

УДК 678.019.31; 620.178.74; 691.175

DOI: 10.35211/1990-5297-2023-12-283-113-117

*Б. А. Буравов, Л. Ю. Донецкова, С. М. Соломахин, Р. Б. Гаджиев, Н. Х. Гричишкина
А. И. Богданов, М. А. Наход, С. В. Борисов, О. И. Тужиков, О. О. Тужиков*

**НАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕР-ОЛИГОМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
С ПОВЫШЕННЫМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ УДАРНЫМ НАГРУЗКАМ.
ЧАСТЬ 1***

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: bic@vstu.ru

Показано влияние растворенного ПВХ в наполненной гидроксисиликатом магния эпоксидной смоле ЭД-20, как матрицы формирования отверждаемого материала. Проведена оценка значений ударной вязкости, прочности и модуля упругости при изгибе в зависимости от количества растворенного полимера. Для интенсификации процесса растворения ПВХ использовали СВЧ-излучение. Показана возможность растворения ПВХ в эпоксидной смоле, открывающая новые перспективы переработки отработанных ПВХ-конструкций. Определено, что раствор ПВХ в массе эпоксиды способен формировать пространственно-сшитую полимерную структуру, изменяя конечные свойства материала.

Ключевые слова: ПВХ, раствор в эпоксидной смоле, гидроксисиликаты, полувзаимопроникающие сетки.

Благодарность: при выполнении работы использовано оборудование ЦКП «Физико-химические методы исследования» Волгоградского государственного технического университета.

Введение

В настоящее время большое распространение получили полимерные материалы на основе поливинилхлорида: их применяют в медицине, строительстве, для производства предметов одежды и компонентах детских игрушек.

К преимуществам ПВХ можно отнести его широкий температурный диапазон эксплуатации, химическую и физическую устойчивость, а также высокие тепло- и звукоизоляционные показатели, что делает ПВХ пригодным для использования в самых разных промышленных отраслях. Однако его применение сопряжено с острой проблемой утилизации, связанной со значительным (до 56,8 масс. %) содержанием хлора, что при деструкции полимера приводит к выбросу токсичных продуктов распада ПВХ и является фактором повышенной антропогенной нагрузки на окружающую среду [1]. Наиболее распространенным способом утилизации вторичного полимера и изделий из него является добавка материала вышедших из эксплуатации изделий к свежим смесям, в частности при механической переработке, например, экструдировании. Однако это не решает полностью проблемы, что определяет остроту и актуальность решения задачи, связанной с накоплением вторичного полимера.

Цель работы заключалась в получении наполненных гидроксисиликатом магния поли-

мерных композиционных материалов (ПКМ) на основе ЭД-20 и суспензионного ПВХ.

Экспериментальная часть

В работе использовали:

- смолу эпоксидную ЭД-20 – ГОСТ 10587-84;
- поливинилхлорид ПВХ-С-58,68 ПЖ ($K_{\Phi} = 57,6$) – ГОСТ 14332-78;
- полиэтиленполиамин (ПЭПА) – ТУ 2413-646-11131395-2007;
- дибутилфталат (ДБФ) – ГОСТ 8728-88;
- гидроксисиликат магния (ГС-магния).

Оборудование:

– энергодисперсионный спектрометр серии EDX-8000 с SDD-детектором со специальным ультратонким окном с пределами обнаружения в матрице, м.д.: магния – 100; кремния – 10 (Shimadzu, Япония);

– Рентгеноструктурный анализ (РСА) выполняли на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Германия);

– Термогравиметрические исследования полученных образцов силикатов металлов проводили на дериватографе Q-1500D (MOM, Венгрия);

– Определение ударной вязкости проводили с помощью копра GT-7045-HMH(L) (Gotech, Тайвань);

– Физико-механические свойства отвержденных полимерных материалов исследовали с применением универсальной машины для испытаний материалов на растяжение, сжатие, изгиб (Zwick/Roell, Германия).

© Буравов Б. А., Донецкова Л. Ю., Соломахин С. М., Гаджиев Р. Б., Гричишкина Н. Х., Богданов А. И., Наход М. А., Борисов С. В., Тужиков О. И., Тужиков О. О., 2023.

* Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение научных исследований межрегионального научно-образовательного центра Юга России при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № FSUS-2021-0013).

Результаты и обсуждение

В качестве наполнителя эпоксидных композиций использовался ГС-магния, синтезированный при 23 ± 2 °С по методике, описанной в статье [2], где отмечался факт влияния условий синтеза на строение и термостойкость гидроксисиликатов хрома и никеля.

