

На правах рукописи

ГАЛЕЕВ РУСЛАН РАЗИНОВИЧ

**Разработка поливинилхлоридных строительных матери-
алов с использованием
неорганических отходов**

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

05.23.05 – строительные материалы и изделия

Казань 2007

Работа выполнена на кафедре технологии строительных материалов, изделий и конструкций Казанского государственного архитектурно-строительного университета

Научный руководитель: - доктор технических наук, профессор
Л.А.Абдрахманова

Официальные оппоненты: - доктор технических наук, профессор
А.П.Пичугин

доктор химических наук, профессор
В.Ф.Строганов

Ведущая организация: - Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства (г. Пенза)

Защита состоится «_14_» ноября 2007 г. в 14 час. на заседании диссертационного совета ДМ 212.077.01 при Казанском государственном архитектурно-строительном университете по адресу: 420043, г.Казань, ул.Зеленая, д.1, В-209

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного архитектурно-строительного университета

Автореферат разослан «_12_» октября 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук, доцент

А.М.Сулейманов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Основу всей полимерной строительной продукции, составляет небольшое число различных полимеров. Поливинилхлорид (ПВХ) занимает среди них первое место, как по объему, так и по номенклатуре применяемых изделий. В мировом масштабе 49% используемых в строительстве полимеров, приходится на ПВХ, а потребление ПВХ в строительной индустрии составляет 30% от общего объема его производства. Обладая высокими эксплуатационными свойствами и уникальной способностью к модификации, ПВХ, однако, очень сложно перерабатывать, т.к. он характеризуется высокой вязкостью расплава, а температура его переработки в изделия близка к температуре разложения. Поэтому материалы на основе ПВХ являются многокомпонентными и всегда содержат термостабилизаторы.

Наиболее многотоннажным компонентом в рецептурах ПВХ-материалов, особенно, строительного назначения, являются наполнители, которые используются как для снижения стоимости конечного изделия за счет уменьшения расхода полимера, так и для его модификации с целью улучшения физико-механических характеристик, снижения горючести пластифицированных материалов, повышения электрического сопротивления, свето- и радиационной стабильности и т.д.

Группа дисперсных наполнителей является наиболее разнообразной по свойствам. Вовлечение в их разряд специфических видов минерального сырья и выявление особенностей их модифицирующего действия является весьма актуальной проблемой.

Минеральные техногенные отходы являются ценным сырьем для производства различных видов строительной продукции: вяжущих, бетонов, асфальтобетонных смесей, керамических материалов и др. В полимерных материалах строительного назначения они также могут быть эффективными заменителями традиционных дорогостоящих наполнителей, но практическое использование их пока весьма незначительно.

В течение последних лет на кафедре технологии строительных материалов, изделий и конструкций КазГАСУ проводятся исследования возможности применения и эффективности отходов неорганической и органической природы в производстве ПВХ-материалов. Настоящая работа является продолжением и углублением этих исследований, направленных на использование в качестве эффективных наполнителей-модификаторов широкого ряда отходов неорганической природы, образующихся на предприятиях Республики Татарстан и близлежащих регионов, в частности, в тех, где расположены заводы по производству и переработке ПВХ. Работа выполнялась по единому заказ-наряду Министерства образования РФ на проведение научных исследований (2004-2007 г.г) по теме «Физико-химические основы наполнения линейных и сетчатых полимерных строительных материалов тонкодисперсными наполнителями и наночастицами».

Целью данной работы явилась создание ПВХ-материалов строительного назначения с использованием отходов неорганической природы в качестве дисперсных наполнителей.

Достижение этой цели предусматривает решение следующих **задач**:

- выбор потенциальных полифункциональных наполнителей–модификаторов ПВХ на основе имеющейся и полученной информации о минеральном, химическом, вещественном, гранулометрическом составе из числа техногенных отходов неорганической природы, введение которых приводит к одновременному снижению вязкости расплавов ПВХ и увеличению его термостабильности.

- выявление особенностей влияния неорганических отходов на технологические и эксплуатационные свойства мягких и жестких ПВХ-композиций, в том числе, на их долговечность с целью установления и обоснования основных определяющих факторов их влияния;

- установление оптимальных рецептур мягких и жестких ПВХ-композиций с наполнителями из неорганических отходов различной природы;

- разработка технологических рекомендаций применения неорганических отходов в рецептурах ПВХ-материалов (профильно-погонажных изделий для внутреннего и наружного применения, линолеумов);

Научная новизна. Выявлены особенности влияния химического, минерального состава, дисперсности неорганических отходов и физико-химических параметров взаимодействия в системе полимер-наполнитель на основные свойства мягкого и жесткого ПВХ: термостабильность и вязкость расплавов.

Установлены количественные связи прочности при растяжении и вязкости расплавов ПВХ-композиций с толщиной граничных слоев и энергией смачивания наполнителей пластификатором. Показано, что с увеличением величины рН водной вытяжки наполнителей, а среди наполнителей-шлаков модуля основности возрастает термостабильность наполненных пластифицированных ПВХ-композиций.

Обнаружено повышение (в 10-15 раз) термостабильности в мягких и жестких композициях при использовании продукта утилизации нефтемасел (ПУН), обусловленный эффектом внутреннего синергизма за счет акцептирования хлористого водорода минеральной частью ПУН и термоокислительной стабилизации полимера и пластификатора тяжелыми фракциями органической составляющей.

Практическое значение работы. Осуществлен выбор новых наполнителей полифункционального действия из числа отходов неорганической природы, выполняющих в ПВХ-композициях одновременно роль стабилизатора, пластификатора и показана высокая эффективность их применения для материалов и изделий строительного назначения. Расширена сырьевая база доступных и дешевых наполнителей для ПВХ, предложены пути утилизации отходов, загрязняющих окружающую среду. Разработаны рецептуры ПВХ-материалов строительного назначения (профильно-погонажные изделия для

внутренней отделки и наружного применения, линолеумы) с использованием оптимальных количеств неорганических отходов, что позволяет снизить полимероемкость изделий, расширить ассортимент традиционных наполнителей ПВХ-материалов и увеличить срок их эксплуатации.

Реализация работы. Результаты работы используются в учебном процессе при подготовке студентов строительного факультета специальности в рамках дисциплин «Полимерные строительные материалы» и «Методы исследования строительных материалов». Выполнены дипломные научно-исследовательские работы по теме диссертации. Результаты исследований использованы при разработке требований к наполнителям из числа техногенных отходов для использования их в рецептурах ПВХ. Разработаны ТУ «Бегхауз-ная пыль как наполнитель поливинилхлоридных композиций», осуществлен выпуск опытно-промышленной партии линолеума на Нефтекамском заводе «Искож».

Достоверность результатов, научных выводов и рекомендаций диссертационной работы обеспечивается достаточным объемом экспериментальных данных, полученных современными методами исследований, корреляцией результатов экспериментальных данных, полученных разными независимыми методами.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: ежегодных НТК КГАСУ; НТК «Долговечность строительных материалов и конструкций» (Саранск, 2005); X академических чтениях РААСН «Достижения, проблемы и перспективные направления развития теории и практики строительного материаловедения» (Пенза-Казань, 2006); X11 и X1У Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар-Ола-Уфа-Казань-Москва, 2005, 2007).

