

УДК 54.03

А. С. Ахмадеев, Д. Г. Мюллер, Ш. Р. Юсупов,
К. А. Тютко

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПВХ И СТЕКЛОВОЛОКНА

Ключевые слова: Поливинилхлорид, стекловолокно, строительный шпунт, наполнение, мел.

В работе исследованы технологические и эксплуатационные свойства композиций на основе ПВХ и стекловолокна. Проведен комплекс работ по компаундированию ПВХ со стекловолокном на основе базовых рецептур для ПВХ профилей. Выявление зависимости физико-механических и технологических характеристик от содержания мела 5%. Проведены исследования изменения технологических и эксплуатационных свойств ПВХ-композиций (рецептура жестких профилей) при введении рубленого стекловолокна и при наполнении композиции смесевым наполнителем разной морфологии частиц. Определены оптимальные концентрации наполнителей по изменению комплекса свойств при наполнении. Показано, что наиболее оптимальными можно считать составы с содержанием СВ 15%, имеющие в комплексе достаточно высокую прочность и оптимальное значение ПТР. В композициях, содержащих стекловолокно и мел, кривые зависимости разрывной прочности образцов проходит через небольшой концентрационный максимум при содержании мела 5%. По данным обработки измерений образцов методом динамического механического анализа, установлено, что с увеличением стекловолокна, в целом, наблюдается картина роста степени структурирования граничного слоя, введение мела, хотя и способствует структурированию, но в целом ведет к большей степени разупорядочения надмолекулярных структур, что важно при промышленной наработке ПВХ шпунтов, применяемых для устройства стенок. Они имеют высокую механическую выносливость, огнеупорны и устойчивы к сезонному перепаду температур. Изделия из таких композиций не будут деформироваться от нагревания солнечными лучами и не изменять форму при низкой минусовой температуре. Также большим плюсом является то, что они не подвержены процессам коррозии, гниения и не требуют никаких дополнительных обработок и постоянного ухода, что качественно отличает их от аналогов (бетона, стали, дерева). Шпунты из таких композиций можно погружать как методом вдавливания, так и с помощью вибропогружателя.

A.S. Akhmadeev, D. G. Muller, Sh. R. Yusupov,
K.A. Tyutko

RESEARCH OF TECHNOLOGICAL AND OPERATIONAL PROPERTIES OF PVC AND GLASS FIBER-BASED COMPOSITIONS

Keywords: Polyvinyl chloride, fiberglass, construction sheet pile, filling, chalk.

The paper studies the technological and operational properties of PVC and fiberglass-based compositions. We completed a set of work on compounding PVC with fiberglass based on principal formulae for PVC profiles. Some dependence of the physico-mechanical and technological characteristics of the glass fiber content were identified. We studied changes in technological and operational properties of PVC compositions (formulation of rigid profiles) in introduction of chopped fiberglass and in filling the composition with mixed filler of different particle morphology. We determined optimal concentrations of fillers by changing the complex of properties during filling. It is shown that the most optimal are the compositions with a FB content of 15%, having sufficiently high strength and the optimal value of MFR in the complex. In compositions containing fiberglass and chalk, the curves of the tensile strength of samples pass through a small concentration maximum at a chalk content of 5%. According to the data of sample measurements by dynamic mechanical analysis, it was found that with increasing glass fiber, in general, there is a picture of growth in the degree of structuring of the boundary layer, introduction of chalk, although contributes to structuring, but in general leads to a greater degree of disordering of supramolecular structures, which is important in industrial production of PVC sheet pile used in walls design. They have high mechanical endurance, are refractory and resistant to seasonal temperature changes. Products made of such compositions will not be deformed from heating by sunlight or change shape at low sub-zero temperatures. Besides, a great advantage is the fact that they are not subject to corrosion, decay and do not require any additional treatments and constant care, which qualitatively distinguishes them from their counterparts (concrete, steel, wood). Sheet piles made of such compositions can be immersed both by indentation and using a vibratory pile driver.

Введение

Впервые использование строительных шпунтов из ПВХ началось более 50-ти лет назад в США.

