

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ

И.Н. Вихарева[✉]

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

[✉] vikharevain@susu.ru

Аннотация. Благодаря своей универсальности, низкой стоимости и относительной безопасности для окружающей среды поливинилхлорид относится к наиболее широко используемой группе термопластов. Ключевым методом при производстве композитов на основе поливинилхлорида является введение добавок, улучшающих необходимые характеристики. Расширение сфер применения полимерных материалов приводит к разработке композитов повышенной термостабильности. Достижение данной цели с помощью фосфорсодержащих и галогенсодержащих добавок не всегда оправданно и возможно. Минеральные наполнители не теряют своей актуальности при производстве композитов повышенной термостабильности. Устойчивое развитие способствует необходимости принятия определенных разумных решений для обеспечения безопасности нашей планеты, одним из которых является привлечение отходов в круговорот производства. Основным фактором при использовании наполнителей является обеспечение равномерного распределения частиц, что достигается среди прочего уменьшением размера частиц наполнителя. В работе показана потенциальная возможность использования вермикулита и яичной скорлупы в качестве наполнителей для полимеров повышенной термостабильности. Составлены рецептуры ПВХ композиций с содержанием исследуемых наполнителей. Изучен синергизм действия данных добавок на термоаналитические характеристики ПВХ композиций. Определено совместное влияние на реологию композитов с их содержанием.

Ключевые слова: наполнитель, поливинилхлорид, полимер, термостабильность, реология

Для цитирования: Вихарева И.Н. Формирование полимерных материалов повышенной термостабильности // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 136–147. DOI: 10.14529/chem240216

Original article
DOI: 10.14529/chem240216

FORMATION OF POLYMER MATERIALS WITH INCREASED THERMAL STABILITY

I.N. Vikhareva[✉]

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] vikharevain@susu.ru

Abstract. Due to its versatility, low cost and relative environmental safety, polyvinyl chloride belongs to the most widely used group of thermoplastics. The key method in the production of composites based on polyvinyl chloride is the introduction of additives that improve the required characteristics. The expansion of the scope of polymeric materials leads to the development of composites with increased thermal stability. Achieving this goal with the help of phosphorus-containing and halogen-containing additives is not always justified and possible. Mineral fillers do not lose their relevance in the production of composites with increased thermal stability. Sustainable development contributes to the need for certain reasonable decisions to ensure the safety of our planet. One of these is the involvement of waste in the production cycle. The main factor in using fillers is to ensure a uniform distribution of particles, which is achieved by reducing the particle size of a filler, among other things. The paper shows the potential use of vermiculite and eggshell as fillers for polymers with increased thermal stability.

© Вихарева И.Н., 2024.

Formulations of PVC compositions containing the listed fillers have been compiled. The synergism of the effect of these additives on the thermoanalytical characteristics of PVC compositions has been studied. Their joint influence of compounds with their content on the rheology has been determined.

Keywords: filler, polyvinyl chloride, polymer, thermal stability, rheology

For citation: Vikhareva I.N. Formation of polymer materials with increased thermal stability. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):136–147. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240216

Введение

Современные технологические решения позволяют использовать различные полимерные композиционные материалы во многих областях промышленности и жизнедеятельности человека. Основная причина заключается в возможности адаптации требований каждого конкретного применения с помощью различных факторов, таких как тип полимера, наполнитель, состав и условия обработки. Известно, что свойства полимерного материала улучшаются при введении некоторого количества наполнителя. Основной целью, которая преследуется при наполнении полимеров, является снижение себестоимости изделий на их основе. В целом комплекс свойств наполненных полимеров определяется совместным действием ряда факторов, наиболее значимыми из которых являются: природа полимера и наполнителя, концентрация наполнителя, форма и размер частиц наполнителя, взаимное расположение частиц наполнителя и изменение их локальной плотности по объему образца.

Поливинилхлорид относится к часто используемым полимерам при создании композитов из-за его ценных свойств, таких как сравнительно низкая стоимость, широкие возможности обработки и модификации характеристик. Производство и применение этого полимера во всем мире постоянно растет [1, 2].

Разработка новых полимерных композиций в крупносерийном производстве, характеризующихся пониженным воздействием на окружающую среду и снижением себестоимости материала, требует поиска решений, основанных на снижении содержания полимера в структуре композитов и использовании наполнителей из природных источников. В этом направлении в литературе описаны исследования и внедрение различных наполнителей как на основе неорганических материалов, так и наполнителей растительного происхождения [3–6]. Наполнитель в полимерной матрице обеспечивает основные конструктивные и функциональные свойства композиционного материала. Поэтому основным требованием при выборе наполнителя является соответствие его свойств целевому назначению композиционного материала. За счет наполнителей полимерные композиционные материалы могут конкурировать в большинстве сфер человеческой деятельности с другими материалами, такими как стекло, керамика и даже металл [7, 8].

В настоящее время на рынке представлен широкий ассортимент наполнителей [9]. Для производства композиционного материала наполнителями могут служить практически все природные и созданные в процессе деятельности человека материалы после придания им определенных форм и размеров. Тем не менее, наполнители на минеральной основе по-прежнему остаются наиболее востребованными добавками, поскольку они недороги и распространены в природе [10]. Среди наполнителей естественного происхождения наиболее используемые – мел, каолин, тальк [11, 12]. Известняковые минералы активно используют в качестве наполнителей полимерных материалов. Они обладают хорошим сцеплением с органическим вяжущим.

Яичная скорлупа в основном состоит из карбоната кальция. Ежегодно во всем мире производится несколько миллионов тонн отходов яичной скорлупы, а значительных применений им не найдено [13–15]. Утилизация отходов яичной скорлупы в основном представлена следующими методами: 26,6 % в качестве удобрения, 21,1 % в качестве ингредиентов корма для животных, 26,3% выбрасывается на муниципальные свалки и 15,8 % используется другими способами [16]. Отходы скорлупы в большом количестве негативно влияют на окружающую среду, потому что прикрепленная к ней мембрана привлекает паразитов. Яичная скорлупа вместе с богатой белком мембраной бесполезна. При разделении оба продукта находят множество применений [17–21]. Использование яичной скорлупы в качестве сырья встречается в пищевых добавках, косметике,

композитах биоматериалов и удобрении почвы [22]. В последнее время появился интерес к использованию отходов яичной скорлупы в строительных материалах.

