



Казанский государственный архитектурно-строительный университет  
Кафедра ТСМИК

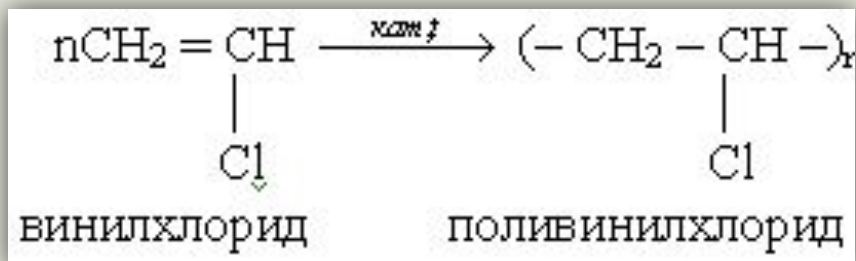
Тема магистерской диссертации:  
«Поверхностно-диффузионная  
модификация ПВХ изделий  
эпоксидными смолами»

Выполнила студент группы 6СМ-108 Закирова Гульшат

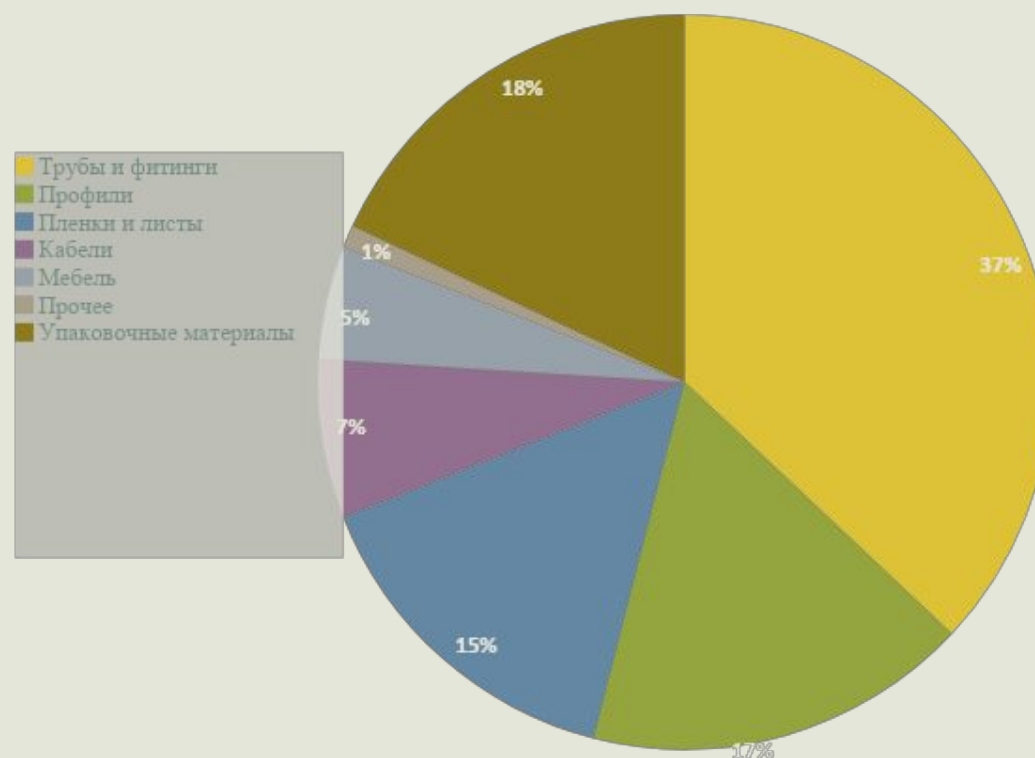


# Поверхностно диффузионная модификация ПВХ изделий эпоксидными смолами

- Полимерные материалы на основе поливинилхлорида (ПВХ) являются широко используемыми в различных отраслях народного хозяйства. Это обусловлено его более низкой стоимостью по сравнению с другими полимерами таких как: полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), полистирол (ПС), одновременно с высокими эксплуатационными свойствами и большой способностью к модификации.



Современная мировая структура потребления ПВХ





# Номенклатура поливинилхлоридных материалов и изделий строительного назначения

- Мягкие (пластифицированные)
  - Линолеум и плитки для полов
- Плёнка защитно-декоративная
- Пленка изоляционная для электропроводов и кабелей
- Пластика листовая для тентовых оболочек
- Обои, пенопен и другие стеновые отделочные материалы
- Пластика прокладочный
- Связующее для полимербетонов
- Пластизоли
  - Формопласт для изготовления отливочных форм
- Гибкие трубы для полива и других технических целей



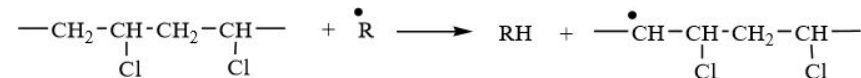


# Поверхностно диффузионная модификация ПВХ изделий эпоксидными смолами

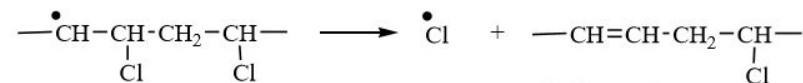
- При эксплуатации полимерные материалы и изделия подвергаются различным агрессивным воздействиям, которые инициируют протекание физико-химических процессов, проводящих к их старению, и, в конечном счете, выходу материала из строя.
- Как правило, эти воздействия распределяются неравномерно по объему материала, а сосредотачиваются в значительной степени на поверхности. Исходя из этого, поверхностные свойства играют немаловажную роль в долговечности материала, и именно с поверхности начинаются механические разрушения и старение!