По теме диссертации опубликовано 7 работ (в журналах по списку ВАК 3 научные статьи). Новизна технических решений подтверждена решением о выдаче патента по заявке № 200611531/04(016646) «Поливинилхлоридная композиция для линолеума», подана заявка на изобретение «Поливинилхлоридная композиция» с применением в качестве наполнителя продукта утилизации нефтемасел ПУН.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, общих выводов, списка литературы из 175 наименований и приложений. Работа изложена на 160 страницах машинописного текста, включает 31 таблицу, 71 рисунок.

Первая глава посвящена анализу состояния вопроса по технологии изготовления ПВХ изделий строительного назначения с использованием различных видов наполнителей, обзору существующих представлений о структурных процессах, происходящих при наполнении полимеров, рассмотрению неорганических отходов, как потенциальных наполнителей-модификаторов ПВХ. Дано обоснование выбранного направления исследований, цели и задач, поставленных в работе.

Вторая глава содержит характеристику объектов, методов исследований. Для оценки особенностей вещественного состава, специфики структуры и морфологии поверхности наполнителей применены методы ИК-спектроскопии, рентгенофазовый, термогравиметический, оптическая и электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия и другие. Для определения технологических и эксплуатационных свойств ПВХ-материалов в работе использованы стандартные методы испытаний. В качестве базовых рецептур выбраны мягкие (пластифицированные диоктилфталатом) и жесткие композиции на основе суспензионного ПВХ марки С7058М. В качестве традиционных стабилизаторов-акцепторов хлористого водорода использованы стеараты кальция и свинца.

Практически все предлагаемые наполнители из числа техногенных продуктов и отходов неорганической природы ранее не изучались в качестве компонентов ПСМ на основе ПВХ. В силу специфики строения и состава большинства из них они не требуют дополнительной модификации. В табл. 1 приведен перечень рассмотренных отходов, являющихся перспективными наполнителями ПВХ.

В *третьей главе* приведены результаты анализа химического, минерального, вещественного состава наполнителей из отходов неорганической природы, представлена классификация их согласно различных признаков, дан прогноз модифицирующего действия наполнителей в ПВХ-композициях.

Четвертая и пятая главы содержат экспериментально-теоретическую часть по разработке оптимальных составов жестких и пластифицированных ПВХ-композиций, наполненных отходами, технологии их приготовления и анализу особенностей модификации ПВХ. Даны рекомендации по применению ПВХ-материалов различного назначения, содержащих в качестве наполнителей отходы неорганической природы. Исследована долговечность разработанных материалов. Представлены сравнительные характеристики рекомендуемых материалов с нормативными.

Заключение содержит анализ выявленных зависимостей свойство ПВХ-композиций – определяющий параметр и их математическое описание.

Приложение содержит ТУ «Бегхаузная пыль как наполнитель поливинилхлоридных композиций», акт выпуска опытно-промышленной партии линолеума на Нефтекамском заводе «Искож», содержание заявки на изобретение «Поливинилхлоридная композиция для линолеума», заключения о радиационном и токсикологическом контроле использованных в работе отходов.

Автор выражает благодарность научному консультанту доценту кафедры ТСМИК Низамову Р.К, сотрудникам кафедры ТСМИК за поддержку и интерес к работе, сотрудникам кафедры строительных материалов и прикладной математики КГАСУ, ЦНИИгеолнеруд, ИОФХ АН РТ, оказавшим помощь при выполнении исследований.

Таблица 1

Условия и место образования неорганических отходов

Наименование и условное обозначение	Исходное состояние	Условия образования отходов
Чугунолитейный шлак (ПЧЛ)	Куски темного цвета размером до 1 см	Отход выплавки стали Камского литейного завода
Феррохромовый шлак (ФХШ)	Тонкодисперсный порошок светло-серого цвета	Попутный продукт выплавки феррохрома из оксидов Магнитогорского металлургического комбината
Электрофосфорный шлак (ЭФШ)	Крупнодисперсный порошок темносерого цвета	Побочный продукт производства фосфора завода «Фосфор», г. Тольятти, Самарской области
Металлургический шлак железоокисный (ЖОШ)	Тонкодисперсный однородный порошок краснокоричневого цвета	Сбор из циклонов цеха литья сталей Тульского металлургического комбината
Бегхаузная пыль (БП)	Тонкодисперсный порошок красно-коричневого цвета	Отход электродугового переплава стали в виде аспирационной пыли Камского литейного завода
Алюмонатриевые отходы (АНО)	Комкованный порошок от белого до серого цвета.	Осадок ванн химического фрезерования и ванн травления перед анодированием гальванических производств Казанского ПО им. Горбунова (г.Казань) и ООО «РОСЛА» (Наб. Челны)
Самораспадающийся шлак аморфного кремния (АК)	Тонкодисперсный порошок сербристосерого цвета	Зола-унос из циклонов сбора воздуха цеха литья сталей Липецкого металлургического комбината «ШСК»
Керамзитовая пыль (КП)	Тонкодисперсный порошок кирпичного цвета	Отход производства керамзитового гравия
Продукт утилизации нефтемаслоотходов (ПУН)	Тонкодисперсный порошок серо-коричневого цвета	Порошок из отстойников нефтепромыслов с применением негашеной извести ООО «Промышленная экология», р.п.Карабаш (Бугульма) (ТУ 5716-004-11085815-2000)
Вспученный перлитовый песок (ВПП)	Пористый порошок белого цвета	Отработанная тепловая засыпка из криогенных установок ОАО «Нижекамскнефтехим»

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Татарстан и соседние с ним регионы производят широкий спектр строительных материалов и изделий, в том числе и полимерных. Так же широк и перечень отходов промышленности, которые могут быть использованы в качестве их компонентов. Специфика их минерального и вещественного состава должна отразиться на особенностях их наполнения и модифицирующего действия в ПВХ-композициях.

Нами предполагалось положительное полифункциональное действие тонкодисперсных техногенных отходов, образованных в различных отраслях производства на такие свойства, как термостабильность, водостойкость, перерабатываемость ПВХ-композиций. Этому утверждению предшествовал анализ минерального и вещественного состава отходов, их морфологической структуры, дисперсности и на основании полученной информации были выдвинуты рабочие гипотезы о механизме их влияния на комплекс технологических и эксплуатационных свойств ПВХ-материалов.

Научные предпосылки использования их в качестве минеральных дисперсных наполнителей ПВХ основываются на классических работах по физико-химии наполненных полимеров, а практическая целесообразность обусловлена тем, что, кроме расширения и улучшения комплекса технических свойств ПВХ-материалов, можно существенно снизить их полимероемкость и частично решить задачу утилизации промышленных отходов.

Изучение физико-химических свойств наполнителей и прогнозирование их эффективности в ПВХ-композициях

Все представленные неорганические отходы можно независимо от условий их образования разбить на следующие группы по общности некоторых их характеристик. Обобщенная отраслевая классификация использованных в качестве наполнителей ПВХ отходов представлена в табл. 2.