Области их применения распространяются на такие сферы строительства:

- защитные экраны от грунтовых вод;
- искусственные каналы;
- защита от наводнений;
- строительство портовых сооружений;

- стабилизация насыпей;
 - гидротехнических сооружений;
 - котлованы, траншеи;
 - берегоукрепление;
 - автомобильные и железные дороги.
 - основания фундаментов, крепление траншей, подземные гаражи, строительство жилых зданий.
- Применение ПВХ-шпунтов обеспечивает:
- монтаж без выемки грунта;

- сокращение времени строительства;
- устойчивость к атмосферным воздействиям;
- возможность вторичного использования.

Поливинилхлоридные шпунты обладают следующими свойствами, обусловленными, в первую очередь, свойствами самого полимера:

- повышенная прочность;
- высокая механическая выносливость;
- устойчивость к перепаду температур;
- повышенная теплостойкость;
- отсутствие коррозии и гниения.

Композиции для производства шпунтов относятся к жестким не пластифицированным композициям, содержащим достаточно большое число функциональных добавок (стабилизаторы, модификаторы перерабатываемости и ударной прочности, внутренние и внешние смазки, отбеливатели и пигменты, наполнители) [1-3].

Наиболее многотоннажным компонентом в рецептурах ПВХ-материалов, особенно строительного назначения, являются наполнители, которые требуются не только для снижения стоимости конечного изделия за счет уменьшения расхода полимера, но и для придания материалу специальных свойств, например, улучшения физико-механических характеристик, снижения горючести пластифицированных материалов, повышения электрического сопротивления, свето- и радиационной стабильности за счет экранирующего действия и т.д.

В отличие от других полимеров при наполнении ПВХ образование граничных слоев может сопровождаться не только изменением надмолекулярной структуры полимера, плотности упаковки и подвижности макромолекул, появлением ориентационных эффектов, но и химического строения самого полимера. Это связано как с возможностью химического взаимодействия полимера с активными группами поверхности наполнителя, что может иметь место достаточно часто при наполнении разных полимеров, особенно термореактивных, так и возможностью процессов химической деструкции или структурирования макромолекул ПВХ в граничных слоях под влиянием наполнителей.

Наполнение является важным и определяющим образом, влияющим на процесс переработки фактором. Введение наполнителей приводит, как правило, к возрастанию вязкости расплавов полимеров вследствие гидродинамического влияния твердых частиц на вязкость жидкой среды [4,5] и увеличения эффективного объема наполнителя в результате образования граничных слоев на границе раздела фаз «полимер-наполнитель» [6,7].

Волокнистые наполнители по разнообразию ассортимента существенно уступают дисперсным. Наиболее распространенными среди них являются стекловолокна, углеволокна, хлопчатобумажные и синтетические волокна, а также отходы их производства. Можно использовать также моноволокна в виде монокристаллов, усов оксидов металлов и металлоидов.

Волокна бывают рублеными (коротко- и длиноволокнистые) и непрерывными в виде войлока или ровницы. Поэтому волокнистые наполнители могут проявлять свойства как близкие к дисперсным материалам, так и усиливающие (армирующие). Использование рубленого волокна, особенно коротковолокнистого, позволяет перерабатывать полимерные материалы в изделия методами экструзии или литья под давлением. Оптимальная концентрация свойства рубленых волокнистых наполнителей приходится на 40-50%.

Традиционным волокнистым наполнителем являются стекловолокна (СВ). Их стоимость невысока и они доступны для приобретения. Производится достаточно широкая номенклатура стекловолокон, отличающихся по химическому составу, диаметру и прочности. К недостаткам стекловолокон относят их хрупкость и наличие аппретирующих покрытий, снижающих адгезию к полимеру. Стекловолокно используют для усиления термопластов (ПА, ПП, ПФ, ПК, ПЭНД, ПВХ) и особенно термореактивных пластиков на основе эпоксидных смол, ненасыщенных полиэфиров и фенолформальдегидных олигомеров. В термопласты вводят до 40%, а в термореактивные связующие – до 80% стекловолокна.

Эффективность волокон в пластике возрастает с увеличением их длины [8]. Существует понятие критической длины волокна $l_{кр}$, при которой напряжение, воспринимаемое собственно волокном в пластике, возрастает и при $l=l_{кр}$ становится равным прочности волокна σ_r . При разрушении пластика, наполненного волокном с $l < l_{кр}$, наблюдается выдергивание коротких волокон из полимерной матрицы, т.е., происходит разрушение на границе волокно-полимер. Волокна с $l > l_{кр}$ сами разрушаются и полностью реализуют свою прочность в полимерной матрице. Прочность такого материала значительно выше. Критическая длина волокна изменяется в зависимости от природы полимерной матрицы и природы волокна.

