

УДК 541.183

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

MODIFICATION OF FILLERS USED IN POLYMER MATERIALS

**Каримов Э.Х., Каримов О.Х., Даминев Р.Р., Мовсумзаде Э.М.,
Сабитова Г.Ф., Шарипова А.Ю., Черезов М.Ю.**

**Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа, Российская Федерация**

**Уфимский государственный нефтяной технический университет,
филиал, г. Стерлитамак, Российская Федерация**

**Karimov E.Kh., Karimov O.Kh., Daminev R.R., Movsumzade E.M.,
Sabitova G.F., Sharipova A.Y., Cherezov M.Y.**

**Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russian Federation
Ufa State Petroleum Technological University, Branch, Sterlitamak,
Russian Federation**

e-mail: karimov.edyard@gmail.com

Аннотация. В работе рассмотрены проблемы введения наполнителя в полимерные материалы.

Среди крупнотоннажных полимеров наибольший интерес в мировом производстве представляют ПВХ-материалы. В чистом виде ПВХ не используется из-за низкой термической устойчивости и высокой вязкости расплавов. Для обеспечения комплекса технологических и физико-механических характеристик конечного наполненного ПВХ требуется целенаправленное регулирование взаимодействия полимера и наполнителя на межфазной границе.

В качестве наполнителя обычно рассматриваются неорганические ископаемые (мел, диатомит, цеолит, шунгит и др.). При этом редко рассматриваются вопросы целенаправленной обработки поверхности наполнителя.

Для улучшения теплотехнических свойств полимера в работе предлагается использовать Al-Mg-содержащий материал - аттапульгит. На примере наполнения поливинилхлорида аттапульгитом предложен способ использования совместителя. Показаны свойства наполненного ПВХ с улучшенным взаимодействием на границе полимер-наполнитель.

Отмечена роль микрокристаллической целлюлозы в качестве совместителя и модификатора перемешивания компонентов в полимере. Введение микрокристаллической целлюлозы в наполненный аттапульгитом ПВХ сказывается на температуре размягчения материала. Полученные результаты роли микрокристаллической целлюлозы в качестве совместителя (модификатора силикатных наполнителей) открывает большие возможности введения дешевых минеральных наполнителей.

Abstract. This work considers the aspects of filler addition to the polymer materials.

Among the bulk polymers most interest present in the world production of PVC materials. The pure PVC is not used due to low thermal stability and high viscosity melts. It takes a targeted regulation of interaction of polymer and filler at the interface to provide a complex technological and physical-mechanical characteristics of the final filled PVC.

The filler is usually considered inorganic minerals (chalk, diatomaceous earth, zeolite, shungite, etc.). This rarely addresses issues targeted treatment of the filler surface.

To improve the thermal properties of the polymer in the article are encouraged to use Al-Mg-containing material - attapulgite. Analogous to addition of attapulgite to polyvinylchloride, this study offers alternative

approach to use of composites. Modified polyvinylchloride has shown to improve interactions on the border line of the polymer-filler.

Special attention should be paid to the role of microscopic cellulose fibers as a composite material, as well as, composite mixer inside the polymer. Introduction of microcrystalline cellulose filled PVC attapulgite affects the softening temperature of the material. These results of roles of microcrystalline cellulose in a compatibilizer (modifier silicate fillers) offers great opportunities introduction of cheap mineral fillers.

Ключевые слова: поливинилхлорид, аттапульгит, целлюлоза, полимерные материалы, прочность.

Key words: polyvinyl chloride, attapulgite, cellulose, polymeric materials strength.

Введение

В настоящее время перспективным направлением развития материалов является синтез полимерных композиционных материалов (ПКМ). Одним из методов синтеза ПКМ является совмещение полимера с твердыми или жидкими веществами [1-5]. Наполнение полимеров придает материалу уникальные свойства в зависимости от взаимодействия наполнитель-полимер и степени наполнения. Появляется возможность направленно изменять свойства получаемых материалов. Значительное преимущество наполнителей заключается в снижении стоимости материала и экономии полимерного сырья.