Таблица 2

Отраслевая классификация промышленных отходов

Отрасль промышленности	Наименование отходов
Металлургическая	ПЧЛ; ФХШ; ЖОШ; БП; АК
Нефтедобывающая	ПУН
Химическая	АНО; ЭФШ; ВПП
Стройиндустрия	КП

Для выявления особенностей поведения наполнителей в матрице полимера и для прогнозирования свойств модифицированных ими ПВХ-композиций необходимо знание всех основных характеристик наполнителей, как то, их гранулометрического состава, в первую очередь, удельной поверхности частиц, химического состава и минерального состава, позволяющего отнести их к тому или иному классу наполнителей по природе.

Во-первых, выделяется большая группа отходов, относящихся к шлакам, как металлургических, так и химических производств (рис.1). Большинство шлаков являются самораспадающимися. По увеличению основности шлаки располагаются в следующий ряд: АК ($M_{осн} = 0,12$) → ЖОШ ($M_{осн} = 0,22$) → ПЧЛ ($M_{осн} = 0,87$) → ЭФШ ($M_{осн} = 1,05$) → ФХШ ($M_{осн} = 1,93$). По классификации Боженова П.И. феррохромовый шлак можно отнести к ультраосновным, а шлаки ПЧЛ и ЭФШ являются практически нейтральными, то есть среднекальциевыми, и могут проявлять, как основные, так и кислые свойства. ЖОШ и АК имеют низкие значения основности, что связано с преобладанием в их составе других окислов, нежели окислы кремния, алюминия, магния и кальция. Именно это и обуславливает значения рН водной вытяжки более 7, то есть по химической природе они проявляют основные свойства, причем на уровне высокоосновных шлаков.

Данные по рН водной вытяжке для шлаков и для других изученных отходов представлены в табл. 3.

Таблица 3
рН водной вытяжки неорганических отходов

Наименование отхода	рН	Примечание
БП	8	Щелочные
ПЧЛ	8	-«-
АНО	8,6	-«-
ФХШ	7,86	-«-
ЭФШ	7,8	-«-
ЖОШ	7,5	-«-
ПУН	8,6	-«-
АК	7,75	-«-
КП	7	Нейтральные
ВПП	6,97	-«-

Как акцепторы хлористого водорода наиболее эффективными могут быть ПУН, АНО, БП, ПЧЛ, ФХШ, ЭФШ, АК и ЖОШ. Типичные алюмосиликаты (ВПП и КП) проявляют нейтральные свойства и от их введения в ПВХ-композиции следует ожидать наименьший эффект по росту термостабильности. В составе ВПП, АК и ЭФШ преобладает

стеклофаза, которая в зависимости от рН может быть активной по отношению к хлористому водороду.

БП и ЖОШ представлены, в основном, окислами железа, что должно привести к специфическому модифицирующему действию на ПВХ.

Основной характер ФХШ, ЭФШ и ПЧЛ, обусловленный содержанием на поверхности частиц наполнителей ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в составе силикатов и алюмосиликатов соответствующих металлов, должно привести к образованию плотных адсорбционных слоев и последующих разрыхленных граничных слоев. Поэтому в присутствии этих наполнителей следует ожидать снижения прочности ПВХ-образцов. Но при этом, высокая дисперсность частиц может способствовать повышению механических свойств.

Обобщая результаты по анализу химического состава, минеральной природы отходов, можно классифицировать их на следующие группы (рис.1).

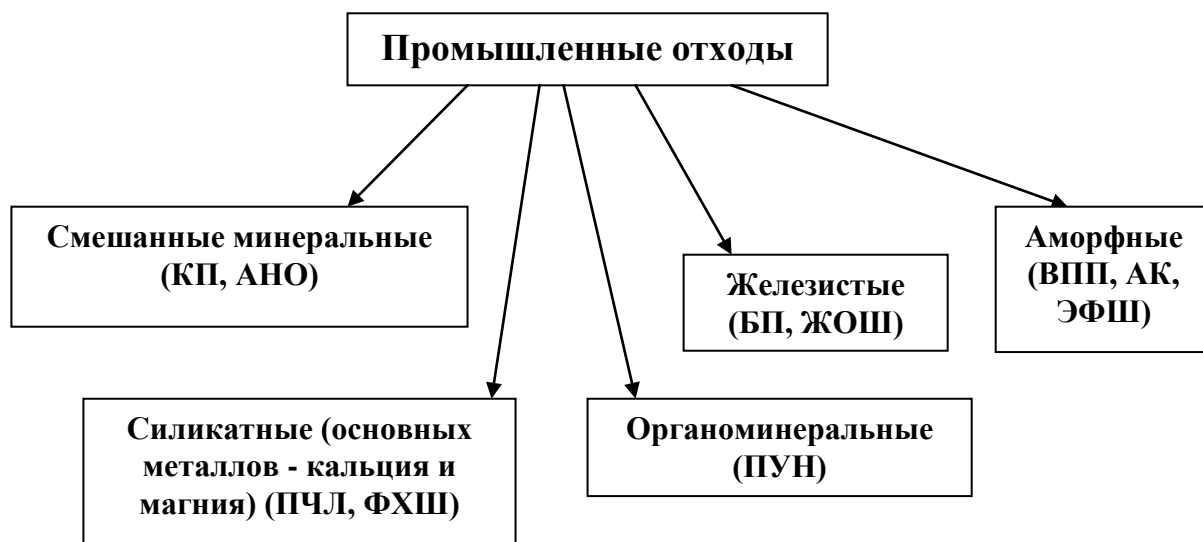


Рис.1. Классификация отходов по вещественному принципу

Практически все отходы относятся к высокодисперсным частицам. Только чугунолитейный шлак и вспученный перлитовый песок являются наполнителями средней дисперсности (рис.2). Следует отметить, что металлургический шлак, бегхаузная пыль, феррохромовый шлак, керамзитовая пыль, вспученный перлитовый песок и продукт утилизации нефтемаслоотходов не требуют помола. Данные по величине их удельной поверхности приведены для них в исходном состоянии. Алюмонатриевые отходы (осадок гальваношламов) представляют собой комкованные порошки, требуют только механического разрыхления. Чугунолитейный и электрофосфорный шлаки легко подвергаются помолу.

Анализ всех представленных данных позволяет прогнозировать изменение основных технологических и эксплуатационных свойств пластифицированных и жестких ПВХ-композиции при наполнении указанными дисперсными отходами неорганической природы:

- отходы, использование которых может увеличить термостабильность – ПУН, БП, ЖОШ, АНО, ФХШ;
- отходы, использование которых может снизить вязкость расплавов (то есть увеличить показатель текучести) – ЖОШ, БП, ПУН, АНО, ФХШ;
- отходы, использование которых может увеличить прочность ПВХ-пленок – ЖОШ, БП, АНО;
- отходы, использование которых может снизить водопоглощение – ПУН, ВПП, ПЧЛ, АК.