В целях устойчивого развития и решения экологически важной проблемы разработка направлений использования яичной скорлупы крайне актуальна. Одним из таких применений можно выделить создание полимерных композиционных материалов.

С другой стороны, при использовании дисперсных наполнителей повышение механических свойств наполненных полимеров связано со структурированием системы. В области высоких концентраций дисперсных наполнителей происходит формирование сплошной коагуляционной структуры, причем частицы наполнителя оказываются окружены оболочкой из частично ориентированного полимера [23]. В связи со структурированием наполненных композитов важное значение имеет равномерное распределение наполнителя по всему объему материала. С этой целью часто прибегают к введению лубрикантов, например, солей сложных эфиров длинноцепочечных одноосновных карбоновых кислот [24]. Очевидно, что решающее значение имеет концентрация наполнителя. Как правило, с увеличением концентрации наполнителя возрастает теплостойкость, огнестойкость, жесткость, твердость получаемого композита. Увеличение концентрации дисперсного наполнителя приводит к снижению анизотропии механических свойств результирующего полимерного композита [25]. Введение обычных наполнителей сопровождается увеличением температуры хрупкости композита, снижением ударной прочности и ростом вязкости расплава. В связи с этим задача поиска новых типов наполнителей, улучшающих механические свойства и минимизирующих перечисленные недостатки, задает вектор исследований в этой области несколько последних десятилетий.

Минеральные слоистые алюмосиликаты относятся к категории одних из наиболее перспективных наполнителей для полимерных композитов. Полимеры, наполненные слоистыми алюмосиликатами, нашли применение в качестве конструкционных материалов в автомобилестроении и космической отрасли, в производстве труб [26]. Введение слоистых алюмосиликатов в полимерные композиции позволяет в ряде случаев повысить механические свойства за счет увеличения ударной прочности. Кроме того, значительно возрастает химическая стойкость и огнестойкость получаемых материалов [27].

Вследствие своей структуры слоистые силикаты влияют на процесс горения полимеров следующим образом: при пиролизе молекулы полимера в межслоевом пространстве минерала образуют газообразные продукты с последующим вспучиванием и образованием твердой пены, которая играет роль изолятора от тепла и кислорода [28]. Кроме того, часть газообразных продуктов в слоях приводит к образованию кокса (эффект клетки Франка – Рабиновича). Сочетание этих факторов обуславливает синергетический эффект и снижает горючесть, что позволяет использовать меньше антипиренов и положительно влияет на сохранение свойств полимерных композиционных материалов [28]. Таким образом, под действием подобных наполнителей происходит одновременное вспенивание и карбонизация полимера в процессе горения, что способствует эффективной защите от пламени и снижению угрозы возникновения пожара [29]. Благодаря хорошей дисперсии и ориентации частиц слоистых силикатов существенно улучшается газонепроницаемость и огнестойкость полимерных композиционных материалов.

Среди слоистых наполнителей вермикулит в составе полимерных композиционных систем начал использоваться лишь в последние годы, однако привлек внимание исследователей своей своеобразной структурой и свойствами, которые удачно модифицируют композит, обеспечивая высокие механические и эксплуатационные показатели. Вермикулит представляет собой природную слоистую глину [30], отличающуюся высокой катионообменной способностью, химической и механической стабильностью, большой площадью поверхности, низкой стоимостью, а также безвредностью для окружающей среды [31]. Неорганический минерал является идеальным наполнителем для изготовления органо-неорганических композитов с превосходными механическими и газонепроницаемыми свойствами. Из вермикулита изготавливают теплоизоляционные материалы, звукопоглощающие изделия, в том числе для авиации и автомобилестроения, декоративные штукатурные растворы, лёгкие бетоны. Помимо этого, его применяют в качестве наполнителя при изготовлении обоев, резин, пластмасс, красок, в производстве антифрикционных материалов. Используют как адсорбент газообразных и жидких промышленных отходов.

К достоинствам вермикулита можно отнести эластичность его структуры в сравнении с аналогичными материалами. Так, используемый для теплоизоляции перлит крайне хрупок и разрушается даже при транспортировке. Эластичность вермикулита позволяет производить из него тепло- и огнезащитные материалы методом прессования. Вермикулит используется в составе огнезащитных покрытий, а также как термоизоляционный наполнитель огнестойких дверей, наполнитель тепло- и звукоизоляционных строительных смесей.

Вермикулит известен своими огнезащитными свойствами [32]. Благодаря своим термостойким характеристикам используется в огнестойких полипропиленовых композитах. Вермикулит также используется в качестве армирующего материала для изготовления полимерных нанокompозитов. При включении в полиуретаны данный наполнитель улучшает прочность на растяжение и изгиб. Авторы работы [33] использовали его для улучшения газобарьерных свойств бутилкаучуковых покрытий.

Высокая огнестойкость вермикулита позволяет разрабатывать вспучивающиеся огнезащитные покрытия. Наиболее перспективными являются вспучивающиеся покрытия, обладающие огнезащитными и температуростойкими свойствами при действии огня.

Недавние исследования показали, что эффективная модификация полимеров часто достигается за счет синергизма между несколькими вводимыми в них добавками и, в частности, наполнителями. Эта закономерность успешно используется для получения сложных систем. В опубликованных работах показано, что одновременное использование нескольких неорганических наполнителей разной химической природы может оказывать благотворное влияние на общую термостабильность полимерных композитов. В таких случаях повышение эффективности порошковых наполнителей в композиции основано не только на уменьшении количества полимера. Дополнительные преимущества могут быть связаны с барьерными эффектами по отношению к свободным радикалам благодаря наличию термостабильных наполнителей с пластинчатой структурой, таких как расслоенные алюмосиликаты [34]. В связи с этим исследование синергизма действия наполнителей различной химической природы, то есть карбонатсодержащей добавки и алюмосиликатного соединения, является перспективным подходом к созданию композитов повышенной термостабильности.