В работе [9] обобщены работы отечественных и зарубежных исследователей в области структуры, механических свойств, реологии расплавов и разработки композиций на основе наполненного ПВХ.

Экспериментальная часть

В работе использованы:

- суспензионный ПВХ марки SG5 (Zhongtai Chemical, Китай);
- комплексный стабилизатор InterstabL 31 (Valtris Specialty Chemicals, США) – гранулы, содержание свинца 43-46%.
- модификатор ударной прочности акриловый FM-22 (Kaneka, Бельгия) - модификатор общего назначения. Насыпная плотность 510 кг/м³, содержание летучих 0,5%. Средний размер частиц 220 мкм.
- смазка - Стеарат кальция (ЗАО "НПФ Люминофор", Россия). Плотность 1090 кг/м³, температура плавления 180⁰С, кислотное число 2 мг КОН/г, процентное содержание влаги 1,2%.

- рубленое стекловолокно (ООО «П-Д Татнефть-Алабуга Стекловолокно», Россия) длиной 4,5 мм, диаметр 13

- мел М-5Г гидрофобный (АО "РайТопСбыт", Россия).

Показатель текучести расплава (ПТР) ПВХ-образцов определялся на экструзионном пластометре GOTECHGT-7100-MI при температуре 190°C и нагрузке 21,6 кг в соответствии ГОСТ 11645-73 «Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов».

Предел прочности при растяжении σ_r и относительное удлинение ϵ_r определялись на экструдатах длиной 150 мм и диаметром 2,1-2,3 мм на разрывной машине РМ-250 при скорости растяжения образцов 100 мм/мин.

Измерение проводилось на испытательной машине ShimadzuAG-X при скорости нагружения образцов 0,35 мм/мин в соответствии с ГОСТ 9550-81 «Пластмассы. Методы определения модуля упругости при растяжении, сжатии и изгибе» на образцах согласно ГОСТ 4651-82, расчет модуля упругости проводили по ГОСТ 9550-81.

Обсуждение результатов

Очень важным технологическим свойством полимерных композиций на основе ПВХ является их перерабатываемость, которая главным образом определяется вязкостью расплавов. Анализ реологических свойств ПВХ и стабильности его макромолекул показывает, что достижение значений вязкости расплавов, обеспечивающих эффективное формирование изделий, неизбежно ведет к процессам деструкции полимера, которые ведут к изменениям вязкости, что в свою очередь, опять ведет к снижению стабильности и т.д., то есть эта цепь не прерывается. Таким образом, условия переработки иногда влияют значительно больше на свойства, чем состав компонентов.

В связи с важностью условий переработки наполненных композиций были проведены исследования по влиянию стекловолокна и смеси стекловолокна с дисперсным наполнителем-мелом на вязкость расплавов ПВХ-композиций. Оценка вязкости расплавов проводилась по изменению показателя текучести расплава (ПТР).

На начальном этапе было исследовано влияние рубленого стекловолокна (СВ) на показатель текучести расплава ПВХ-образцов (рис.1). Увеличение концентрации наполнителя приводит к закономерному снижению текучести композиции. Тем не менее, даже при высоком содержании СВ (25-30%), расплав способен к переработке на экструзионном оборудовании (нижний порог для переработки ПВХ методом экструзии составляет 0,1-0,15 г/10 мин).

Отношение длины частиц наполнителя к их диаметру велико (составляет более 100) и потому концентрационные зависимости подобны случаю, когда в композиции мелкодисперсные частицы склонны к агрегированию и образуют цепочечные агрегаты. В этих случаях структурирующее действие наполнителей выражено значительно

сильнее, чем в случае тонкодисперсных наполнителей. Мел несет «смазывающую» функцию при процессе экструзионного профилирования, производит небольшое (5-15%) увеличение производительности, а также является наполнителем для удешевления конечной продукции.

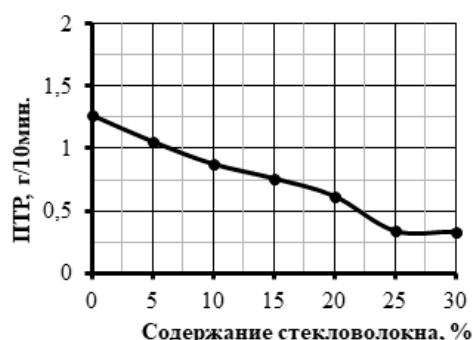


Рис. 1 - Изменение ПТР ПВХ-композиций от содержания СВ

В ПВХ-композиции с содержанием 15% СВ осуществлено введение мела (0-30 масс.%) и определено его влияние на текучесть расплава (рис.2).