Кроме указанных основных проблемных характеристик ПВХ, введение ряда неорганических отходов должно оказывать специфическое влияние на ряд других эксплуатационных свойств композиций:

- АНО могут снизить горючесть пластифицированного ПВХ, так как почти целиком состоят из гидроксида алюминия, известного как эффективный антипирен;

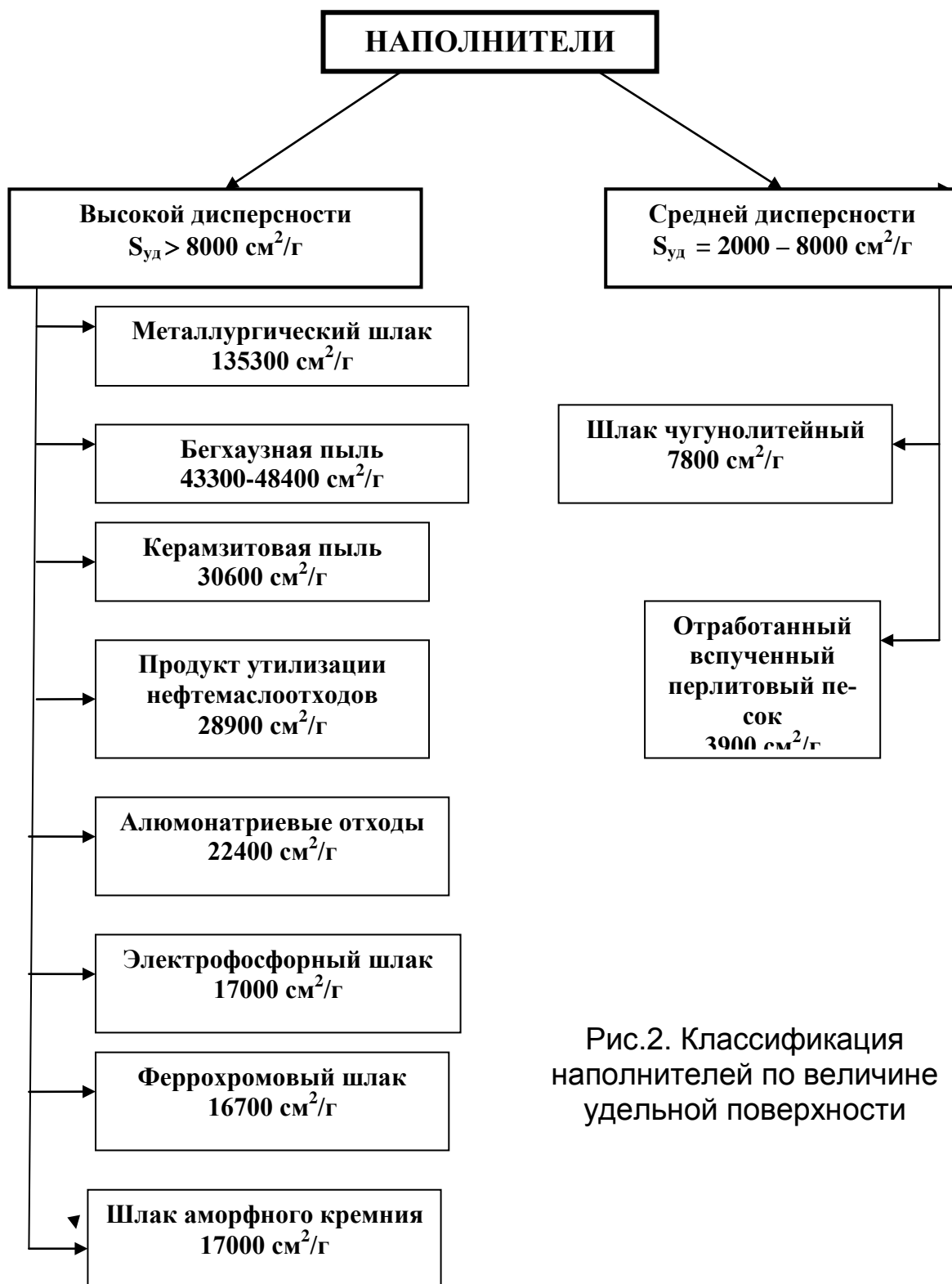


Рис.2. Классификация наполнителей по величине удельной поверхности

- ВПП должен снизить теплоусвоение линолеумов, так как наполнитель состоит, в основном, из высокопористых частиц с низким коэффициентом теплопроводности;

- БП, ПЧЛ, АК и ЖОШ должны увеличить электрическое сопротивление и снизить электростатические свойства ПВХ-материалов в силу наличия в их составе электромагнитных частиц;

- БП, ЖОШ, АК и КП будут играть роль наполнителей-пигментов в композициях.

Представленные результаты являются исходными данными для анализа эффективности рассмотренных отходов в составе жестких и пластифицированных ПВХ-композиций.

Наполнение жестких ПВХ-композиций промышленными отходами

ПСМ на основе жесткого ПВХ занимают достаточно широкую нишу в сфере строительных материалов. Производство профильно-погонажных изделий, труб, фасонных частей к ним и санитарно – технического оборудования, газоходов и вентиляционного оборудования из винипласта, элементы зданий и сооружений составляют более 50% всех строительных материалов на основе ПВХ. Производство этих материалов из ПВХ с начала 60-х годов прошлого столетия непрерывно развиваются и совершенствуется.

Результаты исследований влияния отходов на эксплуатационно-технологические свойства представлены в табл. 4.

Таблица 4

Свойства жестких ПВХ-композиций, модифицированных неорганическими отходами (10 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ+2 масс.ч. стеарата свинца)

Вид наполнителя	Предел прочности при растяжении, МПа	Термостабильность, мин	Показатель текучести расплава, г/10 мин.	Водопоглощение, %	Летучесть, %
Без наполнителя	36	57	0,9	0,13	0,40
Мел	34	74	3,4	0,15	0,43
БП	38	90	3,8	0,18	0,43
ПЧЛ	33	70	2,8	0,20	0,37
АНО	36	94	3,3	0,24	0,20
ФХШ	39	77	3,7	0,10	0,28
ВПП	32	85	3,6	0,22	0,18
ЖОШ	42	74	4,2	0,16	-
ЭФШ	34	66	3,1	0,14	0,35
ПУН	34	94	5,5	0,11	-
АК	33	78	3,8	0,19	-
КП	30	78	3,2	0,19	-

Анализ данных позволяет сделать следующие выводы:

- определенное упрочняющее действие на ПВХ оказывают БП и ФХШ, в большей степени ЖОШ, а КП, ЭФШ и ВПП ведут к снижению прочности;

- наибольшая термостабильность ПВХ наблюдается в присутствии БП, АНО, ПУН и ВПП;

- наибольшее увеличение текучести расплавов наблюдается для композиций содержащих БП, ВПП, ЖОШ и ФХШ, ПУН, а для шлака ПЧЛ и КП оно наименьшее в ряду наполнителей этой природы;

- водопоглощение заметно увеличивается только в присутствии АНО, а введение ПУН способствует снижению водопоглощения;

- летучесть пластификатора из образцов незначительна и особенно резко уменьшается при введении ВПП и АНО.

Все полученные экспериментальные характеристики являются суммой свойств граничного слоя и объема, так как характер изменения структуры полимеров в граничных слоях непосредственно влияет на направление изменения тех или иных характеристик.

