

Использование талька и пирогенных диоксидов кремния в качестве диспергаторов при получении жестких поливинилхлоридных пленок, наполненных карбонатом кальция

Use of talc and pyrogenic silicon dioxides as dispersants in production of rigid polyvinyl chloride films filled with calcium carbonate

Н.А. ЛАВРОВ¹, В.Ю. КУРДЕСОВ¹, Е.В. БЕЛУХИЧЕВ²

N.A. LAVROV¹, V.Y. KURDESOV¹, E.V. BELUKHICHEV²

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

² ООО «Клекнер Пентапласт Рус», Санкт-Петербург, Россия

¹ Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia

² LLC «Klöckner Pentaplast Rus», Saint Petersburg, Russia

lna@lti-gti.ru

Рассмотрено влияние диспергирующих агентов (талька и гидрофильных диоксидов кремния) на физико-механические свойства жестких пленок из поливинилхлорида (ПВХ), наполненных карбонатом кальция. Проанализированы результаты испытаний на прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве и ударную вязкость для образцов пленок, содержащих различные соотношения диспергатора и наполнителя.

Ключевые слова: поливинилхлорид, карбонат кальция, тальк, диоксид кремния, диспергатор, прочность при растяжении, ударная вязкость

The influence of dispersing agents (talc and hydrophilic silicon dioxides) on the physical and mechanical properties of rigid polyvinyl chloride (PVC) films filled with calcium carbonate is considered. Test results for tensile strength, elongation at break and impact strength were analyzed for film samples containing different ratios of dispersant and filler.

Keywords: polyvinyl chloride, calcium carbonate, talc, silicon dioxide, dispersant, tensile strength, impact strength

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-29-31

Введение

В смесях на основе поливинилхлорида (ПВХ) наполнители традиционно используются для снижения стоимости готовых изделий, однако со временем их применение все чаще стали связывать с улучшением свойств. Наполнители – это преимущественно твердые вещества, способные изменять физические и химические свойства материалов благодаря поверхностному взаимодействию с полимерной матрицей или его отсутствию и за счет собственных физических характеристик [1].

Самым распространенным наполнителем для смесей поливинилхлорида является карбонат кальция CaCO_3 (мел). Он отличается невысокой стоимостью и умеренным влиянием на свойства материалов, однако при определенном сочетании различных его параметров, в частности, размера частиц и наличия у них поверхностной обработки, он может использоваться в качестве многофункционального наполнителя, оказывающего специфические воздействия на реологию, прочностные свойства и переработку ПВХ-компаундов.

Оптимальным размером частиц мела для ПВХ-пленок считается 1 мкм. Частицы CaCO_3 имеют низкое соотношение геометрических размеров (1:1 для сферических и кубических, до 1:5 для блоковых). Введение мела в рецептуру в количестве до 20 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ при определенных условиях способно незначительно повысить физико-механические свойства: прочность при растяжении, ударную вязкость и прочность при раздире [2].

Несмотря на некоторые положительные эффекты, мел имеет два существенных недостатка. Во-первых, его химическая структура не содержит функциональных групп, которые могли бы взаимодействовать с ПВХ. Вследствие слабой межфазной адгезии между мелом и матрицей ПВХ на границе полимер-наполнитель возникают напряжения, способствующие появлению трещин в матрице, что приводит к закономерному ухудшению свойств [3]. Во-вторых, гидрофильная полярная природа частиц мела является причиной образования крупных скоплений наполнителя,

называемых агломератами, которые представляют собой непрочные структуры, выступающие источниками роста трещин при деформировании материала [2].

Для повышения однородности композиции используют добавки, улучшающие распределение дисперсных компонентов в системе. Применение этих добавок, выполняющих функции диспергаторов, может в определенной степени компенсировать оба недостатка карбоната кальция. В настоящей работе рассматриваются два типа диспергаторов – тальк и пирогенные диоксиды кремния.