**Термическая деструкция** ПВХ протекает при  $T = 190-200^{\circ}\text{C}$  с выделением  $\text{HCl}$  механизм достаточно сложен, основную роль в нём играют свободные радикалы образовавшиеся под действием температур или от примесей:

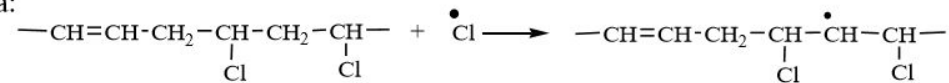
Атакуя метиленовую группу цепи радикал отрывает от неё  $[\text{H}]$ , при этом происходит передача неспаренного электрона на полимерную цепь.



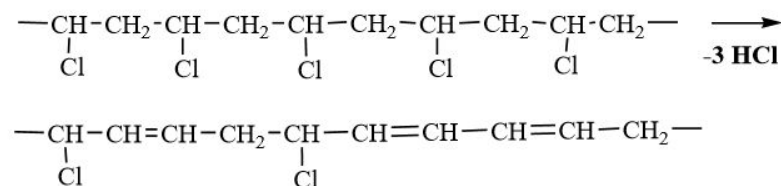
- Подвижный атом  $[\text{Cl}]$ , находящийся в  $\beta$ -положении по отношению к атому углерода, несущему неспаренный электрон, отщепляется стабилизируя структуру:



- $\text{Cl}$ -радикал атакует метиленовую группу, отрывая  $[\text{H}]$  с образование подвижного атома хлора:



- Цепная реакция идёт по приведённой ранее схеме и приводит к образованию полимерной цепи содержащей сопряжённые двойные связи