В табл. 5 приведены значения толщин граничных слоев, определенных для изученных композиций методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Все наполнители, кроме ФХШ, ПЧЛ и БП, образуют уплотненные граничные слои различной толщины.

Таблица 5

Толщина граничных слоев в системе ПВХ – наполнитель

Наполнитель	Толщина граничного слоя, мкм
БП	0,15
	1,46
ПЧЛ	0,98
АНО	0,35
ФХШ	1,24
ВПП	0,44
ЖОШ	0,08
ЭФШ	0,60
ПУН	0,26
АК	0,41
КП	0,36
Молотый кварцевый песок	0,05
Мел	0,16

Сравнение данных табл. 4 и 5 говорит о том, что изменение основных характеристик коррелирует с толщиной граничных слоев. Например, в случае введения в ПВХ БП и ФХШ, имеющих высокую дисперсность и наибольшую толщину разрыхленных граничных слоев, наблюдается наибольшее повышение прочности ПВХ, что может быть связано с облегчением релаксации напряжений в граничных слоях, возникающих при деформации образцов. В присутствии АНО при меньшей толщине граничных слоев, прочность также достаточно высокая, что обусловлено наличием высоких значений межмолекулярных связей, но лабильных, способствующих релаксации напряжений. Особенно высока прочность при введении ЖОШ, который образует плотные

граничные слои небольшой толщины (практически соответствующие размеру адсорбционных слоев).

Установлено, что введение наполнителей приводит к изменению характера деформирования образцов при нагружении. В наполненных образцах возникает вынужденная высокоэластичность, причем, в присутствии высокодисперсного наполнителя (например, «бегхаузной пыли») величина условного модуля упругости возрастает.

По-разному влияют наполнители и на перерабатываемость расплавов жестких ПВХ-композиций. Вязкость расплавов с рассмотренными наполнителями (кроме ПЧЛ) ниже, чем у мелонаполненных композиций.

Наибольшее повышение показателя текучести в случае ПУН связано с наличием органической компоненты, адсорбированной на поверхности и играющей роль пластификатора.

Из рассмотренных наполнителей отходы ЖОШ и ПУН ввиду особой специфики строения являются наиболее интересными в составе жестких ПВХ-композиций: ЖОШ – в силу чрезвычайно высокой дисперсности (в составе ЖОШ более 50% частицы имеют размер менее 0,1 мкм), а ПУН – ввиду наличия на поверхности минеральных частиц органического компонента в виде остатков нефтемасел. Из данных табл. 4. следует, что образцы с ЖОШ обладают наибольшей механической прочностью, а с ПУН – наибольшей термостабильностью и наименьшей вязкостью расплавов.

Были приготовлены составы для жестких образцов с содержанием ЖОШ от 0,1 до 5 масс.ч., т.к. известно, что введение всего 1-5 объемных % наночастиц дает положительные, причем резкие, изменения, вязкоупругих, реологических, механических и других свойств полимеров. Действительно, обнаружено увеличение прочности в 1,5 раза и относительного удлинения в 2 раза при малых концентрациях ЖОШ (до 0,3 масс.ч.).

Термостабильность образцов ПВХ (в присутствии 3 масс.ч. стеарата кальция), наполненных ПУН и ПУН после экстрагирования и удаления легких фракций (рис.3а), превосходит значения термостабильности композиций, содержащих чистый экстракт.

Проведенные исследования термогравиметрическим методом и ИК-спектроскопическим методом показали, что экстракт состоит в большей степени из легких фракций, а стабилизирующее, в частности, антиокислительное действие ПУН обусловлено наличием тяжелых фракций, в частности, асфальтенов.

На рис. 3б даны зависимости ПТР композиций от степени наполнения. Экстракт, не имея в своем составе активных асфальтеновых фракций, менее эффективен как стабилизатор, но видно, что он оказывает значительное пластифицирующее действие за счет преобладания масел и смол, что подтверждается увеличением ПТР в его присутствии. При переработке композиции переходя из граничных слоев в объем полимера, масла и смолы, оказывая, таким образом, пластифицирующее действие, почти в 2 раза увеличивает текучесть.

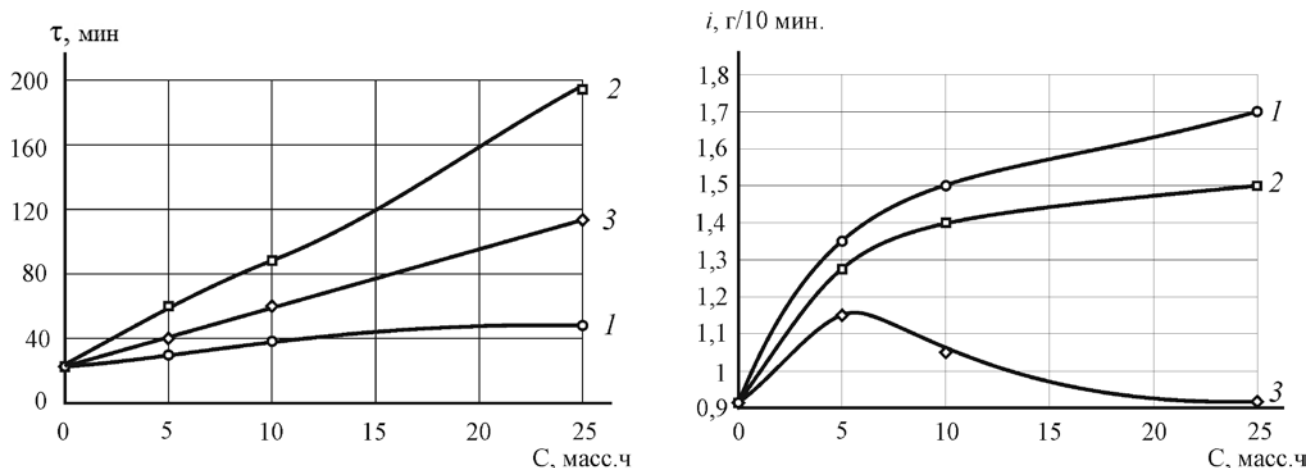


Рис.3. Изменение термостабильности и ПТР жестких ПВХ-композиций, содержащих экстракт (1), исходный ПУН (2) и ПУН после экстрагирования (3)

Жесткие материалы, используемые для получения изделий наружного назначения, должны удовлетворять требованиям долговечности при воздействии атмосферных факторов. Цикл испытаний в камере искусственной погоды включал воздействие агрессивных сред, УФ облучение, воздействие знакопеременных температур. В процессе старения (продолжительность испытаний составляла 24 цикла, что соответствует 20 условным годам эксплуатации) оценивались изменения цвета и прочностных свойств ПВХ.

Определены наполнители, которые могут быть эффективно использованы в изделиях для наружного применения и в химически стойких изделиях. Этим требованиям соответствуют композиции, содержащие БП, АНО, ФХШ, ПУН, ЖОШ и АК.

Наполнение пластифицированных ПВХ-композиций отходами неорганической природы

Если изменение физико-механических и технологических свойств строительных материалов на основе жесткого ПВХ обусловлено, главным образом, взаимодействием между полимером и наполнителем, то взаимодействие в системе «ПВХ–наполнитель - пластификатор» более сложное.

