

Применение золы рисовой шелухи в технологии производства ПВХ с пластификатором для повышения водостойкости

А. В. Шапагин, Д. Ф. Садыкова, А. Г. Соколова, Е. М. Готлиб

Ввиду широкого применения пластификатора ЭДОС, обладающего повышенной летучестью, в технологии получения поливинилхлоридных материалов для машиностроения, изучено его взаимодействие с термообработанной рисовой шелухой для оценки возможности сорбции ЭДОС на ее поверхности с целью снижения миграции пластификатора. ИК-спектроскопическими исследованиями подтверждена частичная адсорбция пластификатора ЭДОС на поверхности термообработанной рисовой шелухи (ТРШ) за счет образования водородных связей между этим наполнителем и пластификатором, что позволяет повысить водостойкость пластифицированных поливинилхлоридных композиций, из-за меньшего вымывания ЭДОС при экспозиции в дистиллированной воде.

Ключевые слова:

поливинилхлорид,
зола рисовой шелухи,
пластификатор ЭДОС,
ИК-спектроскопия,
сорбция пластификатора

УДК 691:678.686 | ВАК 2.6.17

DOI: 10.22184/2499-9407.2025.40.3.40.44

Введение

Большая часть поливинилхлорида (ПВХ) применяется в пластифицированном виде, который используется [1] для производства линолеума, труб, пластика, для изготовления емкостей, контейнеров, катетеров, перчаток, масок

медицинского назначения, подушек безопасности, уплотнителей, бытовых товаров т. д.

Относительно экономичным и достаточно эффективным пластификатором ПВХ является ЭДОС [2], который из-за содержания диоксановых спиртов в своем составе

хорошо растворяет хлорсодержащие полимеры, а с другой стороны – отличается повышенной летучестью [3].

Для устранения этого недостатка в ПВХ-материалы, пластифицированные ЭДОС, вводят специальные модифицирующие добавки, способные взаимодействовать с этим пластификатором. Такую роль в принципе может играть зола рисовой шелухи, как содержащая гидроксильные группы на поверхности [4].

В связи с этим интересно было изучить взаимодействие компонентов в пластифицированной ЭДОС ПВХ-композиции, наполненной продуктом переработки отхода рисовой крупы.

Экспериментальная часть

Исследовалось взаимодействие компонентов в системе эмульсионный поливинилхлорид ПВХ-Е-6250-Ж (ГОСТ 14039-78) ↔ пластификатор ЭДОС (ТУ 2493-003-13004749-93) ↔ зола, полученная термообработкой рисовой шелухи при 500 °С.

Взаимодействия в системе ПВХ ↔ ЭДОС ↔ ТРШ до и после сорбции силикатным наполнителем пластификатора, исследовали методом FTIR на спектрометре Nicolet iN10 (Thermo Scientific, USA) в области 675–4 000 см⁻¹. Спектры получали на германиевом кристалле в режиме ATR, путем накопления 128 сканирований с разрешением 4 см⁻¹ при комнатной температуре.

Обработку спектров (трансформация в режим оптической плотности (Absorbance) с автоматической коррекцией базовой линии) проводили согласно [5] при помощи программного обеспечения Omnic 9 (Thermo Scientific, USA).

Размер частиц ТРШ определялся ситовым методом по ГОСТ 4403-91. Рентгенографический количественный фазовый анализ образца ТРШ проводился на многофункциональном дифрактометре Rigaku SmartLab. Объем и размер пор диоксида кремния из рисовой шелухи определяли по методу ВЖН, согласно ISO 15901-2, на анализаторе площади поверхности и размера пор «Nova 1200e».

рН водной вытяжки образца ТРШ определяли с помощью комбинированного измерителя SevenMulti по ГОСТ 21119.3-91. Водостойкость образцов пластифицированных ПВХ пленок оценивалась гравиметрическим методом (по изменению массы в зависимости от времени экспозиции) в дистиллированной воде.