Экспериментальная часть

Материалы

В качестве матрицы использовали промышленные образцы суспензионного поливинилхлорида, поставляемый АО «Башкирская содовая компания Каустик» (Стерлитамак, Россия). Он характеризуется константой Фикентчера в интервале 58–70. Пластификатор диизонилфталат (ДИНФ), поставляемый АО «Камтэкс-Химпром» (Пермь, Россия). Его основные характеристики: кислотное число (мгКОН/г) $\leq 0,05$, содержание эфира (%) $\geq 99,5$, температура вспышки ($^{\circ}\text{C}$) ≥ 195 . Стабилизатор трехосновной сульфат свинца (ТОСС) был произведен Baerlocher GmbH (Ingolstadt, Germany). Внешний вид – порошок, содержание свинца (%) – 89 ± 2 , pH – 7,0–7,5, зольность (%) – минимум 95. Стабилизатор кальция стеариновокислый (CaSt) был произведен компанией «ХИМСТАБ» (Мытищи, Россия). Основные характеристики: кислотное число (мг КОН/г) – не более 2, содержание кальция (%) – в пределах 6,4–7,5, содержание оксида кальция (%) – в пределах 9,0–10,5. Введенный наполнитель представляет собой вспученный вермикулит, полученный от ООО «ВТМ» (Кыштым, Россия). Фракция 0–1 мм, плотность – 200 кг/м³, влажность – не более 3 %. Яичная скорлупа получена от ЗАО РУЗОВО (Рузаевка, Россия), основные характеристики: фракция – 250 мкр, массовая доля сухого вещества (%) – не менее 99,5, содержания кальция (%) – не менее 35,0, содержание фосфора (мг/100) – не менее 200. В сухой яичной скорлупе содержится около 94 % углекислых солей кальция, 1,3 % магния, 1,7 % фосфатов, 3 % органических веществ.

Подготовка образцов

Перед компаундированием наполнители измельчали с помощью шаровой мельницы. Ситовой отбор выделял искомую фракцию. Отобранный размер частиц – менее 200 мкм. Затем наполнители прокачивали в течение 12 ч при 700 $^{\circ}\text{C}$. Полученный порошок сушили в течение 8 ч при 105 $^{\circ}\text{C}$. Составы смешивали обычным образом. Рецептúra исследуемых композиций приведена в следующих частях рукописи.

Методы

Определение термической стабильности образцов

Определение термостабильности полимерных композиций на основе поливинилхлорида проводили на приборе термического анализа TGA/DSC-1 (Mettler Toledo, Швейцария), который представляет совмещенный прибор термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Диапазон температур прибора составляет 25–1100 °С. Максимальный объем исследуемого образца не превышает 900 мкл. Максимальная скорость нагрева образца составляет 150 К/мин. Скорость охлаждения прибора – 20 К/мин. Погрешность измерения $\pm 0,3$ К.

Измерения термостабильности образцов осуществляли в интервале температур от 25 до 500 °С в среде воздуха. Измерения были проведены в динамическом режиме при постоянной скорости нагрева, составляющей 5 град/мин. Масса образца, взятого для измерений, составляла 5–10 мг. Для исследования использовали тигли объемом 100 мкл из оксида алюминия.

Определение показателя текучести расплава

Показатель текучести расплава (ПТР) оценивали методом капиллярной вискозиметрии на пластомере ИИРТ-АМ. Значение ПТР соответствует массе полимерной композиции в граммах, вытекающей из капилляра (капилляр длиной 8 мм, диаметром 2,09 мм) прибора за 10 мин при определенной температуре и давлении. Измерения ПТР композиций проводили в интервале температур 170–200 °С при нагрузке 49 Н. В нагретый до заданной температуры прибор вносили 4–5 г исследуемой ПВХ-композиции, выдерживали ее под давлением в течение 5 мин, затем открывали капилляр, осуществляя истечение расплава композиции.

Для измерения параметра ПТР применяли не менее пяти экструдированных отрезков композита, отсеченных через определенные равные интервалы времени. Масса полученных экструдированных отрезков с погрешностью не более 0,0001 г измерялась после их охлаждения. Значение параметра ПТР (г/10 мин) вычисляли по формуле (1):

$$\text{ПТР}_{\text{Т,Р}} = m \cdot 600 / t, \quad (1)$$

где Т – температура при испытании, °С; Р – прикладываемая нагрузка, Н (кгс); m – средняя масса экструдированных отрезков, г; t – интервал времени между двумя последовательными отсечениями отрезков, с.

Обсуждение результатов

Основными свойствами для оценки наполнителей являются: форма частиц, гранулометрический состав (дисперсность и полидисперсность), удельная поверхность, пористость, насыпная и истинная плотности, максимальная объемная доля (g_{max}), рН поверхности.

Известно, что с уменьшением определяющего геометрического размера частиц дисперсной фазы прочность наполненных полимеров возрастает. Приросту механических свойств наполненных полимерных материалов способствует и высокий коэффициент формы частиц наполнителя. Хотя отмеченные закономерности типичны для полимеров, наполненных дисперсными наполнителями, они не исчерпывают всего многообразия влияния размера и формы наполнителя на механические свойства результирующего композита. Гранулометрический состав – это размеры частиц (дисперсность) и распределение по размерам (полидисперсность). Оптимальным считается наполнитель с размерами частиц от 70 до 400 мкм. По этой причине выбранные вещества для использования в качестве наполнителей были подготовлены путем измельчения по методике, описанной выше. Полученный размер частиц наполнителей составил $8 \cdot 10^{-5}$ м (рис. 1). Снимок сделан на оптическом микроскопе Nikon SMZ1500 (Токио, Япония), увеличение $\times 11$.

