таблица 2. Значения относительных вязкостей расплавов $\ln(\eta/\eta_0)$, полученных экспериментально и рассчитанных по уравнению (2) при $\varphi_m = 0.64$ [6]

Наполнитель, мас.ч.	Мел		Диатомит		Шунгит		Цеолит	
	расчет $\delta_\eta = 150$ нм	опыт	расчет $\delta_\eta = 150$ нм	опыт	расчет $\delta_\eta = 180$ нм	опыт	расчет $\delta_\eta = 160$ нм	опыт
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
20	0.27	0.31	0.34	0.43	0.47	0.50	0.63	0.75
40	0.61	0.62	0.78	0.74	1.07	1.08	1.61	1.67
60	0.96	1.00	1.28	1.26	1.92	1.95	3.47	3.00
80	1.32	1.27	1.81	1.90	3.48	3.26		
100	2.00	1.83	2.93	2.75				

Подобранные расчетным путем из условия наилучшего совпадения экспериментальных и расчетных значений $\ln(\eta/\eta_0)$ составляют для диатомита и цеолита – 140-150 нм для шунгита – 160-180 нм. Можно отметить тенденцию увеличения δ_η в композициях с углеродосодержащим шунгитом.

Указанная толщина граничного слоя может показаться неоправданно большой. Однако если учесть, что расплавы ПВХ характеризуется «нодулярной» структурой, такие высокие значения δ_η весьма закономерны. Первоначально в процессе суспензионной полимеризации частицы полимера выделяются из мономера (винилхлорида), образуя домены в субмикронном диапазоне размеров 20-80 нм из связанных между собой макромолекул [5]. Наличие этих доменов («нодул» или кристаллитов) ответственно за особые нодулярные структуры ПВХ, обуславливающие особые

реологические свойства ПВХ. В нашем случае имеет место не молекулярная адсорбция полимера на поверхности наполнителей, а адсорбция надмолекулярных образований. Для формирования граничных слоев толщиной 150-180 нм достаточно 2-3 связанных между собой доменов. Так как размер пор на поверхности исследованных пористых наполнителей значительно меньше размеров доменов (например, у цеолита он составляет всего несколько нм), влияние пористости поверхности наполнителей на количество адсорбированных доменов ПВХ, пропитку и протяженность граничных слоев практически не оказывает влияния. Именно этим можно объяснить результаты, приведенные в табл. 2. Однако следует отметить то, что совпадение расчетных и экспериментальных значений η/η_0 нарушается при очень больших содержаниях наполнителей (в таблице эти значения выделены жирным шрифтом). При

содержаниях высокодисперсных наполнителей φ_n более 0.3 экспериментальные значения η/η_0 ниже расчетных. Маловероятно, что толщина граничных слоев может уменьшаться с увеличением содержания наполнителя. Более вероятным является предположение об агрегировании и соответствующем увеличении среднего размера частиц в высоконаполненных системах. Однако наблюдаемое нами небольшое (до 30%) изменение среднего диаметра частиц возможно только в случае, если агрегированию в основном подвержены частицы только самых высокодисперсных фракций наполнителей. Это соответствует реально наблюдаемым процессам в наполненных полимерных системах. Проведенные нами расчеты показали, что для достижения указанного выше увеличения среднего диаметра частиц достаточно агрегирования

приблизительно 60-80% частиц высокодисперсных фракций с размерами частиц ниже 5 мкм, что является вполне вероятным. Чем выше дисперсность наполнителя, тем влияние агрегирования заметнее.

Возможен и другой подход к интерпретации различия экспериментально полученных значений η/η_0 для композиций с различными наполнителями. Также как и ранее, для описания концентрационной зависимости η/η_0 используется уравнение (1). Однако разницу в экспериментальных η/η_0 в композициях с различными наполнителями предлагается связывать с различием в величинах φ_m [7]. Уменьшение φ_m математически приводит к увеличению $\varphi_n/(1-\varphi_n/\varphi_m)$. Экспериментальные данные были проанализированы с использованием и этой двухэлементной модели (табл. 3).

