

Профессор С.И. Нифталиев, доцент Л.В. Лыгина,
доцент Ю.С. Перегудов, аспирант Л.А. Прокофьева
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра неорганической химии и химической технологии
тел. 8(473)255-38-87
E-mail: Llw000@yandex.ru

Professor S.I. Niftaliev, associate Professor L.V. Lygina,
associate Professor Iu.S. Peregudov, graduate L.A. Prokof'eva
(Voronezh state university of engineering technology) Department of inorganic chemistry and
chemical technology
phone. 8(473)255-38-87
E-mail: Llw000@yandex.ru

Исследование реологических свойств композиций на основе ПВХ

Investigation rheological properties of PVC-based

Реферат. Получен гидрофобный наполнитель композиций на основе ПВХ из карбоната кальция, который является побочным продуктом при получении минеральных азотных удобрений. Приводится методика предварительной обработки мела, используемого в качестве наполнителя композиций ПВХ. Проведено модифицирование свойств мела гидрофобными добавками: стеариновой кислотой, стеаратом цинка, стеаратом кальция. При обработке мела стеариновой кислотой нагревание приводит к взаимодействию с поверхностными слоями карбоната кальция; образуется тонкая пленка стеарата кальция. Поэтому экономически более эффективно создавать композиции ПВХ с однопроцентным содержанием стеарата кальция, так как его гидрофобная поверхность легко смачивается полимерной матрицей, что обеспечивает быстрое смешение композиций ПВХ. В результате наполнитель служит дополнительным стабилизатором, обеспечивающим более высокую термостабильность изделий из ПВХ, по сравнению с ее значениями для состава с другими сравниваемыми ингредиентами. Экструзивные процессы, которые являются основными в переработке наполненных ПВХ композиций за счет действия в них наполнителя, повышают фракционный нагрев, ускоряют плавление и повышают выход. Изучены реологические свойства созданных полимерных композиций ПВХ. Значительное снижение вязкости отмечено для гидрофобизатора на основе стеариновой кислоты. Изучение вязкостных характеристик для гидрофобизирующих добавок показало, что их активность возрастает в ряду: стеарат цинка, стеарат кальция, стеариновая кислота. Установлено, что модифицирующие добавки, используемые при получении гидрофобного карбонатного наполнителя композиций из ПВХ, проявляют одновременно пластифицирующие и стабилизирующие свойства.

Summary. Obtained hydrophobic filler compositions based on PVC from calcium carbonate, which is a byproduct in the preparation of mineral nitrogen fertilizers. The methods for pretreatment of the chalk used as a filler in PVC compositions. Conducted modifying the properties of chalk with hydrophobic additives: stearic acid, zinc stearate, calcium stearate. When stearic acid treated chalk heating leads to an interaction with the surface layers of calcium carbonate, a thin film of calcium stearate. Therefore, more cost-effective to create compositions with PVC content of one percent of calcium stearate as its hydrophobic surface is easily wetted by the polymer matrix, which provides rapid mixing of PVC compounds. As a result, the excipient serves as an additional stabilizer, providing higher thermal stability of PVC products, compared with its values for the composition of the compared with the other ingredients. Extrusion processes that are central to the processing of PVC compounds filled by acting them filler, fractional increase heat and accelerate melting and increase output. The rheological properties of polymeric compositions created PVC. A significant reduction in viscosity observed for water repellent based on stearic acid. Study viscosity characteristics for hydrophobic additives showed that their activity increased in the series: zinc stearate, calcium stearate, stearic acid. It was established that modifying additives used in the preparation of hydrophobic carbonate filler PVC compositions exhibit both plasticizers and stabilizing properties.

Ключевые слова: реологические свойства ПВХ, мел химически осажденный, гидрофобные наполнители.

Keywords: rheological properties of PVC, chalk chemically precipitated, hydrophobic fillers.

Процесс создания гидрофобных неорганических наполнителей, применяемых в полимерных композициях ПВХ, зависит от состава и свойств наносимых на поверхность наполнителя веществ. Их вклад сводится к способности структурных особенностей наносимых соединений образовывать мономолекулярные слои. Сейчас в качестве соединений, обладающих гидрофобными свойствами, применяют преимущественно кремнийорганические жидкости. Однако достаточно используемыми остаются стеариновая кислота и ее соли. Значение этих компонентов полимерной компо-

зиции велико не только в обеспечении гидрофобизирующего действия, но и в процессе переработки соответствующих пластических масс обеспечивать при определенных концентрациях стабилизирующий и смазывающий эффекты. При высоких температурах переработки продолжают образовываться тончайшие мономолекулярные слои, благодаря чему сохраняются паро- и газопроницаемость изделий из ПВХ в требуемых количествах [1].