Результаты и обсуждение

Структура пластифицированных ПВХ-материалов связана [6] с диффузионными процессами, протекающими на границе раздела фаз полимер ↔ наполнитель ↔ пластификатор. Поэтому физические и химические взаимодействия между этими компонентами будут определять эксплуатационные и технологические характеристики материалов.

Использованная нами в качестве наполнителя ТРШ представляет собой практически полностью аморфный диоксид кремния с небольшими включениями побочной фазы кристаллических кремнеземов. У этого силиката щелочная природа поверхности, он имеет достаточно пористую структуру и относительно невысокий размер частиц (табл. 1).

Можно предположить, что компоненты пластификатора ЭДОС – диоксановые спирты [7] – могут адсорбироваться на поверхности ТРШ или проникать в поры ее структуры [3].

Наличие простых эфирных связей и гидроксильных групп в молекулах компонентов пластификатора ЭДОС обеспечивает их поверхностную активность на межфазных границах [3]. При этом можно предположить возможность образования водородных связей между диоксановыми спиртами ЭДОС и аморфным диоксидом кремния из ТРШ.

Спектр ПВХ имеет полосы [8], характерные для валентных колебаний углеводородной цепи (3 000–2 800 см⁻¹), группы –C–Cl (687 см⁻¹) и для различных деформационных колебаний –CH– и –CH₂– групп (1 500–800 см⁻¹), соответствующих частично кристаллической структуре полимера (рис. 1).

ИК-спектр пластификатора ЭДОС характеризуется наличием полос CH–, –CH₂–, –CH₃ групп (валентные колебания в интервале частот 3 000–2 800 см⁻¹), гидроксильной группы –OH (широкая полоса при 3 458 см⁻¹), а также полос высокой интенсивности в области 1 200–990 см⁻¹, соответствующих валентным колебаниям групп C–O и C–O–C (рис. 1).

Спектр смеси ПВХ ↔ пластификатор практически аналогичен спектру ЭДОС и характеризуется большей интенсивностью таких полос, как 1 430, 1 335, 1 254 см⁻¹ (деформационные колебания углеводородного скелета ПВХ) и 687 см⁻¹ (–C–Cl).

Для оценки наличия возможности взаимодействия между ПВХ и ЭДОС была проведена [5] операция математического сложения ИК-спектров исходных компонентов

Таблица 1. Свойства ТРШ

Фазовый состав, %	Общий объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм	рН	Средний размер частиц, мкм
Рентгеноаморфная фаза – 97 Кристаллит – 2 Кварц – 1	0,08	4,1	9,95	64

в соотношении 25 / 75. Полученный таким образом спектр смеси (красный) полностью (корреляция более 98%) соответствует ИК-спектру пластифицированной композиции (синий). Это доказывает отсутствие химических взаимодействий между ПВХ и ЭДОС.

Для изучения возможности адсорбции пластификатора на поверхности дисперсных частиц ТРШ, этот силикатный наполнитель выдерживали в эксикаторе в насыщенных парах ЭДОС при температуре 70 °С в течение 48 ч. ТРШ исследовали методом ИК-спектроскопии до (красный спектр) и после (синий спектр) выдержки в парах пластификатора (рис. 2).

Сравнение спектров показало, что после проведения сорбционных процессов на поверхности наполнителя идентифицируется появление характеристических полос валентных ($3600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) и деформационных (1596 см^{-1}) колебаний гидроксильных групп, а также валентных ($3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$) и деформационных ($1420\text{--}1330\text{ см}^{-1}$) колебаний углеводородного скелета.

При этом в ИК-спектре ТРШ фиксировалась широкая полоса валентных колебаний ОН-групп, имеющая малую

интенсивность (схематически изображена на рис. 2), которая ранее была описана другими авторами [9].

Согласно полученным результатам (рис. 2), в процессе сорбции пластификатора количество гидроксильных групп у карбонизированной рисовой шелухи увеличилось.