Таблица 3. Значения относительных вязкостей расплавов $\ln(\eta/\eta_0)$, полученных экспериментально и рассчитанных по уравнению (2) при $\delta=0$

Наполнитель, мас.ч.	Мел		Диатомит		Шунгит		Цеолит	
	расчет ($\varphi_m=0.59$)	опыт	расчет ($\varphi_m=0.43$)	опыт	расчет ($\varphi_m=0.41$)	опыт	расчет ($\varphi_m=0.35$)	опыт
0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0.27	0.31	0.28	0.43	0.42	0.50	0.52	0.73
40	0.60	0.62	0.70	0.74	1.05	1.08	1.68	1.63
60	0.94	1.00	1.24	1.26	2.10	1.95	9.33	3.00
80	1.29	1.27	1.91	1.90	6.30	3.26		
100	1.94	1.83	3.79	2.75				

Рассчитанные из условия наилучшего совпадения экспериментальных и расчетных значений $\ln(\eta/\eta_0)$ величины φ_m составили: для мела – 0.60, для диатомита – 0.41, для шунгита – 0.43, для цеолита – 0.35. Это выше, чем в табл. 1. Сравнение значений $\ln(\eta/\eta_0)$ в табл. 2 и 3 показывает, что оба подхода могут быть использованы для прогнозирования изменения вязкости наполненных ПВХ композиций с достаточной точностью содержания наполнителей 60-80 масс. ч. на 100 масс. ч. ПВХ. Однако второй значительно хуже описывает поведение наполненных композиций, особенно, при больших наполнениях.

Таким образом, изменение вязкости расплавов жестких ПВХ композиций при наполнении различными наполнителями с известными распределениями частиц по размерам является вполне предсказуемым.

Изучение диаграмм изменения крутящих моментов при смешении компонентов ПВХ композиций в пластографе Брабендер позволяет оптимизировать технологию переработки ПВХ композиций [5]. Как и при экструзии с использованием двухшнековых экструдеров, в рабочей камере работающего двухроторного пластографа Брабендер протекают процессы разогрева, пластикация порошковых ПВХ

композиций и гомогенизации расплава. Первоначальный прогрев при перемешивании порошковой композиции осуществляется за счет передачи тепла от горячих стенок рабочей камеры. Затем после прогрева до 165-170°C при пластикация полимера наблюдается рост крутящего момента. В момент монолитизации композиции (время пластикация $t_{\text{пласт}}$) крутящий момент достигает максимального значения (M_m). После этого температура расплава начинает повышаться дополнительно за счет тепла, выделяющегося за счет внутреннего трения при сдвиге. Температура расплава растет, вязкость расплава постепенно падает, поэтому величина крутящего момента снижается до равновесного значения (M). При больших временах нахождения расплава в разогретой рабочей камере может начаться дегидрохлорирование ПВХ, которое приводит к повышению вязкости и крутящего момента. Как указывалось вначале, в данном исследовании эти времена не достигались. Анализируя величины характерных времен $t_{\text{пласт}}$ (рис. 2) и моментов M (рис. 3) и M_m (рис. 4), можно сделать выводы о природе технологических процессах, протекающих при переработке этих композиций.

На рис. 2 представлены зависимости времен пластикации наполненных ПВХ композиций от содержания наполнителей. Обладающие более высокой теплопроводностью минеральные наполнители способствуют ускорению прогрева порошковой ПВХ композиции и снижению величин $t_{\text{пласт}}$.

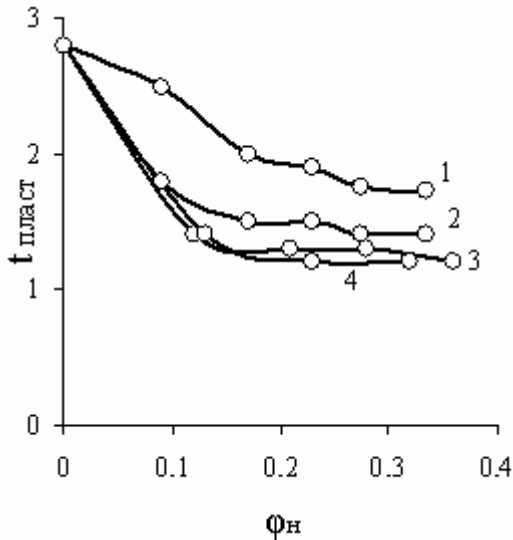


Рис. 2. Зависимость времени пластикации при переработке наполненных ПВХ композиций от объемного содержания наполнителей: 1 – мел, 2 – диатомит, 3 – шунгит, 4 – цеолит.

