УДК 678.743.22.011 DOI 10.17223/24135542/11/5

Д.Ф. Садыкова, Е.М. Готлиб, В.А. Плотникова, Е.С. Ямалеева

Казанский национальный исследовательский технологический университет (г. Казань, Россия)

Устойчивость в агрессивных средах поливинилхлоридных материалов, модифицированных активированным волластонитом

Изучение влияния агрессивных сред на поливинилхлоридные материалы важно для определения оптимальных областей их практического применения и прогнозирования долговечности в процессе эксплуатации.

Исследовано влияние природного волластонита и активации поверхности этого метилсиликата кальция катионактивными ПАВ-четвертичными аммонийными солями на водо- и химическую стойкость модифицированных им ПВХ пленок.

Ключевые слова: волластонит; поливинилхлорид; ПАВ; модификация; четвертичные аммонийные соли; агрессивные среды; водо-химическая стойкость.

Введение

Вследствие высокой стойкости к воздействию агрессивных сред изделия из ПВХ широко применяются в химической промышленности, строительстве и других отраслях [1].

Перечень агрессивных агентов, действующих на поливинилхлоридные материалы в процессе их эксплуатации, чрезвычайно широк: минеральные и органические кислоты, щелочи, окислители и их водные растворы, алифатические и ароматические растворители, а также нефтепродукты [2]. Воздействие агрессивной среды на полимер может сопровождаться его набуханием, диффузией среды в полимерный материал и химическим вза-имодействием с его компонентами, приводящим к деструкции пластика [1]. Поэтому необходимо исследовать влияние различных агрессивных факторов для прогнозирования долговечности и работоспособности композиций на основе поливинилхлорида.

В связи с этим изучение влияния модификаторов на химическую стойкость ПВХ материалов является важным для определения оптимальных областей их применения.

Экспериментальная часть

Для обработки поверхности волластонита [3] использовались катионактивные ПАВ-четвертичные аммонийные соли: ЧАС (ТУ 2482-004-04706205-2005)

производства ООО Научно-производственного объединения «НИИПАВ», г. Волгодонск; алкилтриметиламоний хлориды с различной длиной алкильного радикала (АЛКАПАВ 1214С.50, АЛКАПАВ 16С.50 и АЛКАПАВ 1618С.50 (ТУ 2482-004-04706205-2005); алкилбензилдиметиламмоний хлориды (КАТАПАВ 1214С.50 и КАТАПАВ 1618С.50 (ТУ 2482-003-04706205-2004); триалкилбензиламоний хлорид (ТАБАХ); а также неионогенный ПАВ алкилдиметиламинооксид (ОКСИПАВ 1214С.50 (ТУ 2482-007-04706205-2006) (табл. 1).

Таблица 1 Состав исследуемых ПВХ-композиций

Компонент (НТД)	Содержание, мас. ч.	
	Базовая	С волластонитом
ПВХ-6250Ж (ГОСТ 14039-78)	100	100
ЭДОС (ТУ 2493-003-13004749-93)	92	92
Мел (карбонат кальция) (ТУ5716-001-99242323-2007)	196	186
Волластонит Миволл 10-9 (ТУ 577-006-40705684-2003)	0	10

Химическая стойкость образцов ПВХ пленок оценивалась гравиметрическим методом (по изменению массы в зависимости от времени экспозиции) в дистиллированной воде, водных растворах минеральных кислот, щелочей, солей и дезинфицирующих средств: 0,5% водном растворе «Ни-ка-Экстра М» (ТУ 9392-005-12910434-2003) и 0,015% водном растворе «Астера» (ТУ 9392-001-93056039-2009), а также в спирте.

Результаты и их обсуждение

Модифицированные природным волластонитом ПВХ композиционные материалы обладают высоким комплексом эксплуатационных характеристик [4], что делает актуальным изучение их устойчивости в агрессивных средах. При этом достаточно эффективной является модификация волластонита ПАВ, в частности четвертичными аммониевыми солями, для повышения его совместимости с поливинилхлоридной матрицей [5].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что водостойкость ПВХ пленок, модифицированных как природным, так и активированным ЧАС волластонитом, достаточно высокая (потери массы не более 10–11%) и незначительно зависит от природы четвертичных аммонийных оснований, используемых для активации его поверхности (табл. 2) Меньшие потери массы имеют место для образцов, модифицированных волластонитом, активированным АЛКАПАВ 161850.С и ТАБАХ. В 5%-ном водном растворе NaCl потери массы примерно такие же по величине, как и в воде (рис. 1).