© Нифталиев С.И., Лыгина Л.В., Перегудов Ю.С., Прокофьева Л.А., 2014

Для каждого материала существует оптимальное соотношение, которое влияет на формирование полимерной матрицы и обеспечивает эффективное наполнение композиции [2]. Выбор того или другого гидрофобизатора определяется свойствами полимера и входящих в состав композиции различных добавок. Следовательно, композиционные материалы и в большинстве случаев наполненные полимеры представляют собой гетерогенную двухфазную систему, в которой компоненты каждой фазы сохраняют свою индивидуальность [3].

В ходе исследования был получен гидрофобный карбонатный наполнитель полимерных композиций на основе ПВХ и проведено модифицирование его свойств. Мел подвергали гидрофобизации посредством нанесения на поверхность его частиц поверхностно-активных веществ. Карбонат кальция, используемый нами в работе, является побочным продуктом при получении минеральных азотных удобрений из природного сырья, имеет примеси и высокую степень дисперсности (около 90 мкм). В начале он подвергался обработке, которая включает в себя 2 этапа: сушка и измельчение. Сушку карбоната кальция проводили при 200 °С в течение 2 часов, что позволило привести значение содержания остаточной влаги до значения 0,1 % и удалить из его состава аммиак, который испаряется. Затем карбонат кальция измельчали в шаровой мельнице. Гидрофобизацию проводили модифицирующими добавками: стеариновой кислотой,

стеаратом цинка, стеаратом кальция и их смесями в количестве до 2 % от массы мела. Просеянный и измельченный химически осажденный мел нагревался при 100 °С, а затем смешивался с гидрофобными компонентами в смесителе. На основе полученного гидрофобного наполнителя подготовлены к изучению реологических свойств ПВХ композиции, наполненные гидрофобизированным мелом (ПВХ – 100 мас. ч., гидрофобный мел – 50 мас. ч.). Мел, гидрофобизированный соответствующими количествами модификаторов (0,5 %, 1 %, 1,5 % стеариновой кислотой, стеаратами кальция и цинка), вносили в скоростной смеситель, а затем добавляли ПВХ-С-0805 и продолжали перемешивать в течение 2 минут.

Были изучены реологические свойства созданных полимерных композиций ПВХ. Вязкость определяли на реометре Smart Rheo-1000 с программным обеспечением «CeastVIEW 5.94-4D», температура 170 °С, при изменении скоростей сдвига (рисунок 1).

Исходные смеси полимерных материалов характеризуются коэффициентом упаковки, т.е. объемным содержанием наполнителя, когда все промежутки между частицами заполнены полимерной матрицей. Коэффициент упаковки карбоната кальция заметно повышается при обработке поверхности стеариновой кислотой или стеаратами кальция, цинка (обычно с массовой долей 1 %), что делает возможным высокое содержание наполнителя при данной вязкости процесса.

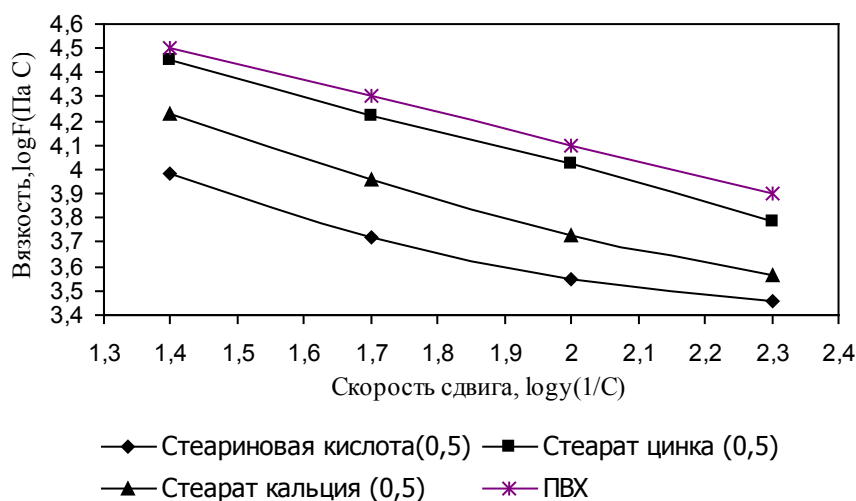


Рисунок 1. Зависимость логарифма вязкости от скорости сдвига для композиций на основе ПВХ-С-0805

При обработке мела стеариновой кислотой нагревание приводит к взаимодействию с поверхностными слоями карбоната кальция; образуется тонкая пленка стеарата кальция. Поэтому в некоторых случаях экономически более эф-

фективно создавать композиции ПВХ с 1 % содержанием стеарата кальция, при обработке которым его гидрофобная поверхность легко смачивается полимерной матрицей, что обеспечивает быстрое смешение композиций ПВХ. Незави-

симо от обработки поверхности карбонат кальция сохраняет группы $-Ca-OH$, что приводит к образованию щелочной среды. В результате наполнитель служит дополнительным стабилизатором, обеспечивающим более высокую термостабильность изделий из ПВХ по сравнению с ее значениями для состава с другими сравниваемыми ингредиентами. Экструзивные процессы, которые являются основными в перера-

ботке наполненных ПВХ композиций за счет действия в них наполнителя, повышают фракционный нагрев, ускоряют плавление и повышают выход. На рисунке 2 представлены зависимости давления от скорости сдвига для композиций на основе ПВХ-С-0805, наполненных мелом, модифицированным стеариновой кислотой, стеаратом кальция и стеаратом цинка.