Далее был проведен термоанализ подготовленных наполнителей методом термогравиметрии (табл. 1).

Результаты эксперимента показали, что термическая стабильность вермикулита достаточно высока: масса исследуемого образца в результате экспериментального нагрева до 500 °С остается практически без изменений. Остаток при 500 °С составляет 97 %. Незначительная потеря массы при температуре около 100 °С характерна для этого минерала и соответствует потере физоорбированных молекул воды. Результаты свидетельствуют о том, что исследованный минерал устойчив к повышению температуры в исследованном интервале температур. Таким образом, можно предположить, что введение минерального наполнителя вермикулит в полимерный композици-

онный материал окажет положительное влияние на термические свойства получаемых компози- тов, защищая полимерную матрицу от воздействия высоких температур.

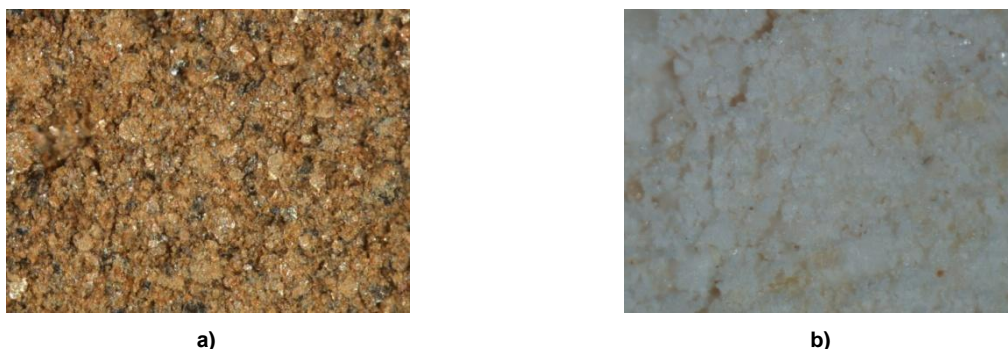


Рис. 1. Наполнители с размером частиц $8 \cdot 10^{-5}$ м: а – вермикулит, б – яичная скорлупа

Результаты ТГ-анализа наполнителей

Таблица 1

Образец	$T_n, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	Остаток при $500 ^\circ\text{C}$, %
Вермикулит	36,7	188	96,8
Яичная скорлупа	35,8	186	97,0

Анализ термограмм образца яичной скорлупы показал высокую термическую стабильность выбранного наполнителя: масса исследуемого образца в результате экспериментального нагрева до $500 ^\circ\text{C}$ остается практически без изменений. Первый пик на кривой ТГ в интервале $25\text{--}105 ^\circ\text{C}$ с минимальными потерями (0,5 %) связан с испарениями молекул воды. Второй пик в интервале $105\text{--}510 ^\circ\text{C}$, при котором наблюдаются максимальные потери (2,5 %), связан с превращением $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в CaO . Остаток составляет 97 %.

Для оценки влияния наполнителей на термоаналитические характеристики ПВХ-композиций с их содержанием были получены композиции 1–3 (масс. ч.) (табл. 2). В качестве образца сравнения использовали ненаполненную композицию 1.

Композиции

Таблица 2

№ композиции	Состав композиции, масс. ч.
1	ПВХ – 100, ДИНФ – 40, ТОСС – 1, CaSt – 0,5
2	ПВХ – 100, ДИНФ – 40, вермикулит – 10, ТОСС – 1, CaSt – 0,5
3	ПВХ – 100, ДИНФ – 40, яичная скорлупа – 10, ТОСС – 1, CaSt – 0,5

Полученные термогравиметрические кривые процесса термодеструкции ПВХ композиций приведены на рис. 2, 3.

Результаты анализа (табл. 3) показали, что исследованные добавки в составе ПВХ-композиции в указанном количестве не способствуют снижению термостабильности состава в сравнении с аналогичной ненаполненной композицией. Незначительное снижение температуры начала разложения пластикатов с наполнителями, вероятно, связано с процессами, протекающими в составе наполнителей: в данном случае с испарением молекул воды.

Представленные данные показывают, что ненаполненный поливинилхлорид полностью разлагается до $360 ^\circ\text{C}$. Причем полимер разлагается в одну стадию, чему соответствует пик на термограмме ТГА с максимумом при $t = 301 ^\circ\text{C}$. Композиты с содержанием наполнителей проявляют двухстадийную термодеструкцию: первый пик на термограммах ТГА соответствует разложению ПВХ, второй максимум на кривых ТГА соответствует разложению оставшейся органической части композиции.

Первичная потеря массы композита с вермикулитом (рис. 2) на 66 % происходит в температурном интервале $186\text{--}361 ^\circ\text{C}$. Дальнейшая потеря массы на 28 % – в температурном интервале $361\text{--}498 ^\circ\text{C}$. Неорганическая часть в тигле остается в количестве 6 %, что полностью соответствует количеству введенного наполнителя.