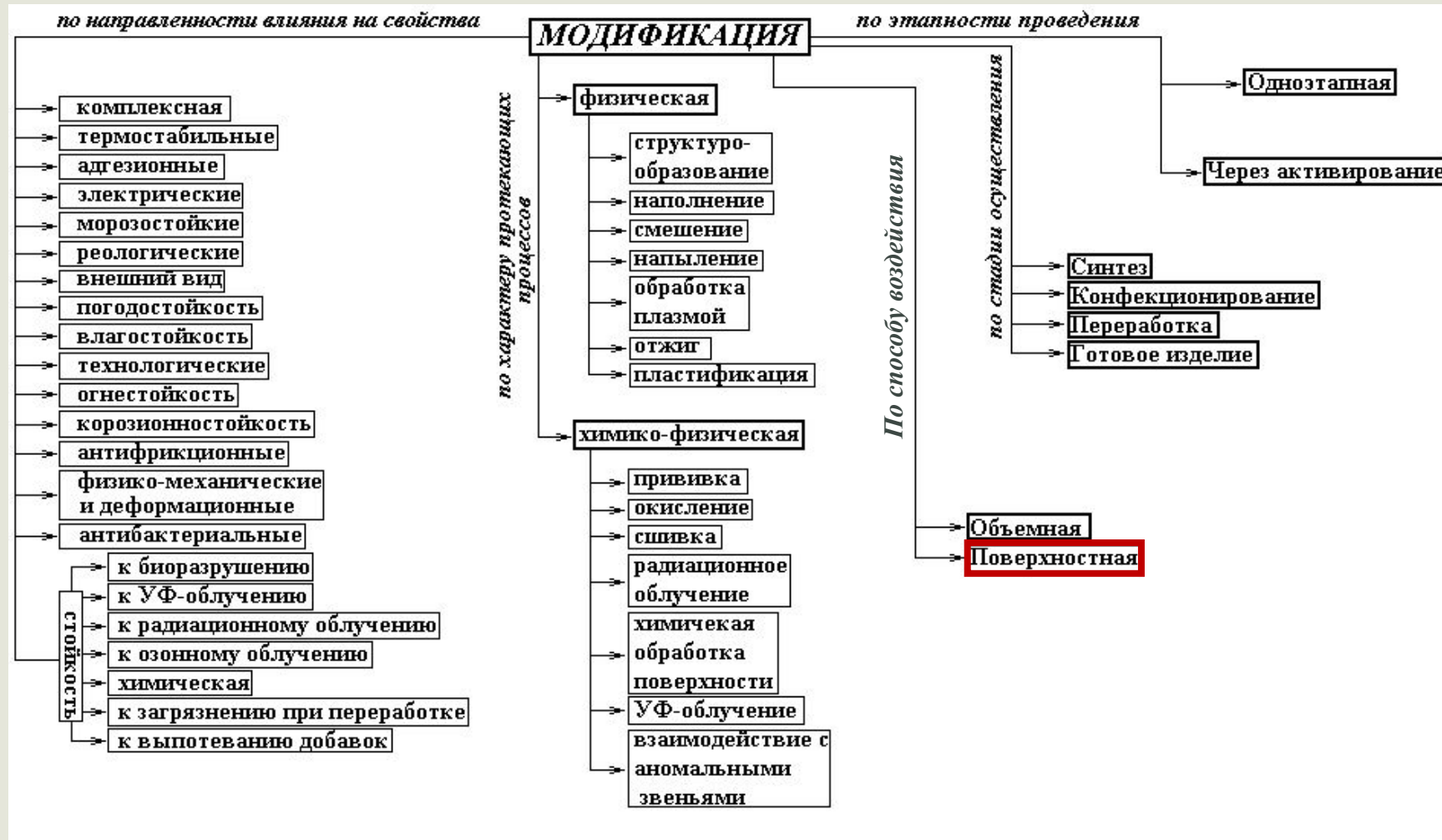


# Поверхностно диффузионная модификация ПВХ изделий эпоксидными смолами





# Классификация способов модификации полимеров





# Поверхностно диффузионная модификация ПВХ изделий эпоксидными смолами

- Существуют три направления по созданию градиентных структур:
  - 1. Нанесение поверхностных слоев на твердую подложку
  - 2. Формирование структуры слоя в изделии при его механической обработке или в результате воздействия высокоэнергетическими пучками электронов, ионов, а также лазерной обработкой
  - 3. Технология создания градиентных структур в объеме готовых изделий



# Поверхностно диффузионная модификация ПВХ изделий эпоксидными смолами

- С 90-х годов XX столетия в КазГАСу начали проводить исследования закономерностей и механизма **диффузионной поверхностной модификации** линейных и сетчатых полимеров реакционноспособными олигомерами (**фурановыми, изоционатными и олигоэфиракрилатами**) для получения новых композиционных материалов градиентного типа с улучшенными эксплуатационно-техническими показателями.
- В ходе был разработан принципиально новый метод модификации полимеров в изделиях, позволяющий решить задачу усиления их поверхности в широких пределах регулировать свойства, в частности поверхностную твердость, износостойкость, стойкость к гидроабразивному износу и диффузионному прониканию химически агрессивных сред.
- Метод намного эффективнее и экономичнее объемной модификации (расход реакционноспособного модификатора сокращается в 3–10 раз) [1]

*1. Из статьи «Перспективы поверхностного усиления полимерных строительных материалов методом диффузионной модификации» Л.А. АБДРАХМАНОВА, д-р техн. наук, В.Х. ФАХРУТДИНОВА, канд. хим. наук, Н.В. МАЙСУРАДЗЕ, канд. техн. наук, В.Г. ХОЗИН, д-р техн. Наук.*





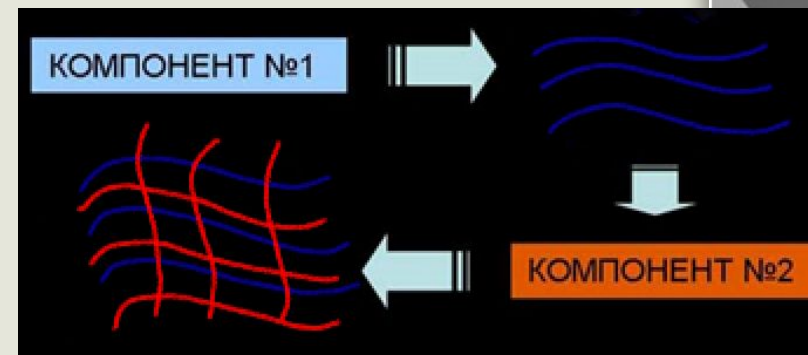
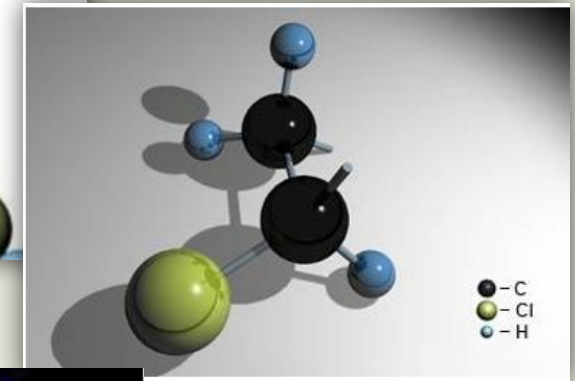
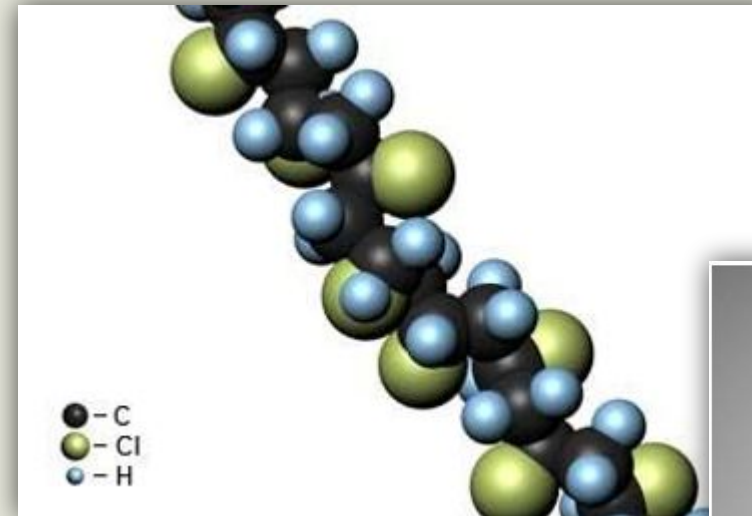
# Поверхностно диффузионная модификация ПВХ изделий эпоксидными смолами