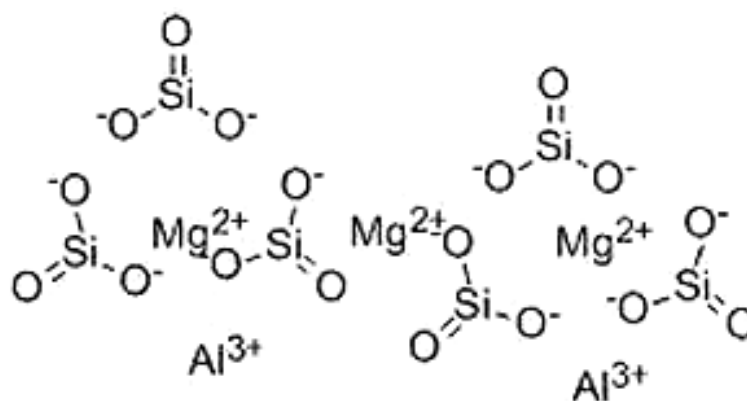
Среди крупнотоннажных полимеров наибольший интерес в мировом производстве представляют ПВХ-материалы. Они находят широкое применение для производства промышленных изделий различного назначения. Внедрение ПВХ во многих отраслях промышленности вызвано доступностью и относительно низкой стоимостью сырья,

сочетанием ряда ценных эксплуатационных характеристик и возможностью производиться из него композиционные материалы с широким диапазоном свойств. В чистом виде ПВХ не используется из-за низкой термической устойчивости и высокой вязкости расплавов. Материалы на основе ПВХ зачастую являются многокомпонентными системами. Количество разнообразных добавок и их пропорции варьируется в широком интервале, что позволяет подобрать рецептуру материала для разных условий эксплуатации.

Для обеспечения комплекса технологических и физико-механических характеристик конечного наполненного ПВХ требуется целенаправленное регулирование взаимодействия полимера и наполнителя на межфазной границе. В качестве наполнителя обычно рассматриваются неорганические ископаемые (мел, диатомит, цеолит, шунгит и др.). При этом редко рассматриваются вопросы целенаправленной обработки поверхности наполнителя. Актуальность данной работы обусловлена новым подходом к проблеме высоконаполненных полимерных материалов.

Магний-алюминиевые наполнители

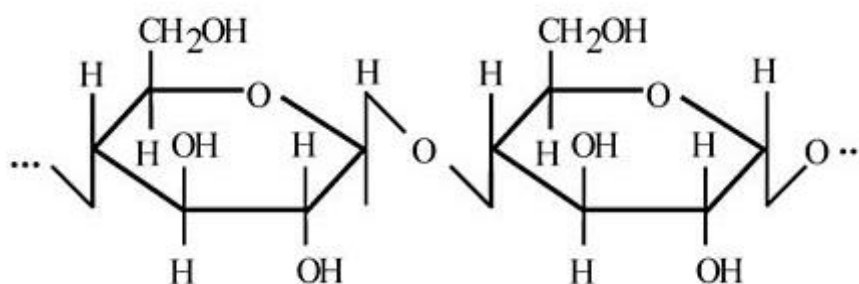
Основной задачей использования Mg-Al наполнителей ПВХ является улучшение теплотехнических характеристик материала. Источником Mg-Al наполнителей используют аттапульгит – глинистый материал с цепной многослойной переходной структурой $(Mg, Al)_2Si_4O_{10}(OH) \cdot 4H_2O$:



Волокнистая структура макроскопического и наноразмерного аттапульгита обеспечивает большую удельную поверхность. Аттапульгит имеет низкую плотность, хорошую окрашиваемость и низкую твердость. Пористая и полая структура позволяет говорить об эффективности химической модификации для введения в ПВХ. В последние годы такая модификация показывает перспективность благодаря успешным результатам [6, 7]. Структура и уникальность коллоидных систем (дисперсия, поглощение воды, совместимость со щелочными растворами) положительно сказываются на адгезионных свойствах.