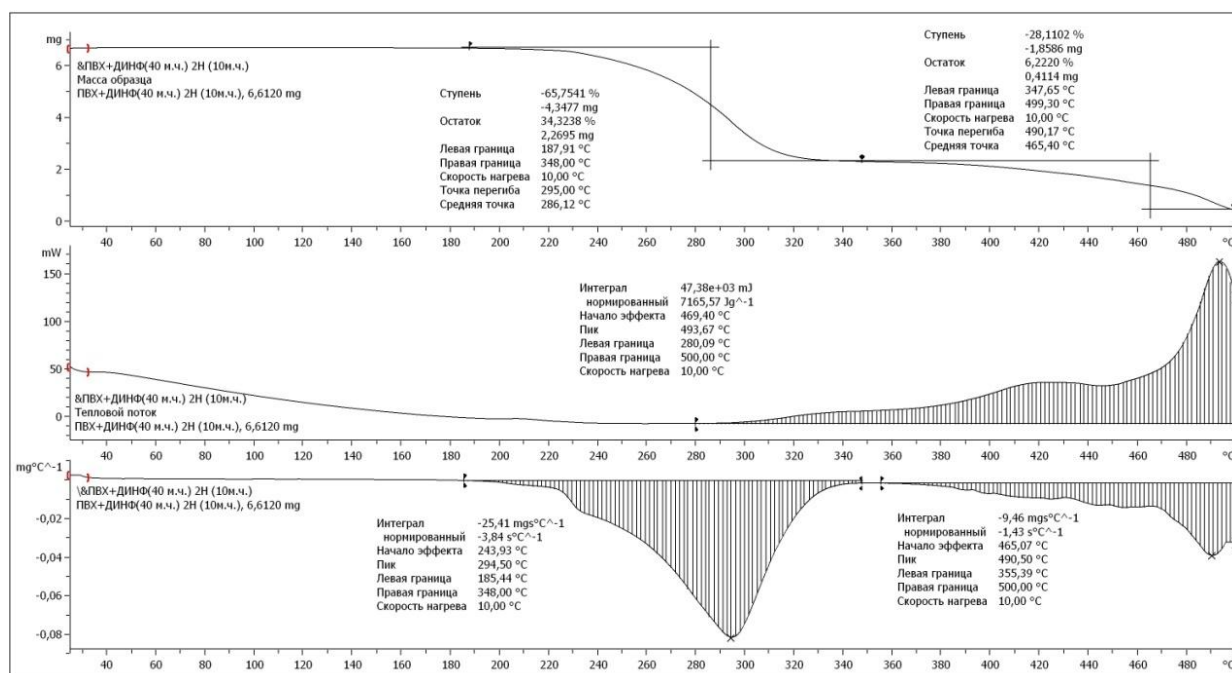


Рис. 2. ТГА-термограмма ПВХ-композиции с вермикулитом

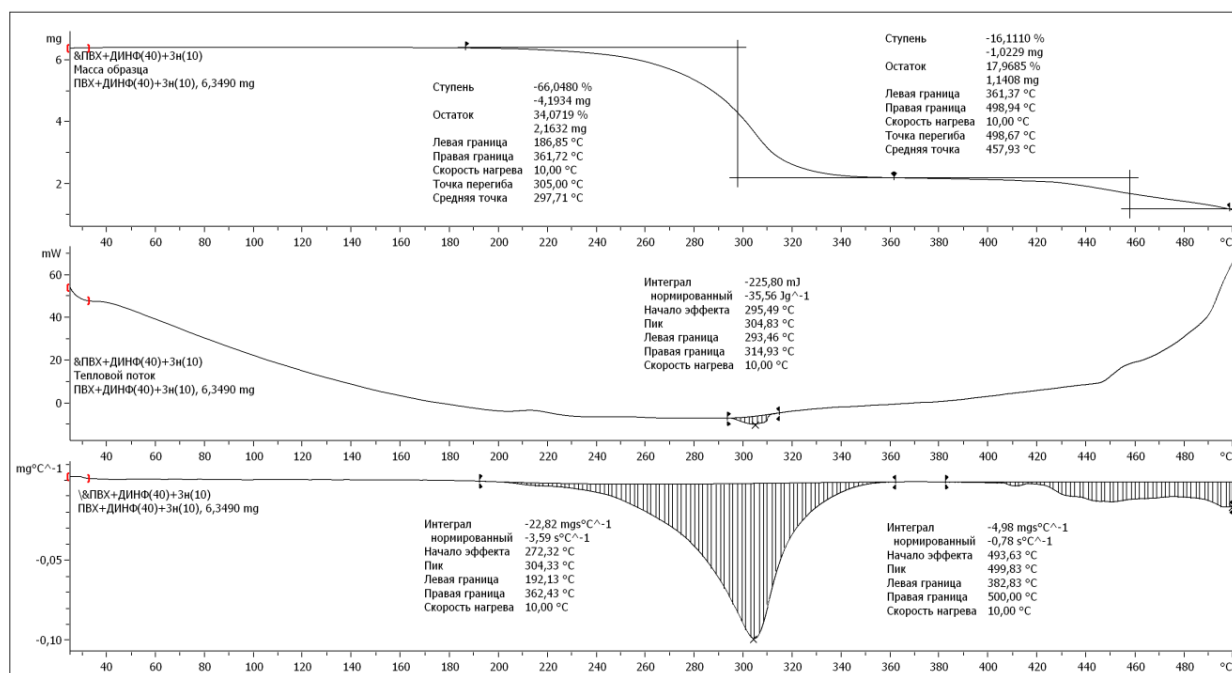


Рис. 3. ТГА-термограмма ПВХ-композиции с яичной скорлупой

Таблица 3

Результаты ТГ анализа ПВХ-композиций

Образец	T _н , °C	T _{max} на ДСК, °C	T _{max} на ДТГ, °C		Δm при 200 °C, %	Остаток при 500 °C, %
			1	2		
1	199	494,5	301,0	493,0	0	4,8
2	188	493,7	294,5	490,5	0,13	6,22
3	201	> 500	304,3	499,8	0,1	17,97

Первичная потеря массы композита с яичной скорлупой (см. рис. 3) на 66 % происходит в температурном интервале 187–362 °C. Дальнейшая потеря массы на 16 % – в температурном ин-

тервале 362–499 °С. В конце эксперимента в тигле остается кокс в количестве 18 %, что превышает количество введенного наполнителя (6,7 %).

Полученные результаты показывают, что термодеструктивные процессы в ПВХ-композиции с содержанием яичной скорлупы наблюдаются при более высоких температурах в сравнении с ненаполненным поливинилхлоридом и композицией с вермикулитом. Для композита с содержанием исследуемого наполнителя наблюдается увеличение величины коксового остатка и повышение термостойкости материала, что указывает на эффективность его использования.