Ранее [2] многими авторами, основываясь на результатах исследований, было сделано заключение, что структура и состав природных минеральных наполнителей при том же химическом элементном составе, значительно зависят от условий их формирования в естественной среде.

Для подтверждения влияния условий синтеза на строение ГС-магния и, как следствие, его термостойкость, были проведены их дериватографические исследования.

Результаты дериватографических исследований представлены на рис. 1. Отмечено, что процессы термодеструкции ГС-магния, полученные разными методами, отличаются тепловыми эффектами. Терморазложение продукта, полученного при комнатной температуре, сопровождалось двумя эндо-эффектами: незначительным при 340 °С и ярко выраженным при 430 °С, совпадающим с началом активного разложения материала. На кривых ДТГ термодеструкция продукта, полученного при повышенных температурах, при 390 °С отмечается невыраженное выделение тепла с последующим экзо-эффектом при 400 °С, связанное с началом активной потери массы. Проведенные исследования косвенно свидетельствуют о различии в строении веществ, полученных в разных условиях.

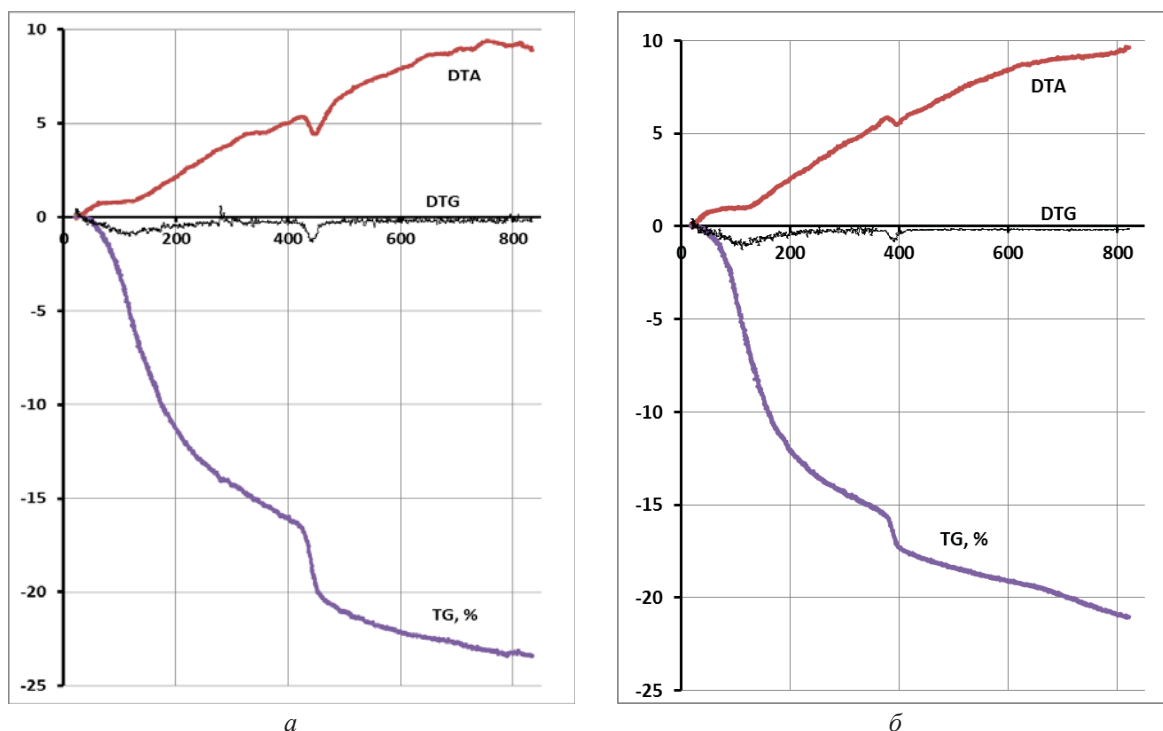


Рис. 1. Результат дериватографического анализа ГС магния, синтезированного при температуре: $a - 23 \pm 2$ °С; $b - 80 \pm 2$ °С

Для оценки влияния температуры синтеза на свойства искусственных гидроксисиликатов магния были использованы рентгеноструктурный и рентгенофлуоресцентный методы анализа. Как и в работе [2], дифрактограммы ГС-магния, полученных в различных температурных условиях, имеют большое сходство, подтверждающее, что в обоих вариантах синтеза образуются силикаты. Также, как и в случае гидро-

ксосиликатов меди и хрома, отсутствие широкого гало в области углов $2\theta = 20-25^\circ$, характерного для не обладающей кристаллическим строением кремниевой кислоты [3], свидетельствует об ее отсутствии в ГС-магния. Кремниевая кислота могла образоваться в том случае, если бы одновременно проходили несколько процессов: формирование гидроксисилката и гидролиз продуктов и/или их прекурсоров,

в результате которых могли образоваться физические смеси гидроксидов металлов и кремниевой кислоты.