Рис. 2 - Изменение ПТР ПВХ-композиций (15 масс.% СВ) от содержания мела

Введение мела приводит к снижению перерабатываемости композиции [10]. Очевидно, что образование пространственной коагуляционной сетки возможно не только за счет взаимодействия в системе полимер – наполнитель, но в системе стекловолокно – мел.

Влияние СВ на прочность образцов при растяжении и их относительное удлинение представлено на рис.3. Введение волокнистого наполнителя введет к увеличению прочности образцов (на 25-33%) за счет армирующего действия волокон. Наиболее оптимальными можно считать составы с содержанием СВ 15%, имеющие в комплексе достаточно высокую прочность и оптимальное значение ПТР.

Анализ зависимостей объясняется с точки зрения теории усиления полимеров наполнителями. Волокнистые наполнители являются матрицей, на которой ориентируются макромолекулы полимера. Здесь роль полимерного компонента сводится к связыванию между собой волокон стекловолокна, которые ориентируются в процессе переработки в

направлении приложения сдвиговых сил. Из данных рис.3 видно, что, начиная примерно с 15% стекловолокна, происходит снижение эффекта усиления, кривая прочность-концентрация практически выходит на плато. Очевидно, при увеличении концентрации стекловолокна начинают оказывать больший вклад взаимодействия не полимер-наполнитель, а наполнитель-наполнитель, то есть по существу перераспределение напряжений при нагружении образцов уменьшается. Образцы становятся более хрупкими, о чем свидетельствует уменьшение деформируемость при растяжении. Эффект повышения прочности при малых концентрациях стекловолокна наблюдалось в ряде работ [9].



Рис. 3 - Концентрационные зависимости прочность при растяжении ПВХ-образцов от содержания стекловолокна

В композициях, содержащих стекловолокно и мел, кривые зависимости разрывной прочности образцов проходит через небольшой концентрационный максимум при содержании мела 5% (рис.4). Очевидно, что малые концентрации высокодисперсного гидрофобного наполнителя (размеры которых соизмеримы с размерами глобулярных образований) проявляют «эффект микроармирования».



Рис. 4 -Концентрационные зависимости прочность при растяжении ПВХ-образцов (15 масс.% СВ) от содержания мела

Важными показателями механических свойств для данного типа изделий являются свойства при приложении сжимающих нагрузок. Данные расчета прочности и модуля упругости в таблице 1.

Таблица 1 – Данные расчета прочности и модуля упругости

Содержание стекло-волокон, %	Максимальное напряжение Н/мм ²	Максимальное удлинение, мм	Максимальная деформация %	Напряжение при сжатии на пределе текучести (по длине), МПа	Модуль упругости, МПа
0	43,3	0,70	5,42	43,3	1438,3
5	37,7	2,90	24,21	37,7	1743,6
15	60,1	0,40	3,42	60,1	2640,6
25	71,8	0,48	4,11	71,8	3754,2
15 + 10 мел	63,7	0,53	4,41	63,8	2787,8

Из представленных данных следует, что с увеличением концентрации стекловолокна модуль упругости при сжатии пропорционально возрастает. Введение дисперсного мела практически не оказывает влияния на величину модуля.

Данные по обработке измерений образцов методом динамического механического анализа на приборе DMA при нагрузке 0,1 Н и частотах 20 и 33 Гц приведены в таблице 2. Следует отметить, что литературные данные исследования жестких ПВХ-композиций методом ДМА, в основном, приводятся при частоте 1 Гц, однако выбор частот 20 и 33 Гц продиктованы условиями эксплуатации шпунтов, для производства которых предназначены исследуемые ПВХ-композиции. Температуры экстремального изменения показателей тангенса механических потерь (не достигнуто на кривых ДМА) и динамического модуля сдвига для одних и тех же образцов отличаются, поэтому данные взяты при температуре стеклования.

Более высокие значения тангенса механических потерь и снижение динамического модуля сдвига говорят обычно о разрыхлении граничного слоя на поверхности наполнителя. Более информативными показателями являются данные по изменению модуля, так как показатель тангенса потерь не является адекватной мерой рассеяния энергии механических колебаний. Поэтому этот показатель в области α -перехода не рекомендуется использовать для интерпретации молекулярной подвижности и структурных превращений полимера.