Показатели	Исходный ПВХ	Объемная модификация фурановым олигомером	Поверхностная модификация фурановым олигомером	
			без катализатора	с катализатором 2% SnCl <sub>2</sub>
Содержание фуранового олигомера в ПВХ, мас. %	–	20	2	2
Температура стеклования, °С	81	87	108	118
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	49	60	68	65
Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>	18	4	38	58
Твердость по Бринеллю, МПа	140	180	215	240
Истираемость, %	22	14	8	6
Потери массы в дистиллированной воде	0,25	0,22	–	0,18
10% FeCl <sub>3</sub>	0,16	0,12		0,08
80% уксусной кислоте	0,25	0,19		0,16



# Поверхностно диффузионная модификация ПВХ изделий эпоксидными смолами

- Сам ПВХ имеет аморфную структуру, которая характеризуется рыхлой упаковкой макромолекул, т.е. наличием свободного объема.
- Диффузионный метод, позволяет заполнять низкомолекулярным веществом поры в структуре полимера. При использовании в качестве диффузанта реакционноспособных олигомеров можно создать после их отверждения в матрице базового полимера градиентные полувзаимопроникающие сетки (ПолуВПС).





## Поверхностно диффузионная модификация ПВХ изделий эпоксидными смолами

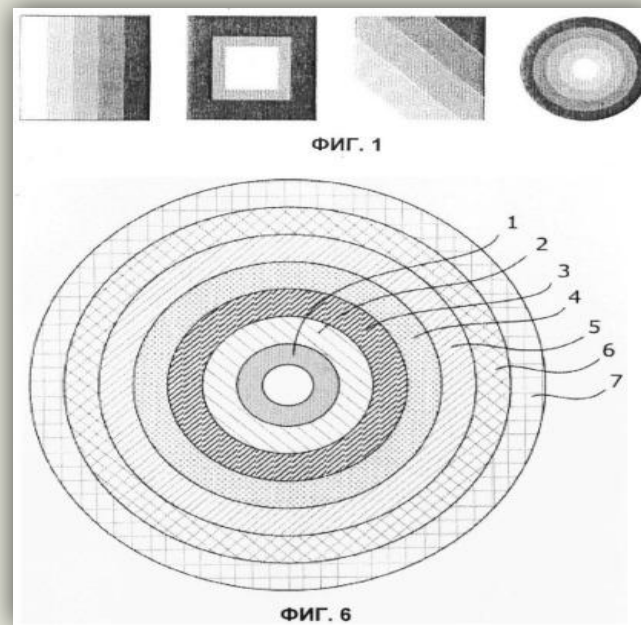
- Задача получения материалов градиентной структуры очень актуальна для полимеров. Усиление поверхностного слоя необходимо не столько для увеличения механической прочности, сколько для повышения термо- и теплостойкости, микротвердости, износостойкости, химстойкости, в частности, сопротивления диффузионному прониканию агрессивных сред!





# Поверхностно диффузионная модификация ПВХ изделий эпоксидными смолами

- Реализация этой задачи возможна путем **создания градиентных полувзаимопроникающих структур (ПолуВПС)**. Осуществляя регулируемое набухание полимерного изделия в реакционноспособном мономере или олигомере с последующим отверждением последних, можно получить градиентные композиционные материалы.
- В результате их отверждения в поверхностных слоях блока полимера образуются структуры типа градиентной.
- Их особенностью является то, что при этом образуется не только защитное покрытие, а модифицированный поверхностный слой с равномерно убывающим градиентом в глубину образца.





# Поверхностно диффузионная модификация ПВХ изделий эпоксидными смолами



- Одним из таких реакционноспособных олигомеров могут быть эпоксидные смолы:
- Во-первых, смолы и их отвердители имеют **низкую вязкость**, что позволит им легче диффундировать в полимер;
- Во-вторых, **легкость отверждения** смол практически при любой температуре от 5 до 150 град. по С в зависимости от типа отвердителя обуславливает образование структур с высокими механическими свойствами и хорошей химстойкостью.
- В качестве мономеров для получения эпоксидных полимеров был взят диглицидиловый эфир, 1,4-бутандиола+отвердитель.



# Поверхностно диффузионная модификация ПВХ изделий эпоксидными смолами



- Украшения, наливные полы из эпоксидной смолы.



## Экспериментальная часть

- На начальном этапе исследования ставится задача **показать возможность** закономерности диффузионной пропитки ПВХ образцов в диглицидиловом эфире 1,4-бутандиола при различных температурно-временных условиях, а именно:
  - При комнатной температуре  $t=25^{\circ}\text{C}$ ;
  - При температуре  $t=40^{\circ}\text{C}$ ,  $60^{\circ}\text{C}$ ,  $80^{\circ}\text{C}$ .
- О кинетике поглощения диффузантов в будущем будем судить по изменению массы блочных образцов в ходе пропитки.
- Задачей также ставится установить наиболее оптимальный температурно-временной режим диффузионной пропитки .