Таблица 2 Устойчивость к агрессивным средам ПВХ-композиций, модифицированных активированным волластонитом (потери массы образцов за 7 суток, %)

Тип ЧАС	Вода	5%-ный рас- твор NaCl	Спирт	0,015%-ный рас- твор «Астера»	0,5%-ный раствор «Ника-Экстра М»
1. АЛКАПАВ 1214С.50	10,7	9,9	11,6	10,6	10,2
2. АЛКАПАВ 16C.50	11,2	10,4	13,6	12,8	10,6
3. ТАБАХ	9,5	9,3	13,9	9,6	9,4
4. АЛКАПАВ 1618С.50	9,1	8,9	13,2	9,7	9,4
5. КАТАПАВ 1214С.50	10,2	10,1	14,	11,2	9,9
6. КАТАПАВ 1618С.50	9,5	9,7	13,2	9,9	9,5
7. ОКСИПАВ	10,1	9,8	14,7	12,2	9,3
8. Стандартная рецептура	11	10,2	14	12,1	10,3

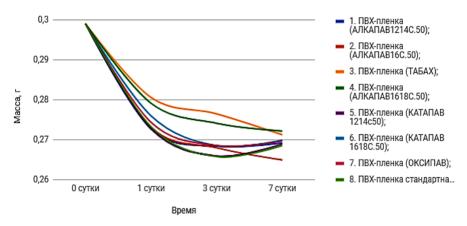


Рис. 1. Изменение массы образцов в зависимости от времени выдержки в 5%-ном водном растворе NaCl

Аналогичным образом ПВХ материалы, модифицированные активированным ЧАС волластонитом, ведут себя в дезинфицирующих растворах «Астера» (рис. 2) и «Ника-Экстра М» (рис. 3), которые применяются для уборки помещений в медицинских учреждениях. В первом из описанных дезинфицирующих средств, действующим веществом в котором является натриевая соль дихлоризоциануровой кислоты, потери массы ПВХ пленок несколько больше. Это связано, вероятно, с меньшей стойкостью самого волластонита в кислых средах [6].

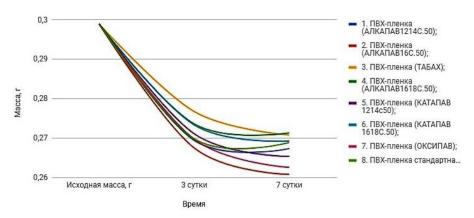


Рис. 2. Изменение массы образцов в зависимости от времени выдержки в растворе «Астера»

В растворе «Ника-Экстра М», действующим веществом в котором является алкилдиметилбензиламмоний хлорид, модифицированные волластонитом ПВХ-композиции более устойчивы. Наибольшие потери массы ПВХ пленок среди всех изученных сред наблюдаются в спирте. Однако и в этом случае они меньше 15%.

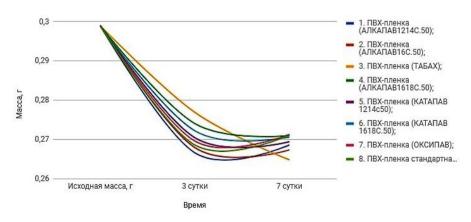


Рис. 3. Изменение массы образцов в зависимости от времени выдержки в растворе «Ника-Экстра М»

Во всех вышеописанных агрессивных средах несколько лучшую устойчивость ПВХ пленкам обеспечивает модификация волластонитом, активированным АЛКАПАВ 161850.С и ТАБАХ. Очевидно, определенную роль играет длина алкильного радикала ЧАС, влияющая на свойства граничного слоя поливинилхлоридная матрица—волластонит.

Таким образом, можно отметить, что с увеличением длины алкильного радикала четвертичных аммонийных солей химическая и водостойкость

ПВХ пленок, модифицированных активированным ими волластонитом, возрастают. Это может быть связано с увеличением массовой доли основного вещества в молекуле этих ПАВ.

Свой вклад, очевидно, вносит и большая полярность органомодифицированного волластонита, что увеличивает эффективность взаимодействия на межфазной границе [7].

Заключение

Суммируя полученные результаты, можно сделать заключение, что модифицированные природным и поверхностно активированным волластонитом ПВХ материалы могут использоваться для производства изделий, в частности медицинского назначения, работающих в контакте с изученными агрессивными средами.

Литература

- Загородникова М.А. Влияние факторов старения на долговечность поливинилхлоридных материалов // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Сер. Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2015. № 2. С. 13–18.
- 2. Загородникова М.А., Ярцев В.П., Монастырев П.В. Оценка долговечности и химической стойкости ПВХ-мембран в конструкциях животноводческих комплексов // Вестник ТГТУ. 2016. Т. 22, № 4. С. 657–664.
- 3. Садыкова Д.Ф., Готлиб Е.М., Кожевников Р.В., Ямалеева Е.С. Поливинилхлорид медицинского назначения. Казань: КНИТУ, 2017. 94 с.
- Готлиб Е.М. Волластонит как эффективный наполнитель композиционных материалов. М., 2013. 87 с.
- 5. Щукин Е.Д. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2007. 444 с.
- 6. Тюльнин В.А. Волластонит уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения. М.: Руда и металлы, 2003. 144 с.
- 7. Ширяева Е.А. Роль поверхностно-активных веществ при получении композиционных материалов // Современные наукоемкие технологии. 2005. № 4. С. 65–66.