Из данных таблицы 2 следует, что с увеличением стекловолокна, в целом, наблюдается картина роста степени структурирования граничного слоя. Введение мела, хотя и способствует структурированию, но в целом ведет к большей степени разупорядочения надмолекулярных структур.

Таблица 2 - Данные по обработке измерений образцов методом динамического механического анализа

Содержание стекловолокна, %	Т _{стеклования} (Т _α -перехода), °С	Тангенс угла механических потерь, tgδ	Динамический модуль сдвига G ¹ , МПа
При частоте 20 Гц/33 Гц			
0	78/82	0,20/0,20	54/28
5	82/82	0,13/0,18	10/52
10	82/-	0,14/-	130/-
15	-/83	-/0,20	-/130
20	84/84	0,28/0,26	95/138
25	83/83	0,18/0,20	370/370
15 + 10% мел	84/82	0,30/0,17	180/170
15 + 15% мел	86/79	0,35/0,80	90/38

Таким образом, проведены исследования изменения технологических и эксплуатационных свойств ПВХ-композиций (рецептура жестких профилей) при введении рубленого стекловолокна и при наполнении композиции смесевым наполнителем разной морфологии частиц. Определены оптимальные концентрации наполнителей по изменению комплекса свойств при наполнении.

© **А. С. Ахмадеев** – к.п.н, руководитель проекта, ООО "Пластграунд", akhmadeev08@mail.ru; **Ш. Р. Юсупов** - доцент, к.п.н., КНИТУ КАИ, neoshom@rambler.ru; **Д. Г. Мюллер** – доцент, к.п.н, заведующий лабораторией КПФУ, muller-d.g.@yandex.ru; **К. А. Тютко** – представитель по Поволжскому региону KraussMaffle Berstorff, tjutkok@berstorff.ru.

© **A.S . Akhmadeev** - Project Manager «Plastgrund», Ph.D., akhmadeev08@mail.ru; **Sh. R. Yusupov** - KNRTU KAI., Associate Professor, Ph.D., neoshom@rambler.ru; **D. G. Muller** - Head of the Laboratory KPFU, Associate Professor, Ph.D., muller-d.g.@yandex.ru; **K. A. Tyutko** - representative for the Volga region KraussMaffle Berstorff, tjutkok@berstorff.ru.

Композиции рекомендованы для опытно-промышленной наработке ПВХ шпунтов, применяемых для устройства стенок. Они имеют высокую механическую выносливость, огнеупорны и устойчивы к сезонному перепаду температур. Изделия из таких композиций не будут деформироваться от нагревания солнечными лучами и не изменять форму при низкой минусовой температуре. Также большим плюсом является то, что они не подвержены процессам коррозии, гниения и не требуют никаких дополнительных обработок и постоянного ухода, что качественно отличает их от аналогов (бетона, стали, дерева).

Шпунты из таких композиций можно погружать как методом вдавливания, так и с помощью вибропогружателя.

Литература

1. М.А. Шерышев, Н.Н. Тихонов Производство профильных изделий из ПВХ. Изд-во НОТ, СПб., 2012. 614 с.
2. Р.Ф. Гроссмана. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. Изд-во НОТ, СПб., 2009. 608 с.
3. Дж. Саммерс, Ч. Уилки, Ч. Даниелс Поливинилхлорид. Профессия, СПб., 2007. 736 с.
4. А.Я. Малкин Композиционные полимерные материалы. Наук. Думка, Киев, 1976, С.60-75.
5. Г.М. Бартепов, Н.В. Захаренко Коллоидный журнал. Т.24. №2. С. 121-127 (1962).
6. А.Н. Хархардин Пластические массы. № 8. С.40 – 43 (1984).
7. Ю.С. Липатов Физическая химия наполненных полимеров. Химия., Москва, 1977. 304 с.
8. М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. Профессия, СПб., 2008. 560с.
9. В.В. Гузев Структура и свойства наполненного ПВХ. Изд-во НОТ, СПб., 2012. 284 с.
10. Р.Ю. Галимзянова, М.С. Лисаневич, Ю.Н. Хакимуллин Журнал прикладной химии. Т. 86. № 8. 1313-1318 (2013.)