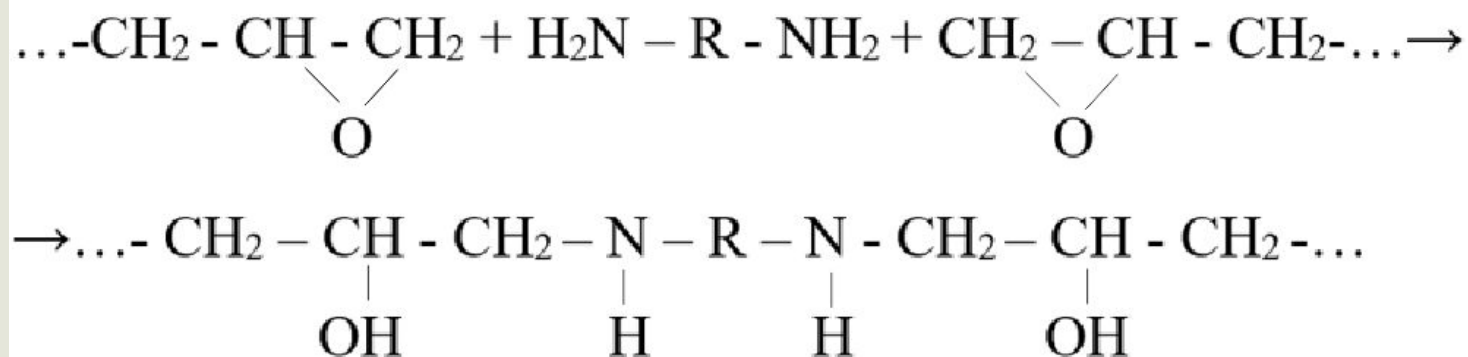
## Экспериментальная часть

- Диглицидиловый эфир,
  - 1,4-бутандиола
    - Диффузор
- Алифатическая эпоксидная смола
  - Промежуточный
- Отвержденный эпоксидный полимер
  - Готовое полимерный материал





## Поверхностно диффузионная модификация ПВХ изделий эпоксидными смолами

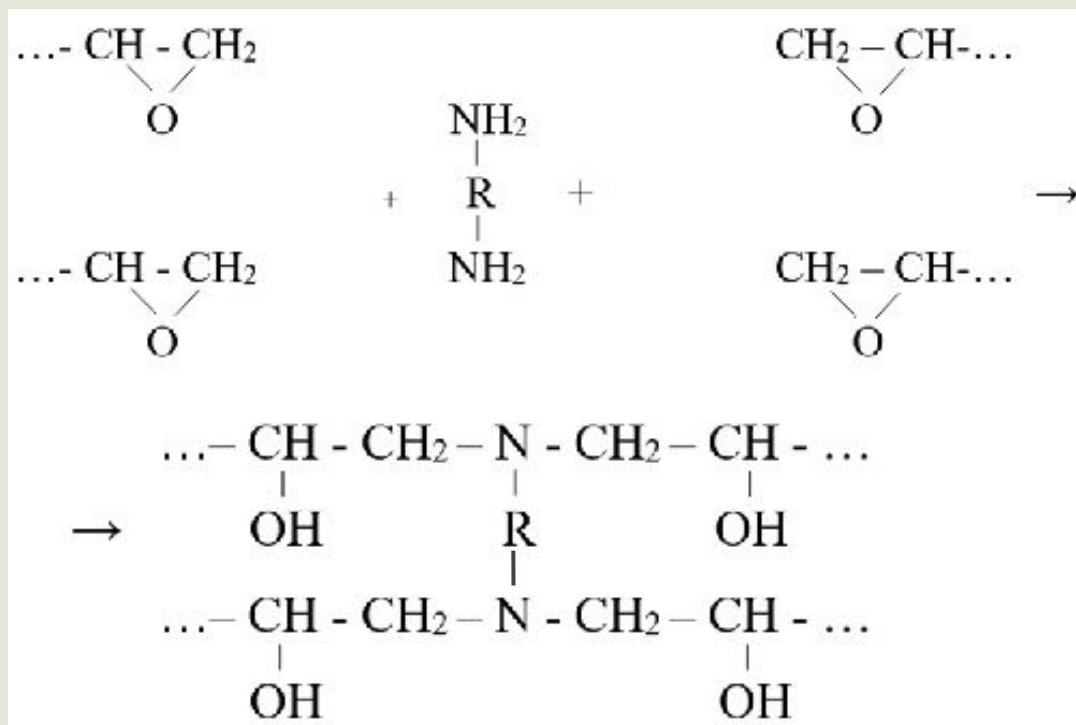


- Для улучшения термической стойкости полимера и повышения его твердости, реакцию присоединения амина стремятся провести до образования возможно более высокомолекулярных соединений. Для этого реакцию проводят при 80-100°C. Повышение температуры увеличивает реакционную способность макромолекул и вторичных водородных атомов амина. В результате образуется высокомолекулярный полимер сетчатого строения.