ПВХ взаимодействует с наполнителем сильнее в присутствии пластификатора, чем в его отсутствии, что вызвано взаимодействием пластификатора с наполнителем, то есть, хорошим смачиванием наполнителя пластификатором. Химическая природа и структура поверхности частиц используемых отходов позволяет предположить их специфическое взаимодействие с пластификатором и полимером, что отражается на величинах энергии смачивания наполнителей диоктилфталатом (табл. 6).

При оценке эффективности отходы разделены на две группы:

- шлаки различных производств: ПЧЛ, ФХШ, ЭФШ, ЖОШ и АК.
- во вторую входят: АНО, ВПП, ПУН, БП и КП.

Энергия смачивания наполнителей диоктилфталатом

Наполнитель	Энергия смачивания (при 20 ⁰ С), Дж/г
БП	-0,0844
ПЧЛ	-0,0397
АНО	-0,4318
ФХШ	-0,2577
ВПП	+0,0303
ЖОШ	-0,0905
ЭФШ	-0,0345
ПУН	-0,0480
АК	-0,0354
КП	+0,0105
Молотый кварцевый песок	-0,0101
Мел	-0,4002

Результаты исследования приведены на рис. 4 и 5.

Все наполнители хорошо совмещаются с ПВХ при переработке на вальцах. Показатель текучести расплава ПВХ – композиций практически со всеми наполнителями до 20-30 масс. ч выше или на уровне ненаполненной композиции. Показатель текучести расплавов композиции, наполненной ЖОШ, по сравнению с ненаполненной композицией, возрастает более чем 1,5 раза. Введение ЖОШ, обладающей наиболее высокой дисперсностью, при невысокой адсорбционной активности, позволяет пластификатору проявлять себя более эффективно по отношению к полимеру, чем при введении других тонкодисперсных отходов этой группы.

Одной из наиболее важных характеристик поливинилхлоридных композиции, существенно влияющих на поведение ПВХ материалов при переработке и эксплуатации, является устойчивость к действию высоких температур. Термостабильность композиций при увеличении содержания наполнителей возрастает, что является характерным для многих тонкодисперсных наполнителей, и объясняется, главным образом, их способностью адсорбировать выделяющийся при термической деструкции ПВХ хлористый водород. Шлаки ПЧЛ, ЭФШ и ФХШ относятся к основным шлакам, что и является причиной увеличения термостабильности ПВХ в их присутствии, так как возрастает их роль как химических акцепторов хлористого водорода.

Установлено, что высокое стабилизирующее действие в пластифицированных композициях проявляют ПУН, АНО и БП. В основном, это обусловлено химической стабилизацией.

Рассматриваемые наполнители по влиянию на механическую прочность имеют преимущество перед мелом. Лучшие показатели наблюдаются при наполнении ЖОШ, при введении которого до 20 масс.ч. происходит возраста-

ние прочности. Из второй групп наполнителей наибольшей прочностью обладают образцы ПВХ, содержащие АНО и БП.

Обобщая полученные данные, можно заключить, что по комплексному положительному изменению механических свойств, перерабатываемости, термостабильности наилучшими показателями отличаются композиции наполненные БП, ПУН и АНО. АНО и ПУН отличаются высоким стабилизирующим эффектом, что позволяет рассматривать их как наполнители-стабилизаторы. Стабилизирующая эффективность ПУН в пластифицированных композициях, проявляется больше, чем в жестких, так как органическая компонента может стабилизировать не только полимер, но и пластификатор. Уже при концентрации до 20 масс.ч. ПУН на 100 масс.ч. ПВХ наблюдается увеличение термостабильности до 170 мин. Существенное влияние на характер взаимодействия между полимером и пластификатором оказывает природа органической части порошкообразного наполнителя ПУН. Оценить это взаимодействие возможно, варьируя порядок смешения компонентов полимерной смеси перед вальцеванием.

Были рассмотрены четыре варианта приготовления ПВХ-смесей (табл.7):

1 – Одновременное смешение всех компонентов с последующей термообработкой при 80⁰С в течение 20 мин.

2 – Введение ПУН в базовую смесь «полимер-пластификатор-стабилизатор» после ее термообработки при 80⁰С в течение 20 мин.

3 – Предварительное смешение ПУН с пластификатором, а затем с остальными компонентами (полимером и стабилизатором) с термообработкой при 80⁰С в течение 20 мин.

4 – Проведение двухстадийной термообработки (предварительно смешение ПУН с пластификатором, а затем всей композиции).

Таблица 7

Свойства ПВХ-композиций, полученных разными способами

Показатели	Варианты приготовления ПВХ-смесей			
	1	2	3	4
Термостабильность, мин	69	71	64	96
ПТР, г/10 мин	1,30	1,25	1,30	1,38
Прочность при растяжении, МПа	10	9	9	10
Водопоглощение, %	0,22	0,29	0,21	0,20
Летучесть, %	0,43	0,30	0,31	0,30

Из данных табл.7 следует, что наибольшая термостабильность и перерабатываемость, а также низкое водопоглощение выявлено для 4 режима совмещения компонентов. Очевидно, при нагревании ДОФ с ПУН происходит частичное экстрагирование нефтемасляных фракций из минеральных частиц в пластификатор. Введение ПУН в композицию через пластификатор (с разогретой массой) является наиболее эффективным способом с точки зрения повышения термостабильности композиции.

Отходы вспученного перлита отличаются от остальных образцов наполнителей, как по природе, так и по свойствам. Он является высокопористым наполнителем, а пористость поверхности наполнителей критична, именно, в присутствии пластификаторов. Являясь высокопористым материалом ВПП поглощает большое количество пластификатора. В случае применения легких наполнителей всегда существует проблема смешения их с ПВХ. Предлагаемая нами методика позволяет вводить большое количество наполнителя (почти до 100 масс.ч на 100 масс.ч. полимера): при предварительном смешении пластификатора с пористым наполнителем получается практически сыпучая смесь, которая хорошо совмещается с другими компонентами смеси. При последующей температурной пластикации на вальцевом оборудовании происходит десорбция пластификатора, ведущая к снижению вязкости расплавов, и, вследствие этого, улучшению перерабатываемости.

Предложенный способ введения высокопористого легкого наполнителя – отработанного вспученного перлитового песка – позволил добиться степени наполнения до 75 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ при сохранении высоких эксплуатационных показателей образцов.

В принципиальную технологическую схему подготовки композиций для производства линолеума, листов, пленочных материалов и т.д. внесены изменения: наполнитель вводится не в двухстадийный смеситель, как в традиционной технологии, а в смеситель подготовки суспензии стабилизатора в пластификаторе. Это позволяет вводить и дозировать необходимое количество пористого наполнителя (в случае ВПП) или приготовить суспензию органоминерального наполнителя в пластификаторе для предварительной экстракции легких фракций из наполнителя (в случае ПУН).