Это можно считать положительным следствием наполнения, позволяющим повышать производительность процесса переработки наполненных жестких ПВХ композиций. Более высокодисперсные наполнители более эффективны. Ранее было показано [9], что введение смазок увеличивает время пластикации подобных жестких ПВХ композиций. Вероятно, на данной стадии наполнители с высокими удельными поверхностями частиц более эффективно, чем мел препятствуют попаданию технологических смазок, содержащихся в использованном термостабилизаторе STABILOX® EP 1022-2, на поверхность роторов и смесительной камеры пластографа. Это устраняет проскальзывание, делает более эффективной передачу механической энергии от вращающихся роторов и увеличивает интенсивность дополнительного разогрева массы на ранних стадиях ее пластикации.

На рис. 3 представлены данные о влиянии содержания наполнителей на равновесные моменты (M), с величиной которых связана необходимая мощность привода экструдера.

Величины этих моментов должны расти с увеличением вязкостей расплавов композиций, представленных на рис. 1. Однако хотя характер и положение кривых на рис. 1 и 3 похожи, экспериментальные значения M в отличие от вязкостей значительно ниже расчетных зна-

чений (кривая 5). На этой стадии переработки ПВХ композиции в пластографе, также как и в экструдере, энергия роторов через интенсивное сдвиговое деформирование расплава, обеспечивает дополнительный саморазогрев массы [10, 11]. Его величина зависит от вязкости расплава и, следовательно, от содержания наполнителя. Непостоянство температуры расплавов различных композиций при одинаковой температуре камеры пластографа затрудняют интерпретацию получаемых результатов. Температура расплава исследуемых композиций в нашем случае может повышаться до 200°C и более [10]. Большая разница между кривыми 1-4 и кривой 5 свидетельствуют о значительном дополнительном разогреве наполненных ПВХ композиций. Хотя вязкость η наполненных расплавов определялась при постоянной температуре, связь моментов M и вязкостей существует и может быть описана соотношением:

$$\ln(M/M_0) \approx (0.15 \div 0.20) \ln(\eta/\eta_0). \quad (4)$$

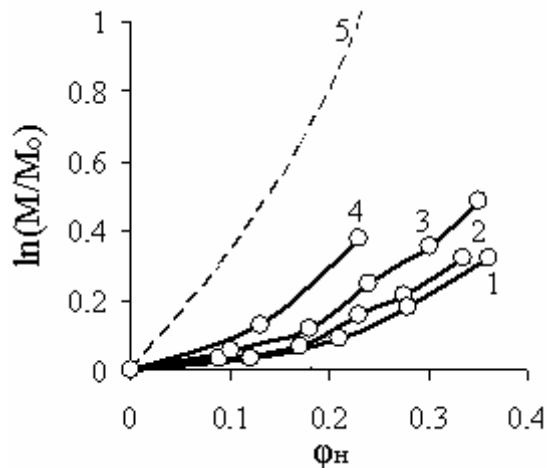


Рис. 3. Зависимость относительных равновесных крутящих моментов при переработке наполненных ПВХ композиций от объемного содержания наполнителей:

1 – мел, 2 – диатомит, 3 – шунгит, 4 – цеолит, 5 – по Муни (уравнение 1).

Следует отметить, что в поведении композиций с большим содержанием (80-100 масс. ч.) самого высокодисперсного наполнителя – цеолита была зафиксирована особенность: через 3-4 мин после достижения равновесного значения крутящий момент снова начинает медленно увеличиваться до определенного уровня. Это явление у других наполнителей выражено слабо и не связано с деструкцией ПВХ, так как времена термодеструкции композиций превышают времена смешения в пластографе. Это увеличение момента может быть обусловлено диспергированием оставшихся агрегатов цеолита при больших временах смешения и формированием новых поверхностей контакта наполнителя с

полимером. Это, как указывалось выше, ведет к увеличению вязкости расплава системы.