Информация об авторах:

Садыкова Диляра Фанисовна, бакалавр кафедры инноватики в химической технологии Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ) (г. Казань, Россия). E-mail: dilvras@mail.ru

Готлиб Елена Михайловна, д-р техн. наук, профессор кафедры технологий синтетического каучука Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ) (г. Казань, Россия). E-mail: egotlib@yandex.ru

Плотникова Валерия Александровна, бакалавр кафедры инноватики в химической технологии Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ) (г. Казань, Россия). E-mail: lera2017.99@mail.ru

Ямалеева Екатерина Сергеевна, канд. техн. наук, доцент кафедры технологического оборудования медицинской и легкой промышленности Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ) (г. Казань, Россия). E-mail: curls888@yandex.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2018, 11, 58-64. DOI: 10.17223/24135542/11/5

D.F. Sadykova, E.M. Gotlib, V.A. Plotnikova, E.S. Yamaleeva

Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia)

The stability of polyvinyl chloride materials modified with activated wollastonite in aggressive substances

Understanding the influence of aggressive substances on polyvinylchloride (PVC) materials is important for determining the optimal areas for the practical application of PVCs and predicting their durability.

The influence of natural wollastonite and activation of the surface of this methyl silicate of calcium by cation-active surfactant-quaternary ammonium salts on the water and chemical resistance of PVC films was studied. The water resistance of PVC films modified with both natural and activated wollastonite was quite high, and slightly depended on the nature of the quaternary ammonium bases used to activate its surface.

Modified materials were also sufficiently resistant to salt solutions and disinfectants. The largest weight loss of PVC films with wollastonite occurred when they were exposed to alcohol. The smallest change in the mass of the samples was observed for film materials with wollastonite activated by alkyl trimethylammonium chloride (ALKAPAV 161850.C) and trialkylbenzylammonium chloride (TABAC). The length of the alkyl radical of QAS influencing the properties of the boundary layer of the polyvinylchloride matrix-wollastonite played a role.

The activation of the surface of wollastonite by all the types of QASs that were studied, on the average, slightly increased the stability of the PVC films they had modified in all the aggressive liquids studied. Its contribution, in this case, introduced a greater polarity of organomodified wollastonite, which increases the efficiency of interaction at the interphase boundary.

Key words: wollastonite; polyvinyl chloride; surfactant; modification; quaternary ammonium salts; aggressive substances; water-chemical resistance.

References

- Zagorodnikova M.A. Vliyanie faktorov stareniya na dolgovechnost polivinilhloridnykh materialov. *Nauch. vestn. Voronezh. gos. arkhitekturno-stroit. universiteta.* Ser.: Fizikohim. problemy i vysokie tekhnologii stroit. Materialovedeniya. 2015;2:13–18.
- Zagorodnikova M.A., Yartsev V.P., Monastyrev P.V. Otsenka dolgovechnosti i himicheskoy stoykosti PVH-membran v konstrukciyah zhivotnovodcheskih kompleksov. *Vestnik TGTU*. 2016;22(4):657–664.
- 3. Sadykova D.F., Gotlib E.M., Kozhevnikov R.V., Yamaleeva E.S. Polivinilhlorid meditsinskogo naznacheniya. Kazan: KNRTU, 2017. 94 p.
- Gotlib E.M. Vollastonit kak ehffektivnyy napolnitel kompozitsionnykh materialov. Moscow, 2013. 87 p.
- 5. Shchukin E.D. Kolloidnaya khimiya. Moscow: Vysshaya Shkola, 2007. 444 p.
- Tyulnin V.A. Vollastonit unikalnoe mineralnoe syre mnogotselevogo naznacheniya. M.: Ruda i metally, 2003. 144 p.
- Shiryaeva E.A. Rol poverkhnostno-aktivnykh veshchestv pri poluchenii kompozicionnykh materialov // Sovremennye naukoemkie tekhnologii. 2005;4:65–66.

Information about the authors:

Sadykova Dilyara F., Bachelor of the Department of «Innovation in Chemical Technology», Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia). E-mail: dilyras@mail.ru

Gotlib Elena M., Professor of Department of «Technology of Synthetic Rubber», Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia). E-mail: egotlib@yandex.ru

Plotnikova Valeria A., Bachelor of the Department of «Innovation in Chemical Technology», Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia). E-mail: lera2017.99@mail.ru

Yamaleeva Ekaterina S., associate professor of the Department of «Technological equipment of medical and light industry», Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia). E-mail: curls888@yandex.ru