Таким образом, использование данных наполнителей в составе ПВХ-композиции в указанном соотношении не приводит к снижению термостабильности разработанных ПВХ-композиций. Напротив, введение в рецептуру композита наполнителя яичной скорлупы способствует улучшению термоаналитических характеристик компаунда.

Одним из наиболее важных технологических свойств полимерных материалов, учитываемых при выборе метода переработки получаемых компаундов, является показатель текучести расплава. Обычно добавление армирующего материала в полимерную матрицу увеличивает вязкость расплава, что косвенно снижает показатель текучести расплава. Для оценки реологических характеристик разработанных ПВХ-композиций с содержанием исследуемых наполнителей использовали показатель текучести расплава (ПТР) полимера. Исследования проводили на приборе ИИРТ-АМ в интервале температур от 195 до 210 °С. Состав исследуемых композиций приведен в табл. 2. Используемая нагрузка – 49 Н (рис. 4).

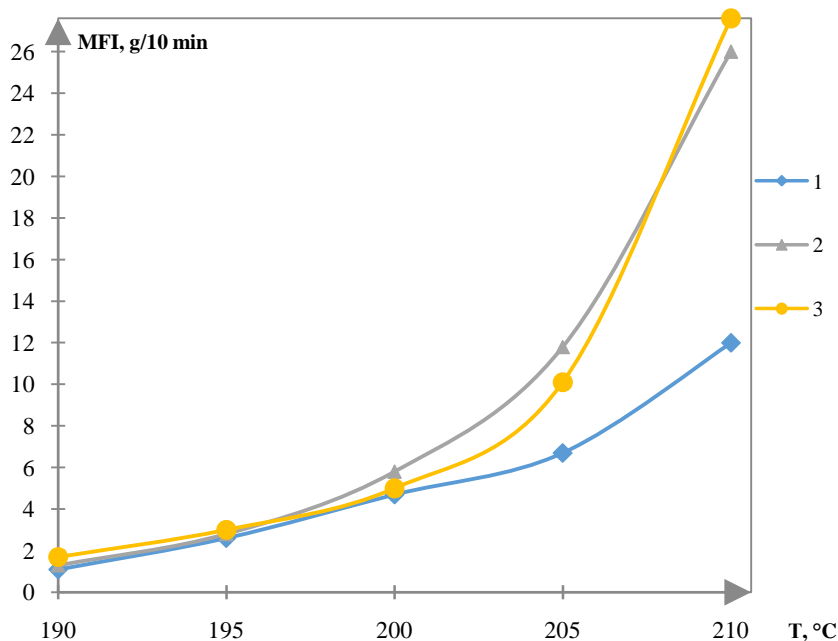


Рис. 4. Зависимость ПТР ПВХ-композиций от температуры

Экспериментально установлено, что с увеличением температуры текучесть расплава ПВХ-композиции с содержанием исследуемых наполнителей возрастает, причем эта зависимость близка к экспоненциальной (см. рис. 4).

Использование наполнителей в составе ПВХ-композиций в указанном соотношении не приводит к снижению текучести полимерного расплава по сравнению с аналогичной композицией без наполнителя (см. рис. 4, кривая 1). Напротив, при введении в рецептуру наполнителей наблюдается даже некоторое увеличение значений ПТР поливинилхлоридных компаундов. Наибольшее увеличение текучести расплава ПВХ-композиции в указанном соотношении обеспечивает введение в качестве наполнителя яичной скорлупы.

Таким образом, использование данных наполнителей в составе ПВХ-композиции в указанном соотношении приводит к улучшению реологических характеристик компаундов.

Для исследования синергизма действия наполнителей различной химической природы, то есть карбонатсодержащей добавки и алюмосиликатного соединения, была получена композиция следующего состава (табл. 4).

Композиция

Таблица 4

№ композиции	Состав композиции, масс. ч.
4	ПВХ – 100, ДИНФ – 40, яичная скорлупа – 5, вермикулит – 5, ТОСС – 1, CaSt – 0,5

Представленные результаты (рис. 5, табл. 5) показывают, что смесь наполнителей в составе ПВХ-композиции в указанном количестве способствует повышению термостабильности состава в сравнении с аналогичной базовой композицией (см. табл. 1).