# Поверхностно диффузионная модификация ПВХ изделий эпоксидными смолами

- Перевод диглицидилового эфира в твердый трехмерный полимер:

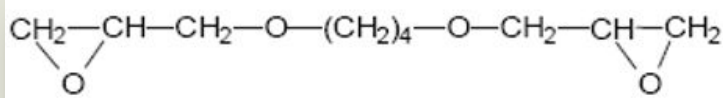


- Ароматические амины реагируют с эпоксидными полимерами с заметной скоростью только при повышенной температуре и образуют продукт с более высокой термической стойкостью и механической прочностью.



# Экспериментальная часть. Основные свойства

## Диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола



параметр	единица измерения	значение
эпоксидное число	мгКОН/г	387-432
вязкость, 25 °С, Р/К	мПа·с	17 ± 5
цветность	Гарднер	≤ 1

параметр	единица измерения	значение
эпоксиквивалентный вес	г/эquiv	130-145
эпоксидное значение	эquiv/100г	0,73 ± 0,04
плотность при 25 °С	г/см <sup>3</sup>	1,11 ± 0,01
температура вспышки	°С	170
летальная доза, необходимая для того, чтобы погибла половина членов испытываемой популяции крыс при 24 ч	мг/кг	3,000
давление паров при 20 °С	мбар	1,3
гидролизированный хлор	%	≤ 1

## Алифатическая эпоксидная смола

Таблица 1.36. Свойства отечественных алифатических эпоксидных смол

Марка смолы	Виский вид	Динамическая вязкость при 40 °С, сП, не более	Содержание, %					Молекулярный вес
			эпоксидных групп	летучих, не более	общего хлора	иона хлора	гидроксильных групп	
Э-181	Низковязкая жидкость от темно-желтого до красновато-коричневого цвета	80 (при 25 °С)	25-30	5,0	≤0,5	0,01	—	—
МЭП-2	То же	10-15	28,5-33,0	2,5	1,5	0,027	5-6	170-200
ДЭП-1	Низковязкая жидкость от светло-желтого до коричневого цвета	15-30	≥24	2,5	2,0	0,075	4-5	240-260
ДЭП-19	То же	≤80	17-22	2,5	2,5	0,1	7-9	—
ТЭП-1	»	10-15	19	2,5	2,5	0,1	3-4	300-320
ТЭП-17	»	100	15-20	2,5	2,5	0,1	7-9	—
ЭЭП-1	»	300-600	≥23	2,0	2,0	0,1	6-7	440-460

## Отвержденный эпоксидный полимер





## Экспериментальная часть

- При поверхностной модификации в качестве исходного ПВХ материала используются блочные образцы размерами  $20 \times 20 \times 3,5$  мм.