Введение рассматриваемых наполнителей приводит также и к улучшению целого ряда специальных свойств:

- гидрат окиси алюминия, из которого почти на 90 % состоит АНО, относится к наиболее перспективным антипиренам-наполнителям пластифицированного ПВХ. Механизм защитного действия основан на его эндотермическом разложении. Но для чистого $Al(OH)_3$ характерна сильная агрегация частиц размером менее 5 мкм, что ограничивает его применение. При использовании АНО, в отличие от $Al(OH)_3$, агрегации не наблюдается вплоть до 25 масс.ч.

- было установлено, что мелкие частицы БП характеризуются большой магнитной восприимчивостью. Удельное поверхностное электрическое сопротивление наполненных ею ПВХ падает почти на 10%. Это целесообразно при производстве линолеумов.

- низкие показатели теплопроводности вспученного перлитового песка эффективны с точки зрения теплозащитных свойств ПВХ-линолеумов (по снижению показателя теплоусвоения).

- тонкодисперсные отходы БП, ЖОШ и ФХШ являются пигментами-наполнителями ПВХ, придавая широкую цветовую гамму ПВХ-образцам: от светлосиреневого до насыщенных желтокоричневых тонов.

Использование нефракционированного ВПП дало положительные результаты в составе тепло-и звукоизоляционных линолеумов. Состав и свойства композиции представлены в табл. 8 и 9.

Приведенные в табл. 9 данные показывают, что введение в состав композиции пористого минерального наполнителя в пределах 55-75 масс.ч. повышает твердость, снижает остаточную деформацию, истираемость и плотность.

Таблица 8

Составы ПВХ-композиций (масс.ч.)

Компоненты композиции	Композиции (решение о выдаче патента по заявке № 2006115316/04(016646) от 24.04.2006)		
	№1	№2	№3
ПВХ	100	100	100
ДОФ	45	45	45
CaSt ₂	2	2	2
ВП	55	60	75

Таблица 9

Свойства ПВХ-композиции

Показатели	Композиция		
	№1	№2	№3
Твердость, кг/мм ²	0,37	0,42	0,45
Истираемость, мкм	32	37	42
Плотность, кг/м ³	1470	1465	1435
Абсолютная остаточная деформация, мм	0,21	0,22	0,30

Таким образом, использование предложенной композиции позволяет получать линолеум с улучшенными эксплуатационными свойствами, при этом утилизируется отработанный утеплитель и удешевляется продукция.

По всему комплексу технических, технологических, технико-экономических показателей наиболее перспективным является использование в качестве наполнителя бегхаузной пыли. На Нефтекамском заводе «Искож» была выпущена опытно-промышленная партия линолеума (1000 кв.м) с замесом сепарированного мела на бегхаузную пыль.

Заключение по оценке эффективности дисперсных отходов неорганической природы как наполнителей ПВХ

Для минеральных наполнителей, впервые, независимо от их происхождения (природные или отходы промышленности), установлены количествен-

ные связи между свойствами ПВХ-композиций и физико-химическими свойствами наполнителей и выявлено их определяющее влияние, подтвержденное комплексными физико-механическими и другими исследованиями. На следующих рис. 6 и 10 представлены основные полученные зависимости для жестких и мягких ПВХ-композиций. Результаты наполнения ПВХ природными нерудными ископаемыми, полученные Низамовым Р.К. (на кривых незакрашенные точки), дополнены новой информацией (на кривых сплошные точки). Полученные данные укладываются в общий ход кривых, что подтверждает обоснованность установленных определяющих «параметров», влияющих на свойства композиций:

а). толщина и структура граничных слоев полимера на поверхности наполнителей;

б). кислотно-основные свойства поверхности (по величине рН водной вытяжки), что позволило оценить их эффективность минеральных наполнителей как акцепторов хлористого водорода при термодеструкции ПВХ;

в). энергия смачивания наполнителей пластификатором ПВХ диоктилфталатом, зависимости от которой показателя текучести расплавов композиций «ПВХ-пластификатор-наполнитель» и механической прочности при нормальной температуре носят экстремальный характер.

На рис.6 из кривой ПТР выпадает ПУН, в присутствии которого ПТР значительно выше. Это объясняется влиянием органической компоненты, когда нефтемасла играют роль пластификатора и снижают вязкость. Этот фактор оказывается очень существенным.

На рис.7 зависимости прочности от толщины граничных слоев тоже есть исключения: для образцов, содержащих ЖОШ: прочность значительно выше ожидаемых, а КП, наоборот, точка лежит ниже обобщенной кривой. В случае ЖОШ это объясняется высокой дисперсностью (на уровне наночастиц). Течение расплава (при концентрациях наполнителя значительно ниже критических) практически не контролируется свойствами граничного слоя. Низкая прочность в присутствии КП, очевидно, обусловлены теми же причинами, что и для молотого кварцевого песка, когда толщина граничных слоев неоднородна по поверхности частиц.

Величина термостабильности композиций оказалась связанной с кислотно-основными свойствами минеральных наполнителей, выраженных значением рН водной вытяжки (рис.10). Чем больше величина рН, то есть степень щелочности среды, тем выше величина термостабильности ПВХ-композиции. Исключение составляет ПУН, введение которого оказывает значительное большее стабилизирующее действие. Это подтверждает эффект внутреннего синергизма, когда на повышение термостабильности оказывают влияние как минеральная, так и органическая часть наполнителя, хотя механизм влияния различен. В случае ПУН влияние органической части значительно превосходит влияние минеральной.

Имеющийся достаточно большой набор данных позволил математически описать полученные зависимости и получить регрессионные уравнения (ур.1-5).

Для жестких ПВХ-композиций:

$$\text{ПТР} = 4,522 - 3,624 \delta + 2,505 \delta^2 \quad (\text{ур.1})$$

где δ – толщина граничного слоя, мкм

(коэффициент Фишера 4,772; коэффициент корреляции 0,9149);

$$\sigma_p = 30,340 + 8,507 \delta - 1,486 \delta^2 \quad (\text{ур.2})$$

(коэффициент Фишера 1,631; коэффициент корреляции 0,7059);

Для пластифицированных ПВХ-композиций:

$$\text{ПТР} = 1,750 - 1,124 (\Delta H) - 5,215 (\Delta H)^2 \dots (\text{ур.3})$$

где ΔH – энергия смачивания, Дж/гр

(коэффициент Фишера 2,213; коэффициент корреляции 0,7605);

$$\sigma_p = 14,340 + 5,467 (\Delta H) + 31,590 (\Delta H)^2 \quad (\text{ур.4})$$

(коэффициент Фишера 1,593; коэффициент корреляции 0,6516);

$$\tau = 295,321 - 80,380 (\text{pH}) + 5,745 (\text{pH})^2 \quad (\text{ур.5})$$

(коэффициент Фишера 9,665; коэффициент корреляции 0,9567).

Из рассмотренных неорганических отходов половина относится к шлакам, важной характеристикой которых является модуль основности. Нами сделана попытка установить зависимость величины термостабильности ПВХ-композиций от этого показателя. Данные представлены на рис. 11. В пластифицированных композициях (содержание шлаков – 50 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ в присутствии 3 масс.ч. стеарата кальция) с увеличением модуля основности термостабильность возрастает, что можно считать закономерным, исходя из наших представлений о стабилизирующем действии неорганических наполнителей, как акцепторов хлористого водорода.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Для разработки эффективных ПВХ-материалов строительного назначения осуществлен целенаправленный выбор наполнителей из числа неорганических техногенных отходов, оказывающих полифункциональное модифицирующее действие на полимер. Все использованные отходы имеют заключение о возможности их использования при производстве строительных материалов. Анализ химического, минерального, вещественного состава, дисперсности наполнителей, их морфологической структуры позволил в каждом конкретном случае выдвинуть рабочие гипотезы о механизме положительного влияния различных типов предполагаемых модификаторов-наполнителей на комплекс технологических и эксплуатационных свойств ПВХ-материалов.