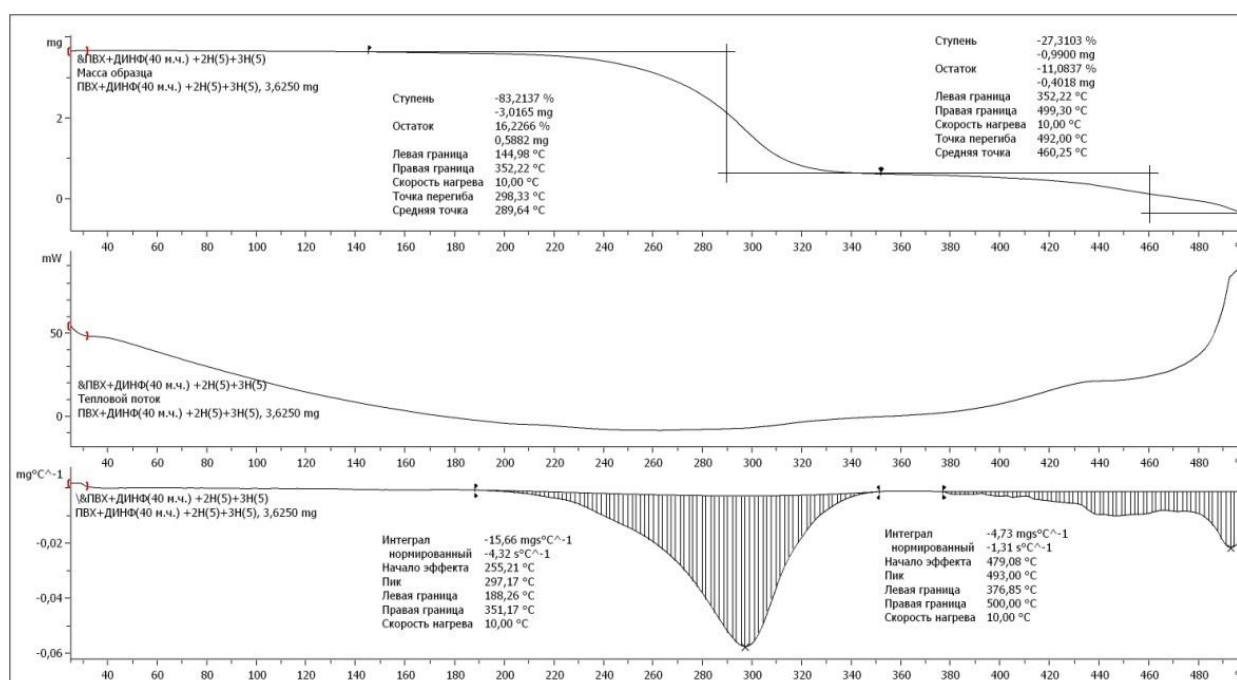


Рис. 5. ТГА-термограмма ПВХ-композиции, содержащей смесь наполнителей

Таблица 5

Результаты ТГ-анализа ПВХ-композиций

Образец	T _н , °C	T _{max} на ДСК, °C	T _{max} на ДТГ, °C		Δm при 200 °C, %	Остаток при 500 °C, %
			1	2		
1	199	494,5	301,0	493,0	0	4,8
4	170	> 500	297,2	493,0	1,91	11,08

Температура максимума скорости термодеструкции на термогравиметрической кривой с энергетической смесью наполнителей сдвинута в сторону более высоких температур: >500 °C.

На кривой термоанализа также видно, что композит проявляет двухстадийную термодеструкцию: первый максимум на кривой ТГА связан с разложением ПВХ – 297,2 °C, второй максимум на кривой ТГА соответствует деструктивным процессам, связанным с органическими добавками – 493,0 °C соответственно. Таким образом, потеря массы композита на первом этапе деструкции составляет 83 %. Дальнейшая потеря массы составляет 27 %. Коксовые остатки в тигле остаются в количестве 11 %.

Количество образующегося коксового остатка является важным параметром при анализе процессов, протекающих при горении и термодеструкции материалов. Увеличение величины коксового остатка и повышение термостойкости материала подтверждает эффективность совместного ис-

пользования наполнителей. Образованный коксовый слой на поверхности композита препятствует теплопередаче, повышению температуры и распространению пламени в процессе горения.

Для оценки реологических свойств ПВХ-композиции с содержанием синергетической смеси наполнителей использовали показатель текучести расплава (ПТР) полимера. Исследования проводили на приборе ИИРТ-АМ в интервале температур от 190 до 210 °С. Используемая нагрузка – 49 Н (рис. 6).

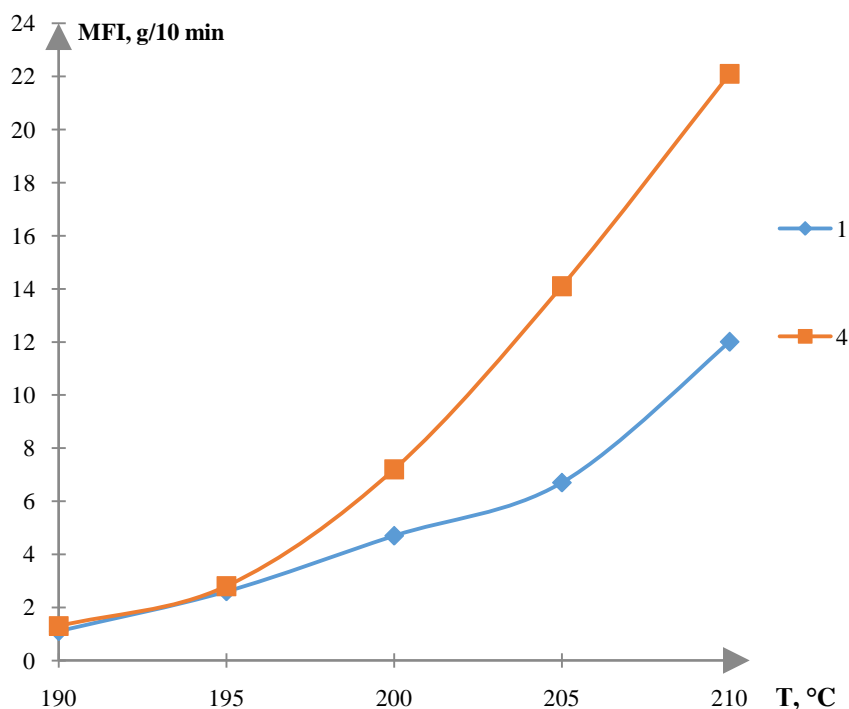


Рис. 6. Зависимость ПТР ПВХ-композиции с синергетической смесью наполнителей от температуры

Экспериментально установлено, что с увеличением температуры текучесть расплава ПВХ-композиции с содержанием синергетической смеси наполнителей возрастает, причем эта зависимость близка к экспоненциальной (см. рис. 6). Использование синергетической смеси наполнителей в составе ПВХ-композиции в указанном соотношении не приводит к снижению текучести полимерного расплава по сравнению с аналогичной ненаполненной композицией. Напротив, при введении в рецептуру смеси наполнителей наблюдается даже некоторое увеличение значений ПТР поливинилхлоридного компаунда.

Таким образом, использование разработанных смесей наполнителей в составе ПВХ-композиции в указанном соотношении приводит к улучшению термических и реологических характеристик компаунда.