Дифрактограммы гидросиликатов магния (рис. 2), полученных в различных температурных условиях, ожидаемо имеют рефлексы в областях одинаковых углов, что свидетельствует об образовании идентичных структур соединений, формируемых при различных температурных условиях. Однако рефлексы рентгенограмм

продуктов, полученных при 353 К, имеют меньшую интенсивность. Отмечено, что в этом случае для ГС-магния с геометрическими размерами менее 0,05 мм (отсев после ситового рассеивания) практически отсутствуют рефлексы в области углов $2\theta = 31,5^\circ$ и $50,5^\circ$, что можно объяснить формированием многослойных кристаллитов с меньшим геометрическим размером [3], что нами также отмечалось и при получении гидросиликатов меди и хрома [2].

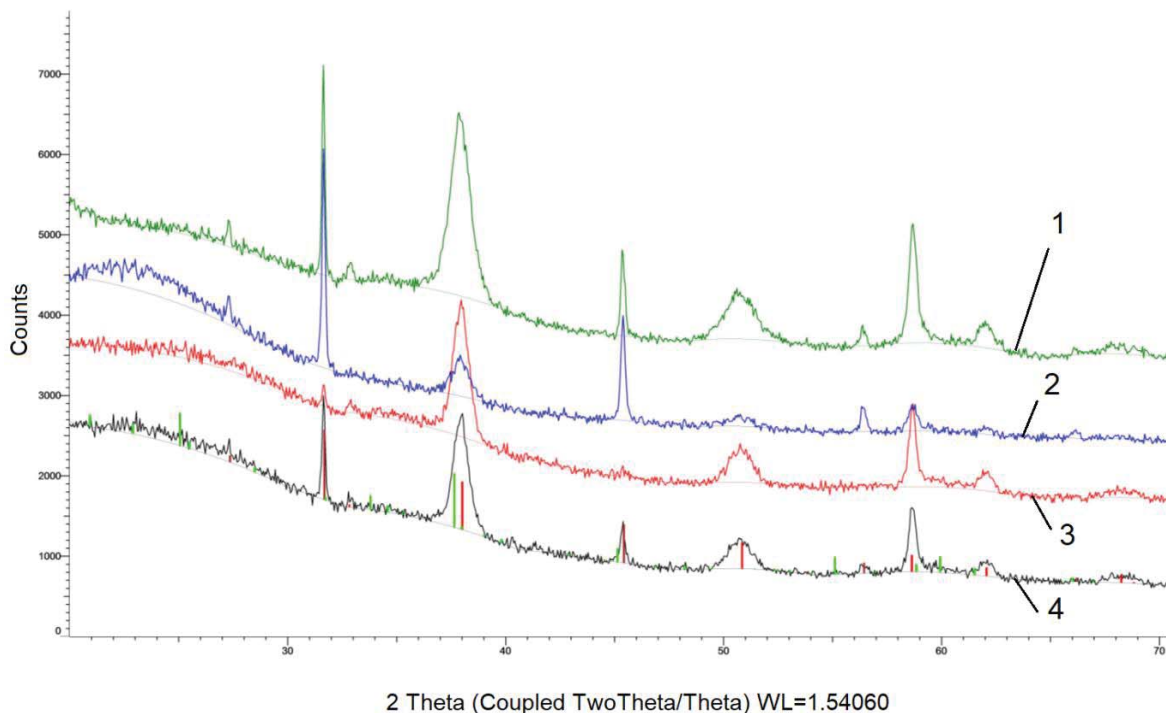


Рис. 2. Результаты рентгеноструктурного анализа различных гидросиликатов магния: 1 – «Холодный», просеянный; 2 – «Холодный», непросеянный; 3 – «Горячий», просеянный; 4 – «Горячий», непросеянный

Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на энергодисперсионном спектрометре Shimadzu серии EDX-8000. Исследовали порошки. Проводили неразрушающий количественный анализ ГС на содержание элементов. Исследования для образцов проводились в режиме: вакуум, мате-

риал дна кюветы: полипропилен. Результаты математической обработки РФА, представленные на рис. 3, показали, что условия синтеза влияют также на элементный состав гидросиликата. Бóльшее содержание SiO_2 в ГС достигается при повышенной температуре синтеза.