Тальк представляет собой гидросиликат магния $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Будучи самым мягким минералом по шкале твердости Мооса, он часто используется в рецептурах для снижения абразивного износа оборудования при переработке. За счет своей пластинчатой структуры тальк придает материалам жесткость, высокое удельное сопротивление и низкую газопроницаемость [1]. Недостатками применения талька в качестве наполнителя для ПВХ являются снижение относительного удлинения при разрыве, прочности при растяжении, ударной вязкости и стойкости к УФ-излучению. Поэтому тальк не часто используется в композициях на основе жесткого ПВХ, в основном его добавляют в относительно малых количествах для улучшения перерабатываемости или в качестве опудривающего средства.

Тем не менее, для придания сбалансированных свойств материалу тальк может добавляться в смеси вместе с карбонатом кальция. Авторы [4, 5] исследовали влияние соотношения этих наполнителей на физико-механические и термические характеристики ПВХ-композитов. С преобладанием в их составе CaCO_3 материалы имели повышенную ударную вязкость, в то время как увеличенное содержание талька способствовало росту прочности при изгибе и растяжении. А температура тепловой деформации немного снижалась по мере постепенной замены талька на карбонат кальция.

Диспергирующая функция талька основана на распределении его пластинчатых частиц между частицами мела при перемешивании

и переработке, при этом образуется меньше агломератов карбоната кальция. Кроме того, наличие у талька гидроксильных групп обуславливает более сильную межфазную адгезию к матрице ПВХ и, следовательно, лучшее перераспределение напряжений при приложении нагрузки на материал.

Пирогенный диоксид кремния, или кремнезем – продукт парофазного гидролиза четыреххлористого кремния в пламени H_2/O_2 . Его часто применяют в качестве антиблокирующей добавки, которая облегчает разделение слоев пленки друг от друга путем создания на их поверхностях микрошероховатостей. Кремнезем используют для улучшения текучести порошков, их защиты от слеживания, скольжения, в качестве тиксотропной добавки и загустителя. Для диоксида кремния характерны сферическая форма, средний размер первичных частиц 5–40 нм и большая удельная поверхность [1].

Высокодисперсный пирогенный диоксид кремния при перемешивании не распределяется равномерно в матрице ПВХ, а образует при определенной концентрации пространственную сетчатую структуру [6]. Причем сеть цепочек создают не первичные частицы, а их агрегаты за счет гидроксильных групп на поверхности частиц диоксида кремния. Благодаря наличию ОН-групп улучшается однородность системы – образующиеся водородные связи между кремнеземом и матрицей полимера способствуют повышению межфазной адгезии и упрочнению материала, а также увеличивается совместимость наполнителя и ПВХ [7].

Цель работы заключается в изучении влияния соотношения наполнителя и диспергирующих добавок в системе на физико-механические показатели ПВХ-пленок: прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве и ударную вязкость. На основании полученных результатов необходимо сделать вывод об эффективности действия каждого диспергатора.

Материалы

Объектом исследования являлись жесткие пленки на основе поливинилхлорида, полученные методом вальцевания. Основной компонент смеси – суспензионный ПВХ с константой Фикентчера $K_F = 56-60$, температура плавления $165-170^\circ\text{C}$. В качестве наполнителя использовался молотый карбонат кальция ЮКАЛИТ А (Греция) с частицами сферической формы и средним размером около 1 мкм. Тальк марки Талькон Т-15 (производство ООО «Байкальские минералы», РФ; ТУ 5727-001-49439345-2004) играл роль диспергатора, максимальный размер частиц составлял 15 мкм, форма – пластинчатая. Гидрофильные диоксиды кремния марок HCSIL 300 и HCSIL 380 (производство Shandong Haochuang Material Co., Китай) характеризуются сферической формой со средним размером первичных частиц 7 нм и значениями удельной поверхности $300\text{ м}^2/\text{г}$ и $380\text{ м}^2/\text{г}$, соответственно.

Рецептурный состав исследуемых ПВХ-пленок представлен в табл. 1.