2. Все рассмотренные наполнители могут быть использованы в составе рецептур жестких и мягких ПВХ-композиций взамен традиционных наполнителей (мела, молотого кварцевого песка). По эффективности комплексного положительного влияния на свойства ПВХ-композиций (повышение термостабильности, снижение вязкости расплавов, повышение прочности на растяжение, снижение водопоглощения) отходы можно расположить в следующий ряд:

- среди отходов металлургических производств: бегхаузная пыль – железозоокисный шлак – феррохромовый шлак – электрофосфорный шлак – чугунолитейный шлак;

- среди других отходов: продукт утилизации нефтемасел – алюмонатриевые отходы (шламы) – отработанный вспученный перлитовый песок - золаунос аморфного кремния - керамзитовая пыль.

3. Установлена более высокая эффективность ряда неорганических отходов в пластифицированных композициях на основе ПВХ по сравнению с жесткими. Показано, что наиболее высокими стабилизирующими свойствами обладают в пластифицированных композициях ПУН, АНО и БП. Их стабилизирующее действие, в основном, обусловлено химической стабилизацией полимера и пластификатора. Выявлено 10-кратное повышение термостабильности при использовании ПУН как в жестких, так и мягких композициях. Экспериментами, моделирующими структуру ПУН и способ совмещения компонентов рецептуры показано, что за высокий стабилизирующий эффект ответственны тяжелые фракции нефтемасляной компоненты ПУН. Введение ПУН в композицию через пластификатор (с разогревом массы) является наиболее эффективным способом с точки зрения повышения термостабильности композиции.

4. Перерабатываемость композиций (особенно в области оптимальных содержаний наполнителя от 5 до 30 масс.ч.) в присутствии большинства наполнителей облегчается. Использование ПУН в жестких композициях снижает вязкость расплава, увеличивая ПТР почти в 2 раза по сравнению с традиционными наполнителями, что обусловлено выполнением нефтемасляной компонентой роли структурного пластификатора.

5. Выявлено повышение прочности на растяжение мягких образцов ПВХ при введении дисперсных отходов с наноразмерными частицами: БП и ЖОШ. Применение ЖОШ, доля наноразмерных частиц в котором составляет более 50%, в количестве 0,1-0,3 масс.ч. на 100 масс.ч. непластифицированного ПВХ привело к одновременному возрастанию механической прочности и относительного удлинения образцов.

6. Эффективность модификации ПВХ наполнителями разного типа представлена в виде обобщенной зависимости от энергии их межфазного взаимодействия, оцениваемый по энергии смачивания, и от толщины граничных слоев. Проведенные исследования подтверждают наличие определяющих факторов, влияющих на эффективность наполнения ПВХ-композиций. Наличие достаточно большого числа данных позволило провести математическое описание закономерностей с получением регрессионных уравнений.

7. Определены наполнители, которые могут быть эффективно использованы в изделиях для наружного применения и в химически стойких изделиях. Этим требованиям соответствуют композиции, содержащие БП, АНО, ФХШ, ПУН, ЖОШ и АК. Разработаны базовые рецептуры, соответствующие требованиям нормативных документов для производства пленочных материалов, линолеума, профильно-погонажных изделий внутреннего и наружного назначения с учетом оценки долговечности в условиях климатических воздействий.

8. Предложен способ введения высокопористого легкого наполнителя – отработанного вспученного перлитового песка путем получения сыпучей смеси ВПП с пластификатором, который позволил добиться высокой степени наполнения до 75 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ при сохранении эксплуатационных показателей для образцов теплоизоляционного линолеума.

9. Результаты исследований воплощены в технические решения:

- разработаны составы рецептур для линолеума и профильно-погонажных изделий для внутренней и наружной отделки. По всем показателям, в т.ч. по долговечности для профильно-погонажных изделий, рекомендуемые композиции соответствуют нормативным и промышленным аналогам;
- разработаны технические условия ТУ 5743-033-2069622-2007 “Бегхаузная пыль, как наполнители поливинилхлоридных композиций”;
- техническая новизна решений защищена положительным решением на композицию и способ производства ПВХ-линолеумов с использованием вспученного перлитового песка. Подана заявка на ПВХ-композицию, содержащую в качестве наполнителя-стабилизатора ПУН;
- выпущена опытно-промышленная партия линолеума на базе Нефтекамского завода «Искож» с заменой сепарированного мела на бегхаузную пыль.

Основное содержание работы опубликовано в следующих работах:

1. Низамов Р.К., Галеев Р.Р., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г., Наумкина Н.И., Лыгина Т.З. Обоснование эффективности наполнения ПВХ-композиций тонкодисперсными отходами металлургических производств //Строительные материалы, 2005.-№7.-С. 18-19.
2. Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Галеев Р.Р., Нагуманова Э.И., Хозин В.Г. Влияние химического, минерального и гранулометрического состава наполнителей на свойства пластифицированного ПВХ //Сборник тезисов Х11 Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» Йошкар-Ола-Уфа-Казань-Москва, 2005.- С.379.
3. Низамов Р.К., Галеев Р.Р., Нагуманова Э.И. Наполнение и модификация ПВХ строительных материалов отходами металлургических производств //Материалы НТК «Долговечность строительных материалов и конструкций», Саранск, 2005 .- С.88-91.
4. Галеев Р.Р., Нагуманова Э.И., Низамов Р.К., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Эффективные ПВХ-композиции для покрытия полов //Материалы X академических чтений РААСН «Достижения, проблемы и перспективные

направления развития теории и практики строительного материаловедения», Пенза-Казань, 2006, С. 142-143.

5. Низамов Р.К., Нагуманова Э.И., Галеев Р.Р., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Модификация ПВХ-композиций отходами металлургических производств // Известия вузов. Строительство. 2006, вып.3-4, С.47-50.
6. Галеев Р.Р., Якупов С.Н., Шафигуллин Р.И., Абдрахманова Л.А., Якупов Н.М. Влияние дисперсных наполнителей на механические характеристики поливинилхлоридных пленок // Сборник тезисов XI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» Казань-Москва-Йошкар-Ола-Уфа, 2007.- С.65.
7. Галеев Р.Р. Колесникова И.В., Низамов Р.К., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Применение тонкодисперсных шлаков для производства поливинилхлоридных материалов // Строительные материалы, 2007. - № 7, С.82-83.
8. Поливинилхлоридная композиция для линолеума /решение о выдаче патента от 05.02.2007 по заявке № 2006115316/04(016646), приоритет от 24.04.2006 //Низамов Р.К., Галеев Р.Р., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г., Нагуманова Э.И., Еганов В.Ф