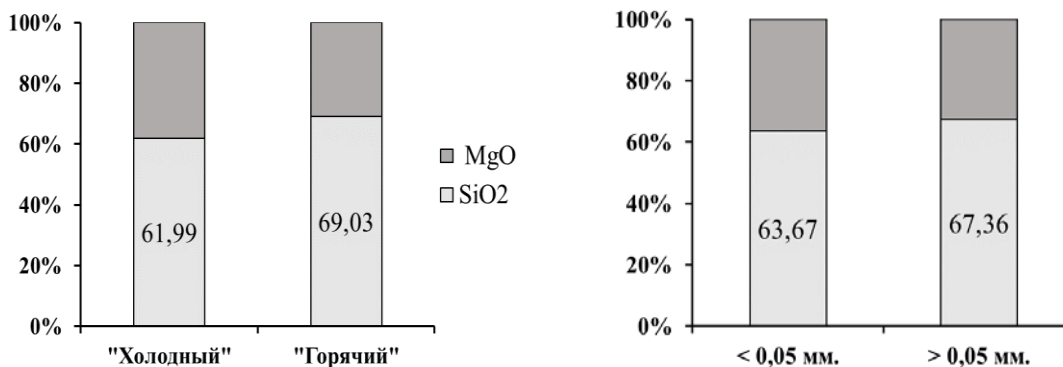


Рис. 3. Сравнение содержания оксидов кремния и магния в ГС-магния, синтезированных при разных условиях, и их фракционных составов

Синтезированные ГС-магния использовали в составах полимерных композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20, а также растворами ПВХ в ЭД-20.

Исследование включало в себя изготовление и испытание четырех групп образцов. Три из них в качестве распределенной полимерной матрицы содержали 1, 3 и 5 м.ч. ПВХ. Последняя группа не содержала ПВХ и являлась объектом сравнения.

Ускорение процесса растворения ПВХ в эпоксидной смоле обеспечивали воздействием СВЧ излучением магнетрона Samsung OM75S мощностью 750 Вт с частотой волны, равной 2,4 ГГц [4]. В этих условиях однородный раствор получают в течение 10 минут.

Динамику растворения ПВХ в эпоксидной смоле оценивали с применением оптической микроскопии в тонких слоях по исчезновению частиц полимера в массе ЭД-20 по методу, описанному в работе [5]. Увеличение содержания ПВХ в смоле более 8 м.ч. приводило к выпадению полимера из раствора при охлаждении.

При получении ПКМ с целью повышения подвижности полимер-олигомерной смеси на этапе введения остальных ингредиентов дополнительно использовали пластификатор ДБФ. В качестве отвердителя использовали ПЭПА. Наполнение смесей проводили гидросиликатом магния. Рецептуры смесей представлены в таблице.

Рецептура композиций с растворенным ПВХ на основе ЭД-20

Ингредиент	Образцы с содержанием компонентов, м.ч.			
	база	1	2	3
ЭД-20	100	100	100	100
ДБФ	10	10	10	10
ПВХ	0	1	3	5
ГС Мг	30	30	30	30
ПЭПА	10	10	10	10

Смеси готовили путем последовательного взвешивания в течение пяти минут пластификатора в эпоксидную смолу, затем добавляли ПВХ и проводили его растворение под действием СВЧ-излучения. Нагревание смеси не допускали выше 90 °С. Полученную массу охлаждали до комнатной температуры (23±2 °С) и последовательно вводили наполнитель и отвердитель с интервалами в пять минут.

Образцы ПКМ получали свободным литьем в силиконовые формы размером 80x10x4 мм

для определения значений ударной вязкости отвержденных материалов по Изоду (ГОСТ 19109-84) и модуля упругости и прочности при изгибе (ГОСТ 4648-2014). Отверждение образцов проводили при комнатной температуре в течение 24 ч с последующим термостатированием при 80 °С в течение 2 ч и кондиционированием при 23±2 °С в течение 24 ч.

Полученные результаты испытаний после математической обработки представлены на рис. 4–6.