Таблица 1. Рецептуры смесей для получения пленок, % (масс.).

Компонент	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5
Поливинилхлорид	77,9	77,9	77,9	77,9	77,9
Стабилизатор	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Смазки	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Модификаторы	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Наполнитель	16,0	14,0	13,0	11,0	10,0
Диспергатор	–	2,0	3,0	5,0	6,0

Далее образцы будут обозначаться двумя цифрами, где первая отражает соотношение наполнителя и диспергатора в соответствии с таблицей 1, вторая – тип диспергатора: 1 – тальк; 2 – HCSIL 300; 3 – HCSIL 380.

Эксперимент

Полимерная композиция перемешивалась в лабораторном лопастном смесителе Henschel до 60°C в течение 4–5 минут. Скорость вращения мешалки равнялась 3800 об/мин. Пластикация приготовленных смесей осуществлялась в одношнековом осциллирующем экструдере BUSS при температуре 180°C и скорости вращения шнека 140 об/мин. Далее расплав подавался на вальцы Polymix 150 U, и при скорости вращения валков 20 об/мин и температуре $170-175^\circ\text{C}$ получали ПВХ-пленки. Переработка на вальцах длилась 5 минут.

Испытания образцов пленок прямоугольной формы (длина 150 мм, ширина 10 мм, толщина $450\pm 20\text{ мкм}$) на прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве проводились на разрывной машине РТ-250М-2 (по ГОСТ 14236-81). Ударная вязкость определялась на маятниковом копре Zwick (Zwick GmbH & Co. KG, Германия) на образцах с двумя V-образными надрезами по центру (по методу ASTM D1822). Длина образцов составляла 80 мм, ширина – 15 мм, расстояние между вершинами надрезов (место наиболее вероятного разрыва при ударе) – 10 мм. За результат каждого испытания принималось среднее значение для десяти образцов.

Результаты и их обсуждение

Прочность при растяжении. Результаты испытаний представлены на рис. 1.

Композиты с тальком демонстрируют устойчивый рост прочности при растяжении по мере увеличения доли диспергатора в смеси. Полученные результаты схожи с данными работы [4] и свидетельствуют о повышении однородности системы, а также о разрушении агломератов мела. Наибольшую прочность показал образец 5.1.

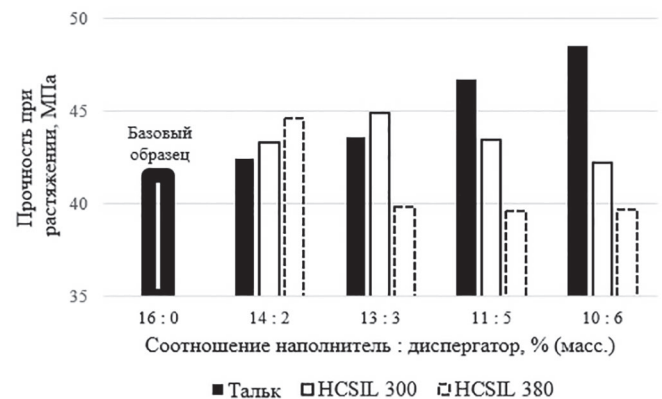


Рис. 1. Показатели прочности при растяжении образцов ПВХ-пленок, содержащих диспергаторы.

Изменение прочности материалов с диоксидами кремния носит другой характер. Максимальные показатели достигаются при небольших содержаниях кремнезема: 2 масс.% (для HCSIL 380, образец 2.3) и 3 масс.% (HCSIL 300, образец 3.2). Затем прочность снижается при повышении количества диоксидов кремния, что объясняется резким ростом числа гидроксильных групп, имеющих тенденцию снижать эффективность смешения, образуя множество агломератов в матрице из-за наличия водородных связей [8]. Причем для образца с кремнеземом с большей удельной поверхностью процесс снижения прочности проходит более резко. Гидрофильность кремнезема является главным отрицательным фактором при высоких содержаниях диспергатора, поэтому для повышения однородности и усиления межфазной адгезии оптимально использовать малые количества этих добавок – тем меньше, чем больше их удельная поверхность.