Модификация наполнителя

Наиболее успешным способом модификации стало введение в композицию в качестве совместителя микрокристаллической целлюлозы. Целлюлоза является одним из распространенных природных возобновляемых ресурсов. Достоинствами служат низкая стоимость, низкая плотность, высокие механические свойства, хорошая термическая стабильность. При рассмотрении целлюлозы в качестве наполнителя стоит отметить высокоразвитую кристаллическую структуру, большое соотношение длины к диаметру, большую удельную поверхность и высокий модуль упругости. Совместимости ПВХ и целлюлозы способствует взаимодействие между атомом хлора ПВХ и гидроксильной группы целлюлозы [6]:



Введение микрокристаллической целлюлозы в наполненный аттапульгитом ПВХ (соотношение ПВХ : аттапульгит : стабилизатор : смазки внешние и внутренние = 100 : 5 : 4 : 7) сказывается на температуре размягчения материала (рисунок 1) [6].

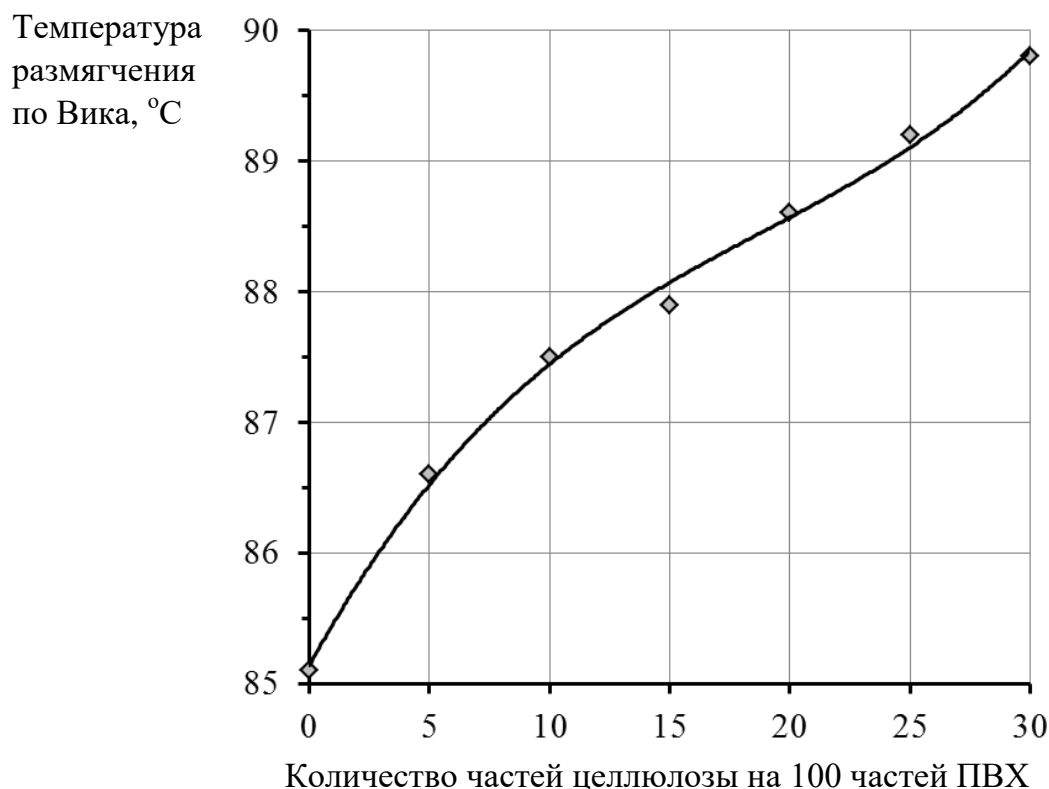


Рисунок 1. Температура размягчения по Вика наполненного аттапульгитом ПВХ в зависимости от содержания совместителя (целлюлозы)

По мнению [8], увеличение температуры размягчения связано с повышением подвижности сегментов цепи ПВХ. Улучшение совместимости ПВХ и наполнителей повышает количество опорных точек в полимере для подвижности.

В отличие от теплотехнических характеристик механические свойства после введения микрокристаллической целлюлозы неравномерно зависят от концентрации совместителя (рисунок 2).