Из представленного видно (рис. 4), что наибольшим значением модуля упругости $E_{\text{мод}}$ при изгибе обладает базовый образец. С увеличением количества растворенного ПВХ с 1 до 5 м.ч. наблюдается снижение показателя по сравнению с базовым на 18, 32 и 41 % соответственно.

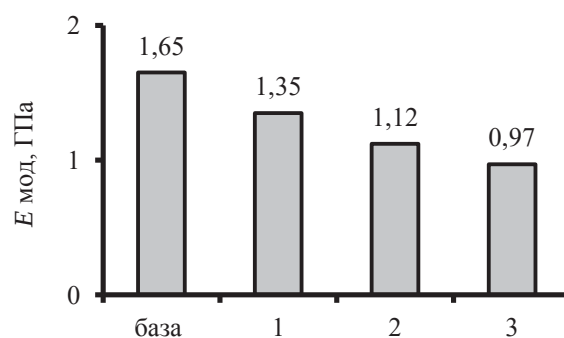


Рис. 4. Модуль упругости при изгибе, где: 1 – 1 м.ч. ПВХ; 2 – 3 м.ч. ПВХ; 3 – 5 м.ч. ПВХ

Уменьшение значений $E_{\text{мод}}$, вероятно, связано с тем, что ПВХ проявляет свойство эластичной пластифицирующей распределенной полимерной добавки-матрицы, тем самым уменьшая хрупкость материала, перераспределяя возникающие внутренние напряжения за счет образования полувзаимопроникающих сеток. Аналогичный факт был отмечен ранее при использовании каучуков в полимерных составах на основе стирола, позволяя получить ударопрочный полистирол [6].

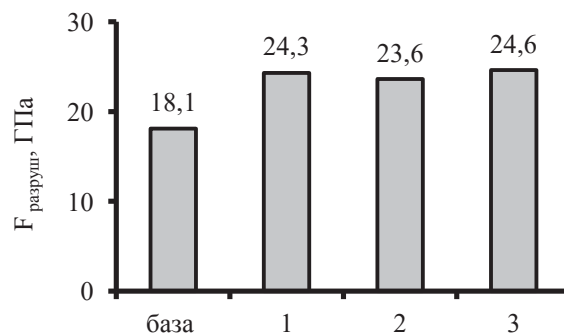


Рис. 5. Разрушающие напряжения образцов, где: 1 – 1 м.ч. ПВХ; 2 – 3 м.ч. ПВХ; 3 – 5 м.ч. ПВХ

Из рис. 5 видно, что образцы, содержащие ПВХ, характеризуются большими значениями разрушающей нагрузки. Однако отмечено, что увеличение дозировок ПВХ с 3 до 5 м.ч. не оказывает видимого влияния.

Результаты исследований ударной вязкости представлены на рис 6. Видно, что присутствие ПВХ приводит к получению ПКМ, характеризующимся более чем в 40 раз сопротивлением ударным нагрузкам.

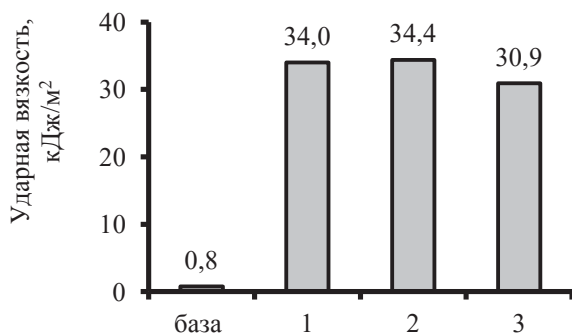


Рис. 6. Ударная вязкость композитов:
1 – 1 м.ч. ПВХ; 2 – 3 м.ч. ПВХ; 3 – 5 м.ч. ПВХ

Заключение

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о возможности получения отвержденных ПКМ на основе эпоксидной смолы ЭД-20, наполненной ГС-магния и модифицированной ПВХ-С-58,68 ПЖ, которые обладают высокими ударопрочными свойствами.

Сформированные по принципу полувзаимопроникающих сеток ПКМ характеризуются пониженным модулем упругости и повышенными значениями разрушающего напряжения, а также в 40 раз большим сопротивлением ударным нагрузкам в сравнении с базовым образцом.

Полученные результаты являются основанием для продолжения исследования возможности переработки вторичного ПВХ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Recycling of PVC wastes / Sadat-Shojai, M., Bakhshandeh, G.-R. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2011. V. 96, Iss. 4. – P. 404–415.