Относительное удлинение при разрыве. Результаты испытаний представлены на рис. 2.

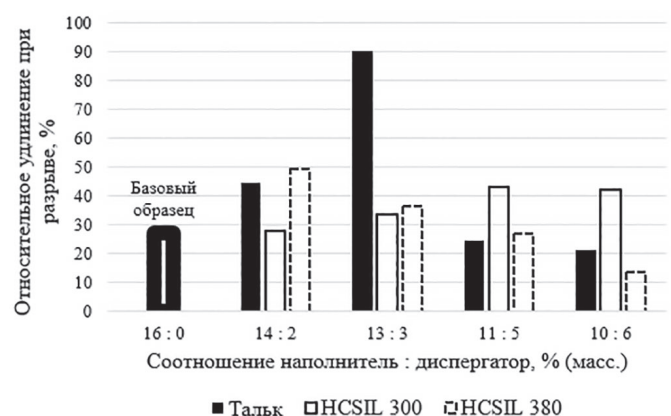


Рис. 2. Показатели относительного удлинения при разрыве образцов ПВХ-пленок, содержащих диспергаторы.

Первоначальный рост удлинения содержащих тальк пленок также объясняется усиленной адгезией. При высоких концентрациях тальк значительно повышает жесткость материала, что приводит к потере деформируемости [9].

У образцов с HCSIL 300 практически во всем диапазоне концентраций наблюдается рост относительного удлинения. Вероятно, образующиеся агломераты данной марки диоксида кремния не оказывают отрицательного влияния на этот показатель при рассматриваемых дозировках. Марка HCSIL 380, напротив, демонстрирует устойчивое падение из-за ухудшения однородности системы [10].

Ударная вязкость. Результаты испытаний представлены на рис. 3.

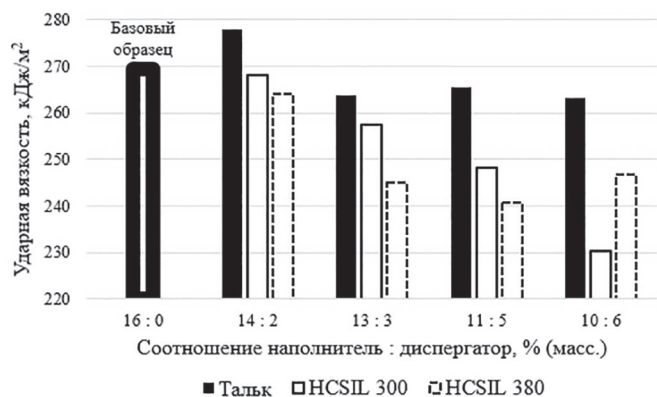


Рис. 3. Показатели ударной вязкости образцов ПВХ-пленок, содержащих диспергаторы

В первую очередь необходимо отметить, что лишь образец 2.1 оказался более ударопрочным, чем базовый образец без диспергаторов. Это связано с тем, что частицы правильной формы, близкой к сферической, частично способны действовать как модификаторы ударной прочности, отсекая растущую трещину и превращая ее в несколько радиальных микротрещин или крейзов [2]. В исследовании [4] авторы подчеркивают, что частицы CaCO_3 из-за их изометрической формы приводят к увеличению энергии разрушения связи между частицами и матрицей на границе раздела. Вероятно, обширная область пластической деформации, возникающая в результате отслоения полимерной матрицы от наполнителя и образования в ней трещин, является основным энергопоглощающим фактором при ударе.

Применение пластинчатых наполнителей во многих случаях отрицательно влияет на ударную вязкость, возможно, из-за эффекта значительной концентрации напряжений, связанного с неправильной формой и острыми углами пластинок. К тому же тальк повышает жесткость пленок, что негативно сказывается на их ударопрочности.