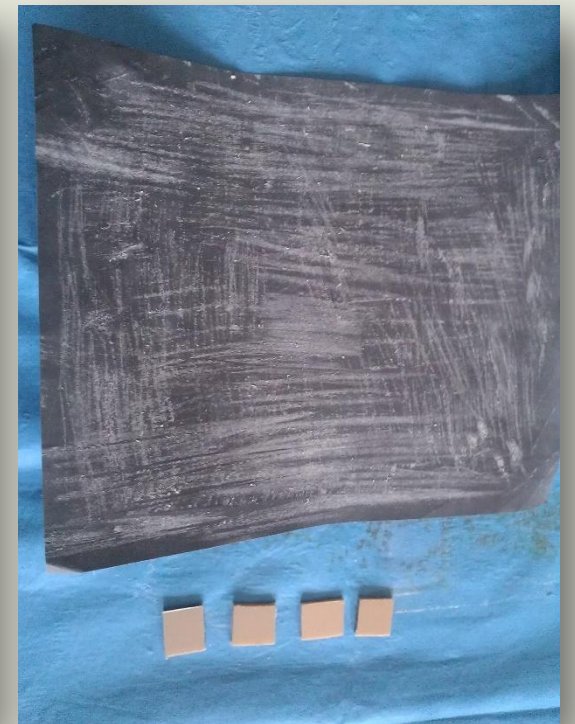
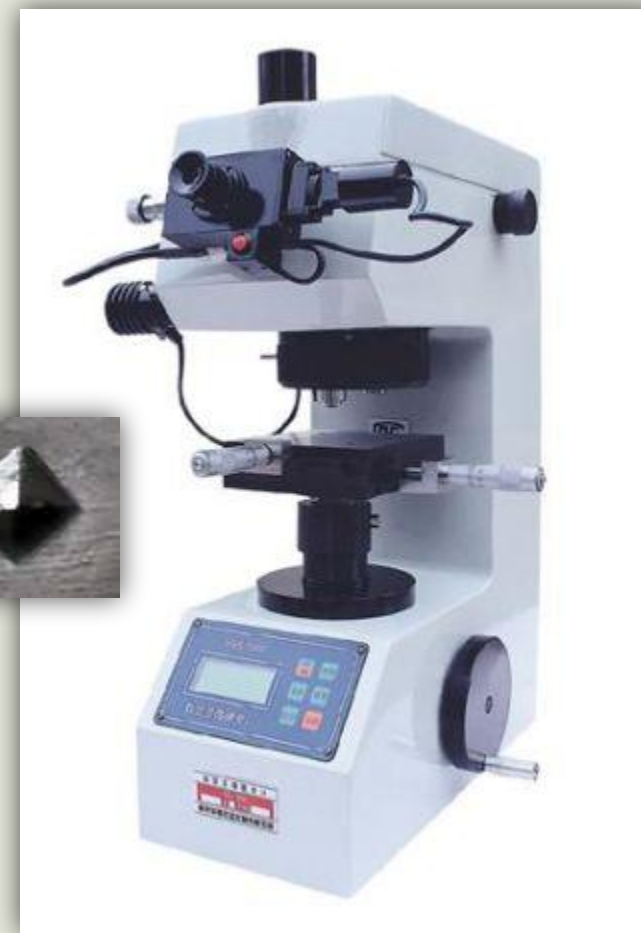
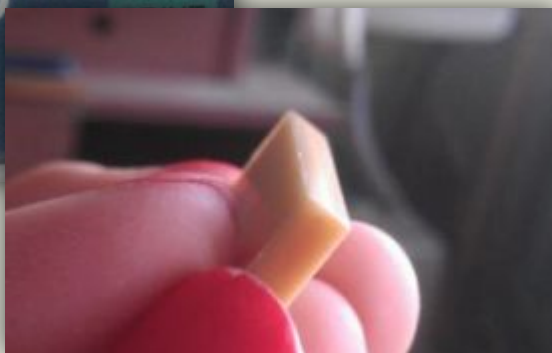
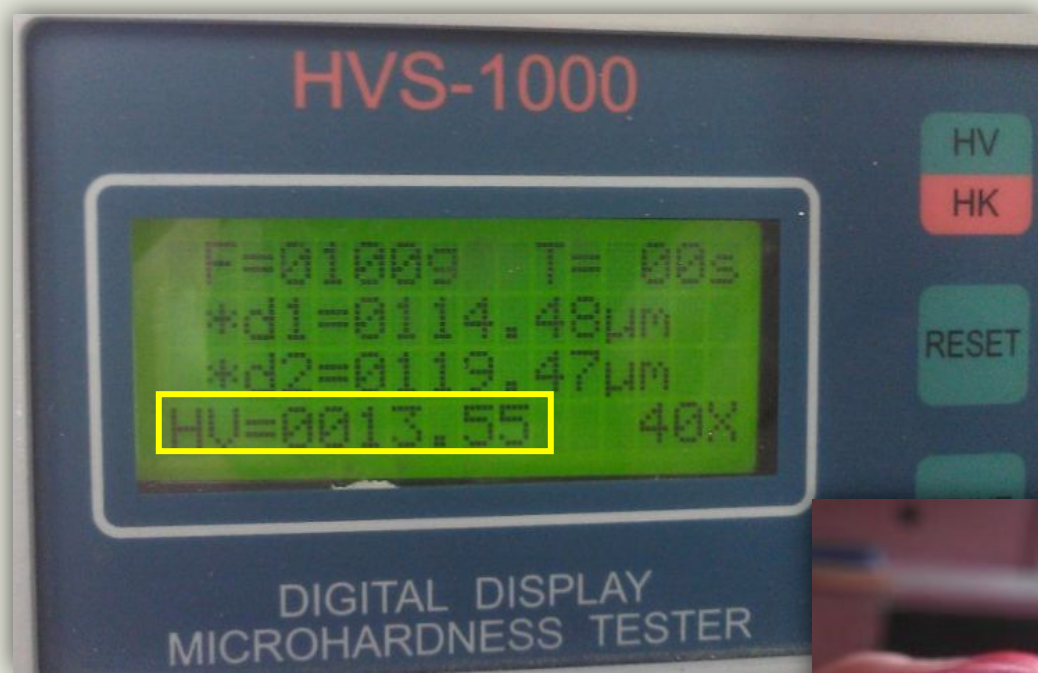