2. Влияние температуры синтеза на структуру и свойства силикатов переходных металлов / О. О. Тужиков, Р. Б. Гаджиев, Б. А. Буравов, Е. С. Бочкарев, В. Н. Арисова, О. И. Тужиков // *Известия ВолгГТУ : научный журнал* № 4 (199) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – С. 75–82.

3. Дудкин, Б. Н. Синтез силиката магния термообработкой золь и механической активацией твердых компонентов / Б. Н. Дудкин, О. А. Васюткин // *Журн. прикл. химии*. – 2011. – Т. 84. – Вып 5. – С. 721–725.

4. Влияние термоэластопластов на свойства олигомерполимерных композиций / О. О. Тужиков, Б. А. Буравов, Р. Б. Гаджиев, Д. О. Гусев, Е. С. Бочкарев, Н. Джерайом, О. И. Тужиков // *Известия ВолгГТУ : научный журнал* № 4 (214) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2018. – С. 113–120.

5. Динамический механический анализ отвержденных полимерных систем на основе растворов ПВХ в эпоксидной смоле / О. О. Тужиков, Б. А. Буравов [и др.] // *Известия ВолгГТУ : научный журнал* № 12 (222) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2018. – С. 114–126.

6. Изучение основных показателей полибутадиеновых каучуков, влияющих на свойства ударопрочного полистирола / А. А. Салаватова, Т. Ф. Дехтярь, А. М. Кирюхин // *Современные научные исследования и разработки*. – 2017. – № 8 (16). – С. 494–496.

REFERENCES

1. Recycling of PVC wastes / Sadat-Shojai, M., Bakhshandeh, G.-R. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2011. V. 96, Iss. 4. – P. 404–415.

2. Vliyanie temperatury` sinteza na strukturu i svoystva silikatov perexodny`x metallov / O. O. Tuzhikov, R. B. Gadzhiev, B. A. Buravov, E. S. Bochkarev, V. N. Arisova, O. I. Tuzhikov // *Izvestiya VolgGTU*. 2017. № 4 (199). – С. 75–82.

3. Dudkin, B. N. Sintez silikata magniya termoobrabotkoj zolej i mexanicheskoy aktivaciej tverdy`x komponentov / B. N. Dudkin, O. A. Vasyutkin // *Zhur. Prikl. Khimii*. – 2011. – T. 84 – Vi`p. 5. – С. 721–725.

4. Vliyanie termoe`lastoplastov na svoystva oligomerpolimerny`x kompozicij / O. O. Tuzhikov, B. A. Buravov, R. B. Gadzhiev, D. O. Gusev, E. S. Bochkarev, N. Dzherajom, O. I. Tuzhikov // *Izvestiya VolgGTU. Ser. Ximiya i tekhnologiya e`lementoorganicheskix monomerov i polimerny`x materialov*. 2018. № 4 (214). С. 113–120.

5. Dinamicheskij mexanicheskij analiz otverzhdyonny`x polimerny`x sistem na osnove rastvorov PVX v e`poksidoj smole / O. O. Tuzhikov, B. A. Buravov [i dr.] // *Izvestiya VolgGTU*. 2018. № 12 (222). С. 114–126.

6. Izuchenie osnovny`x pokazatelej polibutadienovy`x kauchukov, vliyayushhix na svoystva udaroprochnogo polistirola / A. A. Salavatova, T. F. Dextyar`, A. M. Kiryuxin // *Sovremenny`e nauchny`e issledovaniya i razrabotki*. – 2017. № 8 (16). – S. 494–496.

**B. A. Buravov, L. Yu. Doneckova, S. M. Solomakhin, R. B. Gadzhiev, N. Kh. Grichishkina
A. I. Bogdanov, M. A. Nahod, S. V. Borisov, O. I. Tuzhikov, O. O. Tuzhikov**

POLYMER-OLIGOMERIC MATERIALS WITH INCREASED RESISTANCE TO IMPACT LOADS. PART 1

Volgograd State Technical University

Abstract. The effect of dissolved PVC in ED-20 epoxy resin is shown, containing magnesium hydroxosilicate as a filler, as a form of formation of a curable material. The values of impact strength, strength and elastic modulus are estimated depending on the amount of dissolved polymer. Microwave radiation is used to intensify the dissolution of PVC. The possibility of dissolving PVC in epoxy is shown. It is clear that a solution of PVC in the mass of epoxide is able to form a spatially cross-linked polymer structure that changes the final properties of the material.

Keywords: PVC, solution in epoxy resin, hydroxosilicates, semi-interpenetrating nets.