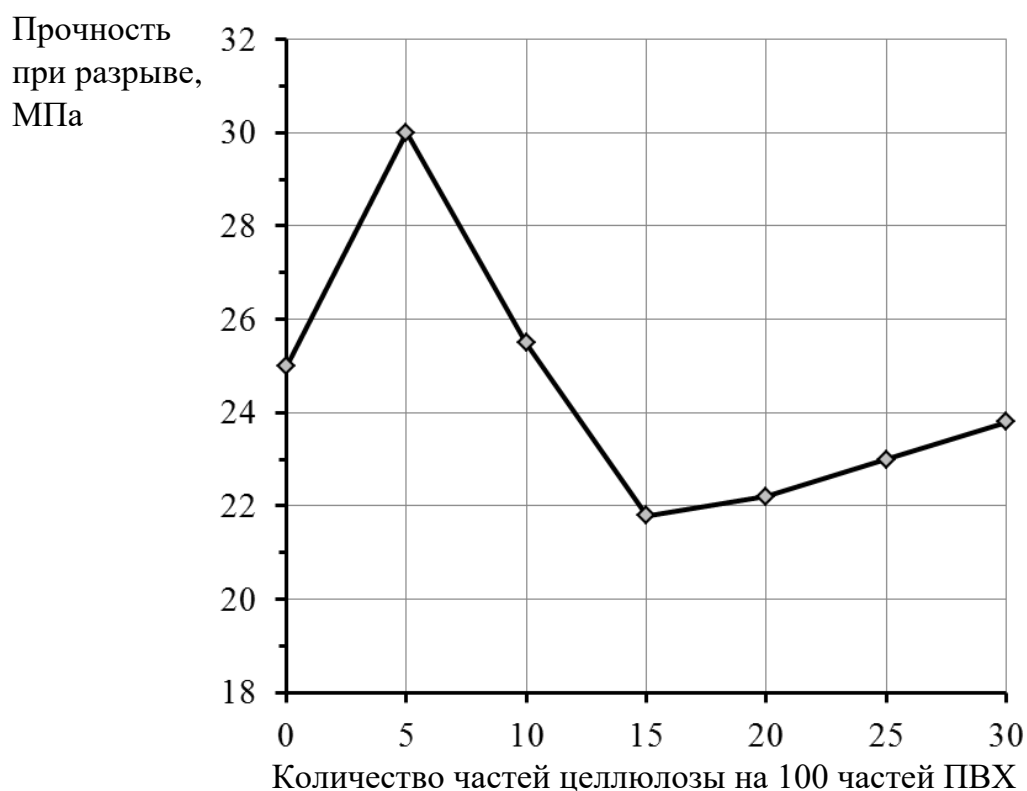


Рисунок 2. Прочность при разрыве по ГОСТ 11262 наполненного аттапульгитом ПВХ в зависимости от содержания совместителя (целлюлозы)

Введение наполнителя в полимер без совместителя ухудшает прочность материала. Введение до 5 частей целлюлозы (на 5 частей аттапульгита) увеличивает прочность. Последующее увеличение совместителя отрицательно сказывается на механические свойства материала. Однако при содержании микрокристаллической целлюлозы более 15 частей на 100 частей ПВХ происходит наиболее эффективное распределяется самой целлюлозы в полимере. Наиболее явно это заметно при анализе микрофотографий поверхности материала (пленки). Сканирующая электронная микроскопия показала влияние совместителя на равномерность распределения наполнителя в полимере (рисунок 3). Расстояние между совместителем и ПВХ становится меньше, что увеличивает силу их взаимодействия. Данный факт благоприятно сказывается на межфазной адгезии ПВХ и аттапульгита. Избыток микрокристаллической целлюлозы повышает монолитность поверхности

материала и способствует равномерному распределению компонентов. Тем самым появляется возможность повысить долю наполнителя в полимере.