Диоксиды кремния, хотя и обладают сферической формой, по повышению ударостойкости уступают даже соответствующим талькосодержащим образцам. Их склонность к образованию агломератов при высоких содержаниях, как уже было отмечено, приводит к ухудшению прочностных свойств.

Выводы

На основании проведенных испытаний можно заключить следующее: наибольшую прочность при растяжении показал образец с 6 масс.% талька, диоксиды кремния же эффективно выполняли функцию диспергатора лишь при дозировках 2 и 3 масс.%.

Относительное удлинение при разрыве у образца с 3 масс.% талька оказалось довольно высоким в сравнении с остальными, а для пленок с кремнеземами более высокие показатели были у образцов, содержащих в составе 5 масс.% HCSIL 300 и 2 масс.% HCSIL 380. Ударная вязкость ПВХ-пленок ухудшалась (кроме образца с 2 масс.% талька) по мере уменьшения содержания мела в системе, поэтому наиболее ударопрочными, не считая базового, оказались образцы с самой малой долей диспергатора.

Таким образом, несмотря на общую способность талька и гидрофильных пирогенных диоксидов кремния к улучшению однородности системы и повышению межфазной адгезии на границе полимер–наполнитель, рассмотренные диспергаторы по-разному влияют на характеристики материала. Важную роль играют их специфические свойства, которые могут как ухудшать, так и улучшать физико-механические параметры одного и того же материала, но при различных дозировках. Этот факт необходимо учитывать при разработках рецептур полимерных композиционных материалов.

Литература

1. Wypych G. Handbook of fillers. Fourth Edition. Toronto, Canada: ChemTech Publishing, 2016. 938 p. ISBN 978-1-927885-10-9.
2. Grossman R.F. Handbook of vinyl formulating. Second Edition. Hoboken, USA: Wiley-Interscience, 2008. 531 p. – ISBN 978-0-471-71046-2.
3. Wypych G. PVC formulary. Third Edition. Toronto, Canada: ChemTech Publishing, 2020. 410 p. – ISBN 978-1-927885-64-2.
4. Tuen B.S., Hassan A., Abu Bakar A. Mechanical properties of talc- and (calcium carbonate)-filled poly(vinyl chloride) hybrid composites // Journal of Vinyl and Additive Technology. 2012. Vol.18. P. 76–86. <http://doi.org/10.1002/vnl.20280>.
5. Tuen B.S., Hassan A., Abu Bakar A. Thermal properties and processability of talc- and calcium carbonate-filled poly(vinyl chloride) hybrid composites // Journal of Vinyl and Additive Technology. 2012. Vol.18. P. 87–94. <https://doi.org/10.1002/vnl.20312>.
6. Гузев В.В., Мартынова Л.М., Шкаленко Ж.И., Уртминцева Н.П. Структурно-термодинамические аспекты усиления поливинилхлорида наполнителями // Высокомолекулярные соединения. 1982. №6. С. 411–414.
7. Исламов А.М., Габбасов Д.А., Хантимиров А.Г., Хозин В.Г., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Древесно-полимерные композиты на основе поливинилхлорида, модифицированные аэросилом // Известия КГАСУ. 2016. №4 (38). С. 359–364.
8. Fellahi S., Boukobbal S., Boudjenana F. Study of the effect of fumed silica on rigid PVC properties // Journal of Vinyl Technology. 1993. Vol.15. №1. P. 17–21. <https://doi.org/10.1002/vnl.730150106>.
9. Wiebking H.E. The performance of ultrafine talc in rigid PVC // Journal of Vinyl and Additive Technology. 1996. Vol.2. №3. P. 187–189. <https://doi.org/10.1002/vnl.10121>.
10. Selvaraj D.E., Vijayaraj R., Satheeshwaran U., Nancy J., Sugumaran C.P., Kumar M.R., Ganesan J., Geethadevi S., Kumar S.D. Experimental investigation on electrical and mechanical characteristics of PVC cable insulation with silica nano filler // Applied Mechanics and Materials. 2015. Vol.749. P. 159–163. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.749.159>