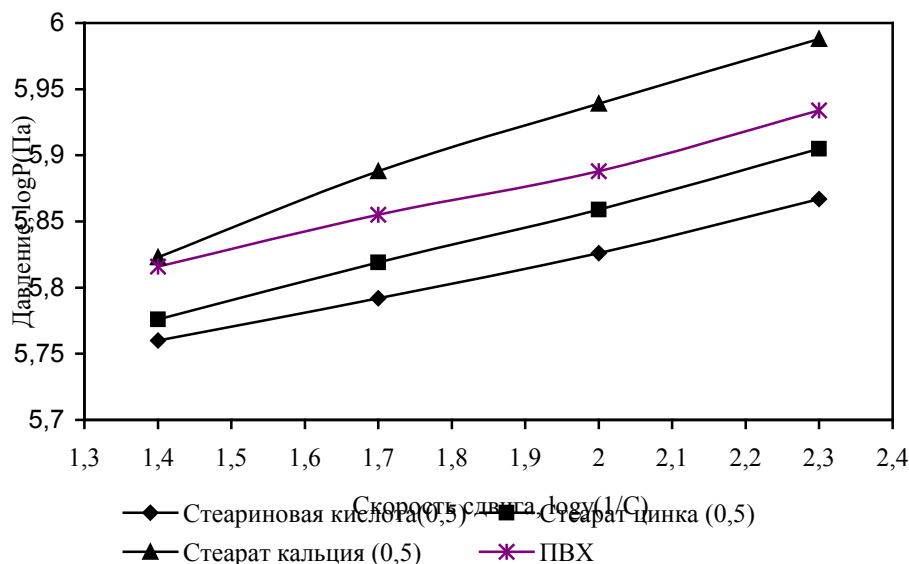


Рисунок 2. Зависимость давления от скорости сдвига для композиций на основе ПВХ-С-0805

Очевидно, что для стеариновой кислоты при проведении гидрофобизации с карбонатом кальция при 100 °С происходят процессы, связанные с упрочнением матрицы полимера и приводящие к покрытию поверхностных слоев мела стеаратом кальция. Подобное явление наблюдается для наполненных мелом композиций, что обеспечивает снижение вязкости. Установлено, что стеаратные группы не совместимы с кристаллическим кальцитом и располагаются на поверхности твердой фазы карбоната кальция.

Таким образом, значительное снижение вязкости отмечено для гидрофобизатора на основе стеариновой кислоты. Изучение вязкостных характеристик для гидрофобизирующих добавок показало, что их активность возрастает в ряду: стеарат цинка, стеарат кальция, стеариновая кислота. Установлено, что модифицирующие добавки, используемые при получении гидрофобного карбонатного наполнителя композиций из ПВХ, проявляют одновременно пластифицирующие и стабилизирующие свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1 Перегудов Ю.С., Нифталиев С.И., Корчагин В.И., Лыгина Л.В. и др. Энтальпия взаимодействия гидрофобного мела с водой // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. № 5. С. 42-44.

2 Гузеев В.В., Мозжухин В.Б., Мухина Т.П., Милов В.И. и др. Исследование реологических и физико-механических свойств композиций на основе ПВХ и наноразмерного карбоната кальция // Пластические массы. 2008. № 6. С.33-36.

3 Нифталиев С.И., Лыгина Л.В., Перегудов Ю.С., Богунов С.И. и др. Изучение влияния дисперсности химически осажденного карбоната кальция на свойства ПВХ-композиций // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. № 2. С. 64-66.

REFERENCES

1 Peregudov Yu.S., Niftaliev S.I., Korchagin V.I., Lygina L.V. et al. Hydrophobic interaction enthalpy chalk with water. *Izvestiia vuzov. Khimii i khimicheskaiia tekhnologiia*. [News of higher educational institutions. Chemistry and Chemical Engineering], 2012, vol. 55, no. 5, pp. 42-44. (In Russ.).

2 Guzeev V.V., Mozhukhin V.B., Mukhina T.P., Milov V.I. et al. The study of the rheological and physico-mechanical properties of composites based on PVC and nano-sized calcium carbonate. *Plasticheskie massy*. [Plastics], 2008, no. 6, pp. 33 -36. (In Russ.).

3 Niftaliev S.I., Lygina L.V., Peregudov Yu.S., Bogunov S.I. et al. Study of the influence of dispersion of chemically precipitated calcium carbonate on the properties of PVC compounds. *Izvestiia vuzov. Khimii i khimicheskaiia tekhnologiia*. [News of higher educational institutions. Chemistry and Chemical Engineering], 2012, vol. 55, no. 2, pp. 64-66. (In Russ.).