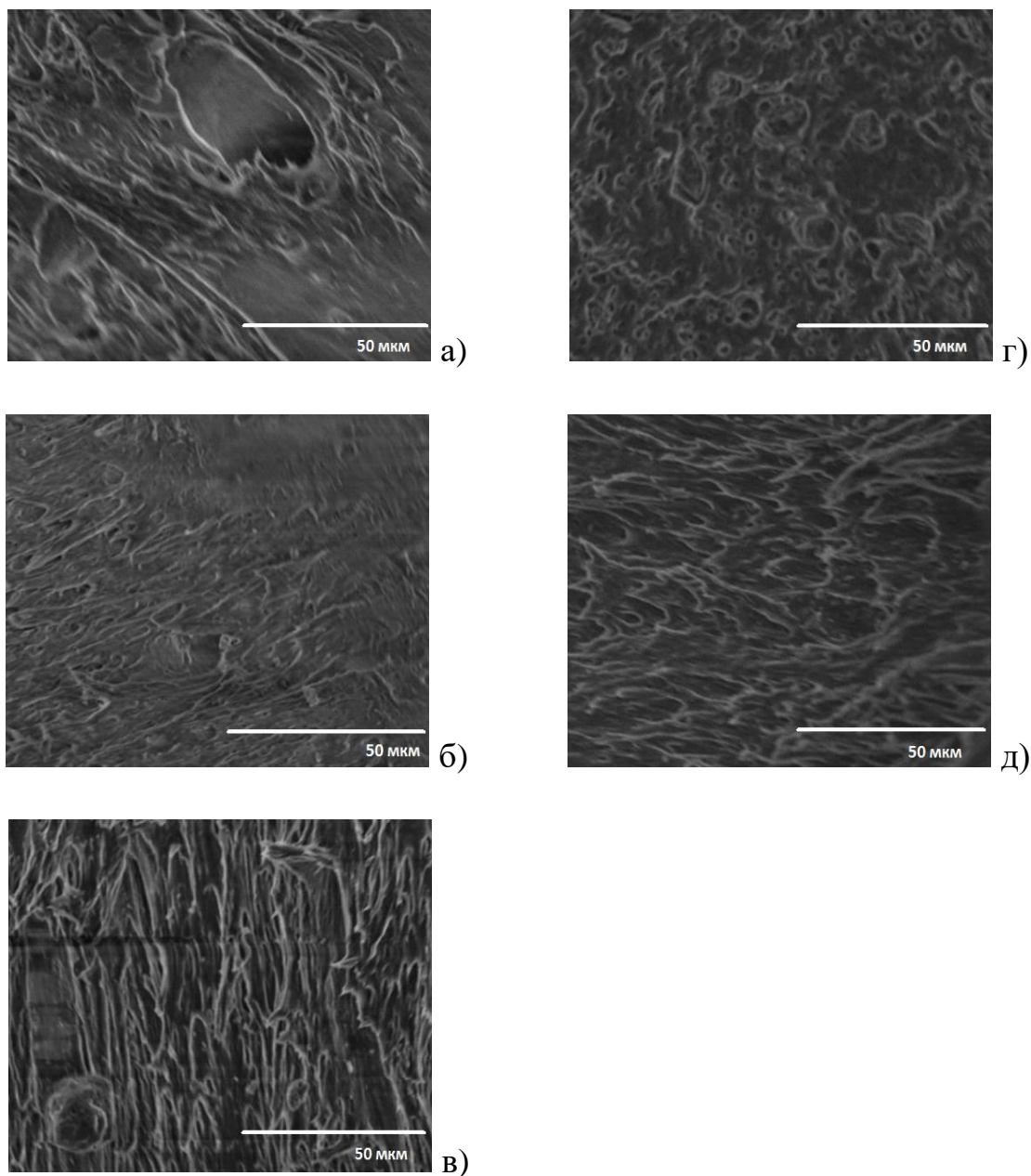


Рисунок 3. Сканирующая электронная микроскопия [6] поверхности пленки наполненного ПВХ с содержанием микроцеллюлозы (на 100 частей ПВХ): а) без целлюлозы; б) 5 частей; в) 10 частей; г) 15 частей; д) 30 частей

Выводы

Полученные результаты роли микрокристаллической целлюлозы в качестве совместителя (модификатора силикатных наполнителей) открывает большие возможности введения дешевых минеральных наполнителей. Показанный успешные пример наполнения поливинилхлорида медно-алюминиевым наполнителем распространяется для материалов промышленного, строительного, технического и других назначений.