На рис. 4 представлены зависимости максимальных моментов M_m от содержаний различных наполнителей. Эти величины определяют предельные значения мощностей привода экструдера.

Влияние вязкостей расплавов прослеживается и в этом случае. Чем выше вязкость, тем больше максимальный момент при пластикации наполненной ПВХ композиции. Для описания этой связи можно использовать соотношение:

$$\ln(M_m/M_m0) \approx (0.35 \div 0.45) \ln(\eta/\eta_0) \quad (5)$$

Заключение

Таким образом, можно сделать вывод об общем механизме влияния различных по природе минеральных наполнителей на технологические характеристики жестких ПВХ композиций. Определяющее влияние на эти характеристики оказывает дисперсность и распределение частиц минеральных наполнителей по размерам.

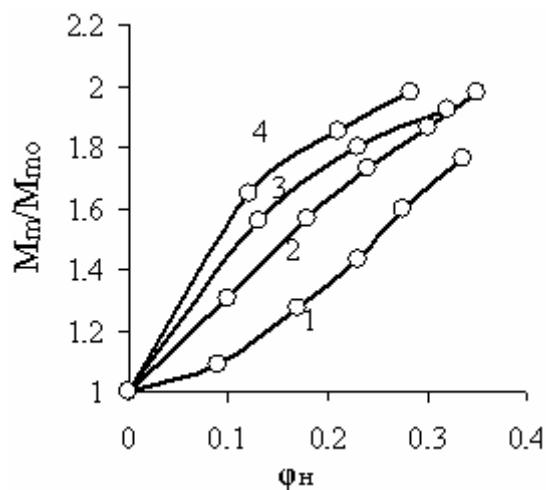


Рис. 4. Зависимость относительных максимальных крутящих моментов при переработке наполненных ПВХ композиций от объемного содержания наполнителей: 1 – мел, 2 – диатомит, 3 – шунгит, 4 – цеолит.

Настоящая работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в соответствии с Постановлением Правительства РФ № 218 от 09 апреля 2010 года.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Чалая Н.М. Производство продукции из ПВХ – реальность и перспективы // Пластические массы. 2006. № 1. С. 4–7.
2. Симонов-Емельянов И.Д., Апекусов Н.В. О влиянии наполнителя на формирование цены и стоимости полимерных композиционных метриалов и изделий // Пластические массы. 2011. № 10. С. 60–64.
3. Саммерс Дж., Уилки Ч., Даниэлс Ч. Поливинилхлорид. – М.: Изд. Профессия. 2007. 732 с.
4. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. Основы технологии переработки пластмасс / Под ред. В.Н. Кулезнева и В.К. Гусева. – М.: Химия. 2004. 600 с.
5. Grossman R.F. Handbook of vinyl formulating. – J. Wiley & Sons. Inc., 2008. P. 614.
6. Кандырин Л.Б., Симонов-Емельянов И.Д. Аналитические и проблемные задачи «Принципы создания ПКМ». – М.: МИТХТ, 1999. 94 с.
7. Симонов-Емельянов И.Д. Принципы создания и переработки полимерных композиционных материалов дисперсной структуры // Пластические массы. 2005. № 1. С.11–15.
8. Медведев Н.Н., Безруков А., Штоян Д. От аморфной фазы к дефектному кристаллу. Исследование структурных особенностей плотных упаковок твердых сфер // Журн. структурной химии. 2004. Т. 45. С. 24–31.
9. Марков А.В., Персиц В.Г., Марков В.А., Аншин В.С., Романов В.С. Модифицирование наполненных жестких ПВХ композиций полиорганосилоксаном // Пластические массы. 2010. № 9. С. 46–49.
10. Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И., Марков А.В., Ильин А.И., Ганиев Э.Ш., Марков В.А., Назарова Н.А. Оценка термостабильности жестких ПВХ композиций различными методами // Пластические массы. 2011. № 7. С. 12–15.
11. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н., Густова Е.В., Макаров В.Л. Исследование термо-стабильности жестких ПВХ композиций // Пластические массы. 1984. № 2. С. 26–28.