Рис. 1 – Образцы винипласта

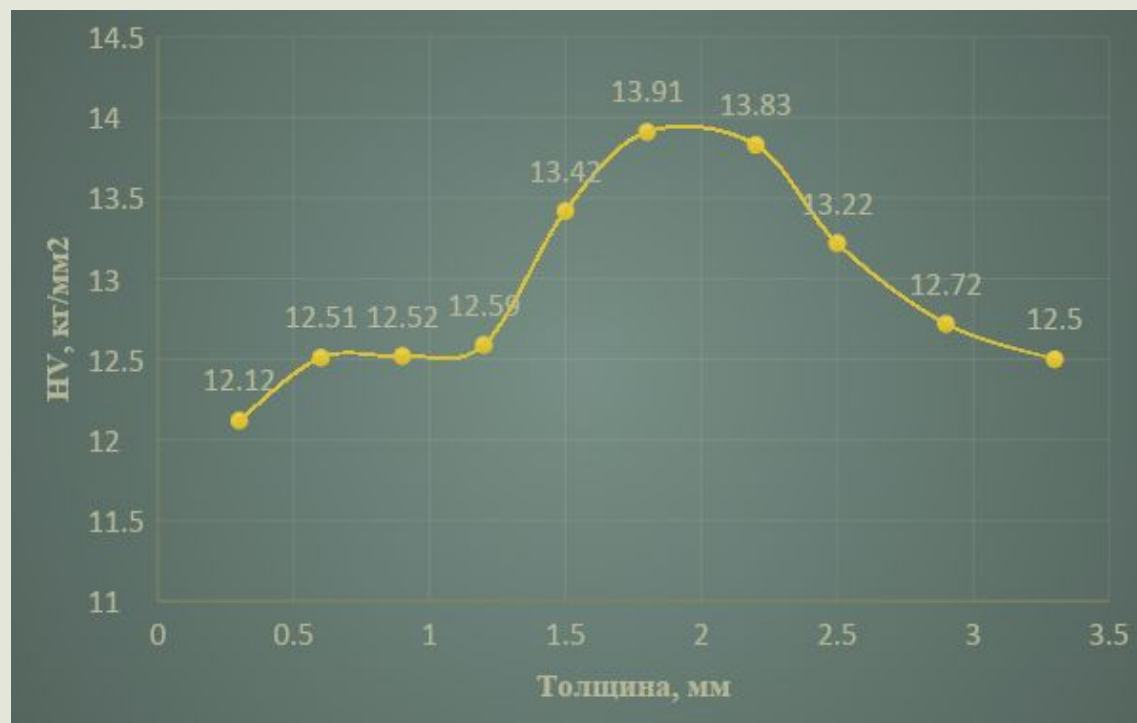
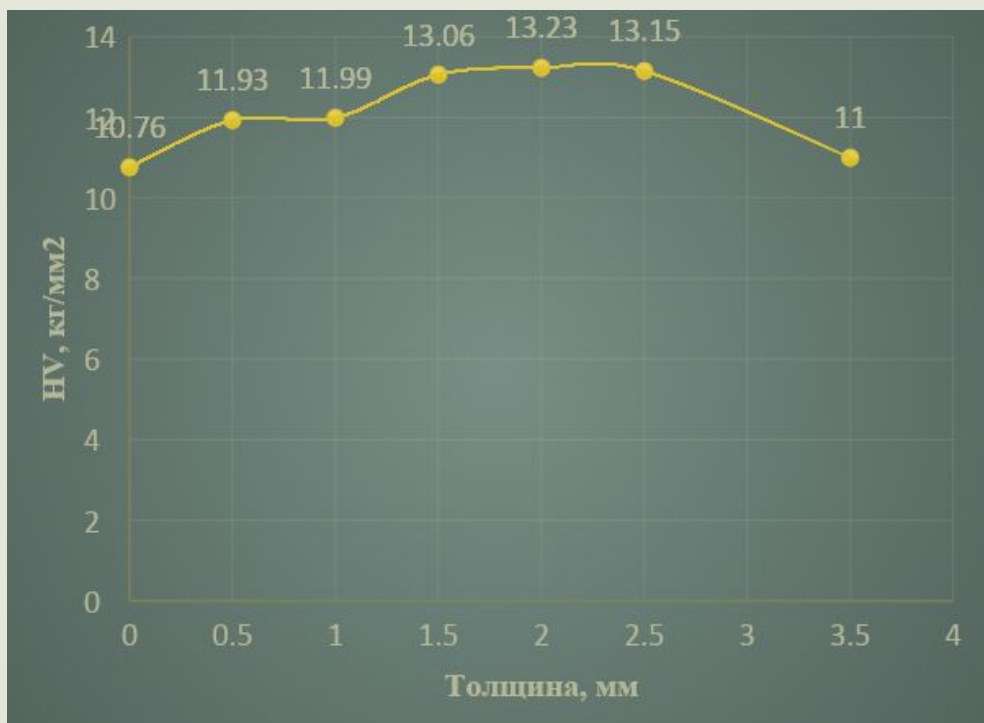


# Экспериментальная часть





# Кривая распределения микротвердости по толщине ПВХ-образцов





## Экспериментальная часть

- Также в ходе проведения работы будет определена: микротвердость, поверхностная твердость и теплостойкость у 14-ти образцов с разным температурно-временным режимом пропитки.
- Исходя из полученных результатов, мы будем отталкиваться и подберем наиболее оптимальный режим для диффузионной пропитки ПВХ образцов в диглицидиловом эфире.

№	Линейные размеры, мм			Масса, м0, гр	Масса от начала пропитки, гр					
	a	b	c		m1	m2	m3	m4	m5	m6
Образец					Через 2 часа	Через 4 часа	Через 6 часов	через 8 часов	через 14 часов	После отверждения
1	19,5	20,5	3,5	1,8439						
2	20	21	3	1,8691						
Пропитка при t=25С в пиц до насыщения										
3	21	20	3,5	1,9314						
4	20	20	3,5	1,8053						
5	20	19	3,5	1,7322						
Пропитка при t=40С в пиц до насыщения										
6	20	20	3,5	1,8142						
7	21	20	3,5	1,937						
8	19	20	3,5	1,7556						
Пропитка при t=60С в пиц до насыщения										
9	20,5	21	3,5	2,0066						
10	20	19	3,5	1,7404						
11	20	21	3,5	1,8613						
Пропитка при t=80С в пиц до насыщения										
12	20	20	3,5	1,8173						
13	19	20	3	1,7486						
14	20	19,5	3,5	1,8143						

*\*Работа опирается на достигнутые к настоящему времени экспериментальные и теоретические результаты, полученные отечественными и зарубежными учеными в области создания взаимопроникающих структур, диффузии и сорбции полимерами жидких сред, модификации сетчатых полимеров и разработки материалов на их основе.*

**Спасибо за внимание!**