Список используемых источников

1 Поливинилхлоридные композиции отделочного назначения с улучшенными показателями термостабильности и цветостабильности / А.К. Мазитова, Л.Б. Степанова, Г.Ф. Аминова, А.И. Габитов., А.Р. Маскова // Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн. 2014. № 3. С. 457-475.

2 Influence of reinforcement on the of heterogeneous bipolar membrane properties / D. Nedela, E. Stranska, J. Krshivchik, K. Vaynertova, J. Hadrava, Э.Х. Каримов, Э.М. Мовсумзаде // Известия ВУЗов: Химия и химическая технология. 2016. Т. 59, №10. С. 47-53.

3 Совмещение процессов окисления и дегидрирования изоамиленов в производстве изопрена на железокалиевом катализаторе / Э.Х. Каримов, Л.З. Касьянова, Э.М. Мовсумзаде, Р.Р. Даминев, О.Х. Каримов, М.Р. Ялалов // Теоретические основы химической технологии. 2016. Т. 50, № 1. С. 95-99.

4 Полимерные связующие для ионообменных мембран с повышенной механической стойкостью / К. Вайнертова, Й. Кршивчик, Д. Недела, Э. Странска, Э.Х. Каримов, Л. Новак, Э.М. Мовсумзаде // Промышленное производство и использование эластомеров. 2016. № 2. С. 33-42.

5 Основные направления повышения производства топлива из углеродного сырья / О.Ю. Полетаева, И.З. Мухаметзянов, А.М. Илолов, Д.Ж. Латыпова, А.В. Бородин, Э.Х. Каримов, Э.М. Мовсумзаде // Нефтепереработка и нефтехимия. 2015. № 2. С. 3-10.

6 Polyvinylchloride/attapulgit/micro-crystalline cellulose composites preparation and analysis of the role of MCC as a compatibilizer / B. Wang, H.R. Zhang, C. Huang // Bio Resources. 2015. №10 (4). p. 7693-7703.

7 Blue as natural coloring fillers in a multi-scale polymer-clay nanocomposite / N. Volle, L. Challier, A. Burr, F. Giulieri, S. Pagnotta, A.M. Chaze // Compos. Sci. Technol. 2011. № 71(15). p. 1685-1691.

8 Microporous polyvinyl chloride: Novel reactor for PVC/CaCO₃ nanocomposites / C.X. Xiong, S.J. Lu, D.Y. Wang, L.J. Dong, D.D. Jiang, Q.G. Wang // Nanotechnology. 2005. №16(9), pp. 1787-1792.

References

1 Polivinilhloridnye kompozicii otdelochnogo naznachenija s uluchshennymi pokazateljami termostabilnosti i cvetostabilnosti / A.K. Mazitova, L.B. Stepanova, G.F. Aminova, A.I. Gabitov., A.R. Maskova // Neftegazovoe delo: elektronnyj nauchnyj zhurnal. 2014. № 3. S. 457-475. [in Russian].

2 Influence of reinforcement on the of heterogeneous bipolar membrane properties / D. Nedela, E. Stranska, J. Krshivchik, K. Vajnertova, J. Hadrava, E.H. Karimov, E.M. Movsumzade // Izvestija VUZov: Himija I himicheskaja tehnologija. 2016. T. 59. №10. S. 47-53.[in Russian].

3 Sovmeshhenie processov okislenija I degidrirovaniya izoamilenov v proizvodstve izoprena na zhelezokalievom katalizatore / E.H. Karimov, L.Z. Kasjanova, E.M. Movsumzade, R.R. Daminev, O.H. Karimov, M.R. Jalalov // Teoreticheskie osnovy himicheskoi tehnologii. 2016. T. 50. № 1. S. 95-99. [in Russian].