Заключение

Составлены ПВХ-композиции с содержанием наполнителей яичной скорлупы и вермикулита, а также при совместном введении наполнителей в виде смеси. Исследованы реологические и термоаналитические характеристики полученных компаундов. Показано, что термостабильность и реологические характеристики ПВХ-композиции при совместном присутствии двух исследованных добавок существенно повышаются, что подтверждает синергизм их действия, обусловленный различными механизмами действия на процессы термического распада ПВХ-композиции.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. PVC applications // PVC – A Circular Material for the Future. URL: <https://pvc.org> (дата обращения: 01.07.2022).
2. PE-PLASTICS-THE-FACTS_FINAL_DIGITAL-1.pdf // Plastics Europe. Plastics the Facts, An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data; Plastics Europe: Brussels, Belgium, 2022. URL: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/> (дата обращения: 01.10.2023).
3. Aguliar H., Yazdani-Pedram M., Toro P. et al. // J. Chil. Chem. Soc. 2014. V. 59. P. 2468. DOI: 10.4067/S0717-97072014000200015
4. Li M., Chen Y., Wu L. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2019. V. 135. P. 2137. DOI: 10.1007/s10973-018-7294-8.
5. Fu S.-Y., Lauke B., Mäder E. et al. // Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 2000. V. 31. P. 1117. DOI: 10.1016/S1359-835X(00)00068-3
6. Olesik P., Koziol M., Jala J. // Compos. Theory Pract. 2020. V. 20. P. 72.
7. Wang R.-M., Zheng S.-R., Zheng Y.-P. Polymer Matrix Composites and Technology. Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing, 2011. 548 p.
8. Advani S.G., Hsiao K.T. Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs). Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing, 2012. 345 p.
9. Hsissou R., Seghiri R., Benzekri Z. et al. // Compos. Struct. 2021. V. 262. 113640. DOI: 10.1016/j.compstruct.2021.113640
10. Ahmad Fauzi A.A., Osman A.F., Alrashdi A.A. et al. // Polymers. 2022. V. 14. 2843. DOI: 10.3390/polym14142843
11. Wypych G. Handbook of Fillers, 4th ed. ChemTec Publishing: Toronto, Canada, 2016. 516 p.
12. Post W., Kuijpers L.J., Zijlstra M. et al. // Polymers. 2021. V. 13. 394. DOI: 10.3390/polym13030394
13. Faridi H., Arabhosseini A. // Research in Agricultural Engineering. 2018. V. 64 (2). P. 104. DOI: 10.17221/6/2017-rae
14. Waheed M., Yousaf M., Shehzad A. et al. // Trends in Food Science & Technology. 2020. V. 106. P. 78. DOI: 10.1016/j.tifs.2020.10.009
15. Hossain S.S., Roy P.K. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 16202. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.05.142
16. Daengprok W., Garnjanagoonchorn W., Mine Y. // Meat Science. 2002. V. 62. P. 199. DOI: 10.1016/S0309-1740(01)00247-9
17. Karoshi G., Kolar P., Shah S.B. et al. // Int. J. of Environ. Res. 2020. V. 14. P. 61. DOI: 10.1007/s41742-019-00238-0
18. Sajadi S.M., Kolo K., Abdullah S.M. et al. // Surf. Interfaces. 2018. V. 13. P. 205. DOI: 10.1016/j.surfin.2018.08.006
19. Nasrollahzadeh M., Sajadi S.M., Hatamifard A. // Appl. Catal. B Environ. 2016. V. 191. P. 209. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.02.042
20. Chua S.Y., Periasamy L.A.P., Goh C.M.H. et al. // J. Ind. Eng. Chem. 2020. V. 81. P. 41. DOI: 10.1016/j.jiec.2019.09.022
21. Nath B., Kalita P., Das B. et al. // Renew. Energy. 2019. V. 2. P. 582. DOI: 10.1016/j.renene.2019.11.029
22. Amanda L., Adriana L., Mario D. et al. // J. Environ. Manage. 2017. V. 197. P. 351. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.03.088
23. Bustamante-Torres M., Romero-Fierro D., Arcentales-Vera B. et al. // Polymers. 2021. V. 13. P. 2998. DOI: 10.3390/polym13172998
24. Zaripov I.I., Vikhareva I.N., Mazitova K.A. et al. // Nanotechnologies in Construction. 2022. V. 14. P. 205. DOI: 10.15828/2075-8545-2022-14-3-205-210
25. Balguri P. K., Samuel D. H., Thumu U. // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 44. P. 346. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.09.742
26. Toprakci O., Cetin M. S., Toprakci H. A. K. Vermiculite filled polymer composites. Theory and Research in Engineering. Gece Publishing: Ankara, Turkey, 2020. II. P. 125.
27. Zaripov I.I., Vikhareva I.N., Buylova E.A. et al. // Nanotechnologies in Construction. 2022. V. 14. P. 156. DOI: 10.15828/2075-8545-2022-14-2-156-161

28. Wang W., Wang A. Vermiculite nanomaterials: structure, properties, and potential applications. In: Wang A and Wang W (eds.) Nanomaterials from clay minerals. Amsterdam: Elsevier, 2019. 484 p.
29. Wilkie C. A. Proceedings of the BCC conference “Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials” // Stamford, CT, USA, 2010.
30. Balima F., Nguyen A.-N., Reinert L. et al. // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 134. P. 555. DOI: 10.1016/j.ces.2015.05.061
31. Mysore D., Viraraghavan T., Jin Y.C. // Water Res. 2005. V. 39. P. 2643. DOI: 10.1016/j.watres.2005.04.034
32. Wang F., Gao Z., Zheng M. // Fire Mater. 2016. V. 40. P. 427. DOI: 10.1002/fam.2297
33. Folorunso O., Dodds C., Dimitrakis G. // Int. J. Miner. Process. 2012. V. 114. P. 69. DOI: 10.1016/j.minpro.2012.10.003
34. Ren Q., Zhang Y., Li J. // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 120. P. 1225. DOI: 10.1002/app.33113

Вихарева Ирина Николаевна – кандидат химических наук, заместитель директора НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия.
E-mail: vikharevain@susu.ru

*Статья поступила в редакцию 12 января 2024 г.
The article was submitted 12 January 2024.*