4 Polimernye svjazujushhie dlja ionoobmennyh membran s povyshennoj mehanicheskoi stojkostju / K. Vajnertova, J. Krshivchik, D. Nedela, E. Stranska, E.H. Karimov, L. Novak, E.M. Movsumzade // Promyshlennoe proizvodstvo i ispolzovanie jelastomerov. 2016. № 2. S. 33-42.[in Russian].

5 Osnovnye napravlenija povyshenija proizvodstva topliva iz uglerodnogo syrja / O.Y. Poletaeva, I.Z. Muhametzjanov, A.M. Ilolov, D.Zh. Latypova, A.V. Borodin, E.H. Karimov, E.M. Movsumzade // Neftepererabotka I neftehimija. 2015. № 2. S. 3-10.[in Russian].

6 Polyvinylchloride/attapulгите/micro-crystallinecellulose composites preparation and analysis of the role of MCC as a compatibilizer / B. Wang, H.R. Zhang, C. Huang // BioResources. 2015. №10 (4). p. 7693-7703.

7 Blue as natural coloring fillers in a multi-scale polymer-clay nanocomposite / N. Volle, L. Challier, A. Burr, F. Giulieri, S. Pagnotta, A.M. Chaze // Compos. Sci. Technol. 2011. № 71(15). p. 1685-1691.

8 Microporous polyvinyl chloride: Novel reactor for PVC/CaCO₃ nanocomposites / C.X. Xiong, S.J. Lu, D.Y. Wang, L.J. Dong, D.D. Jiang, Q.G. Wang // Nanotechnology. 2005. №16 (9). p. 1787-1792.

Сведения об авторах

About the authors

Каримов Э.Х., канд. техн. наук, преподаватель кафедры «Общая химическая технология», филиал ФГБОУ ВО УГНТУ, г. Стерлитамак, Российская Федерация.

E.Kh. Karimov, Candidate of Engineering Sciences, Lecturer of the Chair Chemical Engineering FSBEI HE USPTU, Sterlitamak, Russian Federation.

e-mail: karimov.edyard@gmail.com

Каримов О. Х., канд. техн. наук, доцент кафедры «Общая химическая технология», филиал ФГБОУ ВО УГНТУ, г. Стерлитамак, Российская Федерация.

O. Kh. Karimov, Candidate of Engineering Sciences, Assistant Professor in the of Chair of Chemical Engineering, FSBEI HE USPTU, Sterlitamak, Russian Federation.

e-mail: karimov.oleg@gmail.com

Даминев Р.Р., д-р техн. наук, профессор, директор филиала, заведующий кафедрой «Общая химическая технология», филиал ФГБОУ ВО УГНТУ, г. Стерлитамак, Российская Федерация.

Daminev R.R., Doctor of Engineering Sciences, Professor, Director of the branch, Head of the of Chair "General chemical technology", branch of FSBEI HE USPTU, Sterlitamak, Russian Federation.

e-mail: daminew@mail.ru

Мовсумзаде Э.М., д-р хим. наук, профессор кафедры «Общая и аналитическая химия» ФГБОУ ВО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Movsumzade E.M., Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Chair «General and Analytical Chemistry» FSBEI HE USPTU, Ufa, the Russian Federation

Сабитова Г.Ф., магистрант гр. МТС11-15-01, ФГБОУ ВО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

G.F. Sabitova, Master Student of MTS 11-15-01 Group FSBEI HE USPTU, Ufa, the Russian Federation

Шарипова А.Ю., магистрант гр. МТС01-15-31, ФГБОУ ВО УГНТУ, филиал, г. Стерлитамак, Российская Федерация

A.A. Sharipova, Master Student of MTS 01-15-31 Group FSBEI HE USPTU, Branch, Sterlitamak, the Russian Federation

Черезов М. Ю., студент гр. БТС-13-31 ФГБОУ ВО УГНТУ, филиал, г. Стерлитамак, Российская Федерация

M.Y. Cherezov, Student of BTS -13-31 Group, FSBEI HE USPTU, Branch, Sterlitamak, the Russian Federation