Для сравнения, посредством математического сложения ИК-спектров исходных КРШ и ЭДОС, был получен ИК-спектр их смеси (в соотношении 99,9 / 0,1) (зеленый на рис. 2).

Важно подчеркнуть, что в областях $3000\text{--}2800$ и $1420\text{--}1330\text{ см}^{-1}$ спектр смеси пластификатор $\leftrightarrow$ наполнитель хорошо коррелирует со спектром КРШ после сорбции, однако, в последнем наблюдается появление новой полосы при 1596 см^{-1} .

Согласно описанным в работах [10, 11] результатам, появление данной полосы связывают с образованием водородных связей между гидроксильными группами компонентов.

Наблюдаемое изменение интенсивности и уширение полосы 795 см^{-1} , характерной для деформационных колебаний

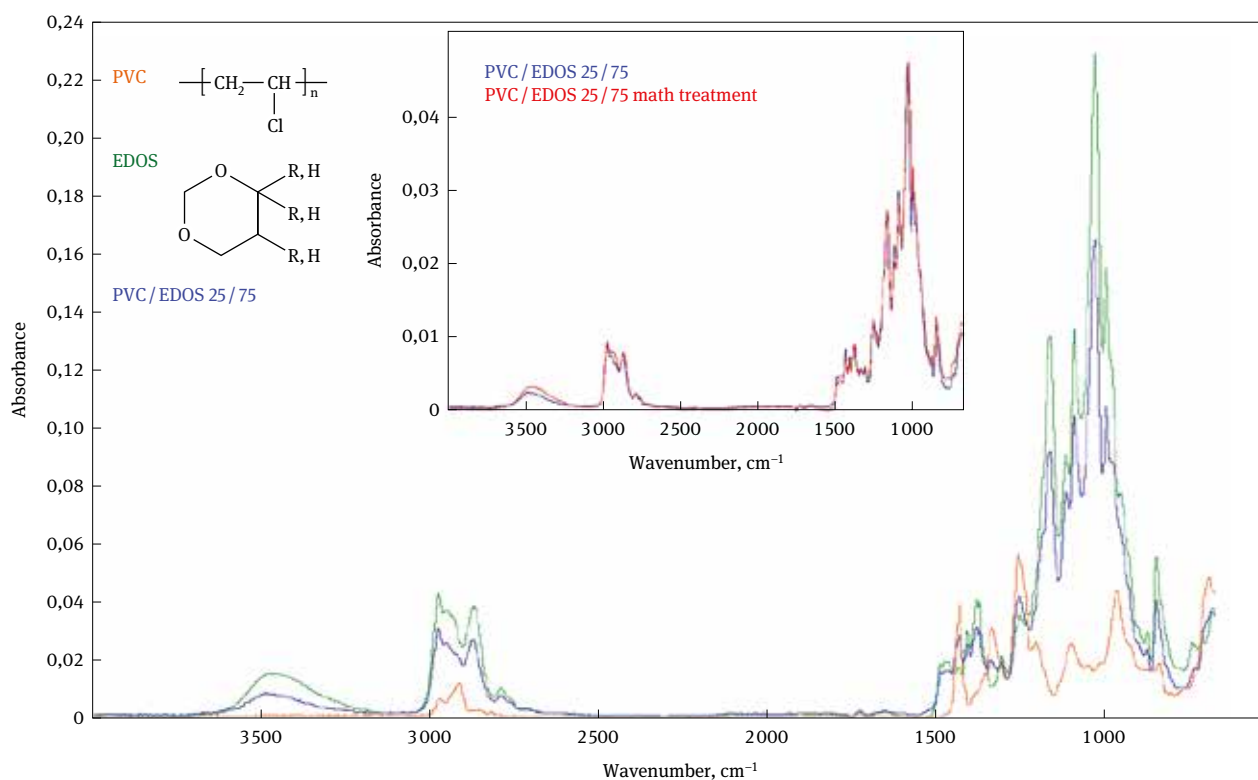


Рис. 1. ИК-спектры ПВХ (оранжевый), ЭДОС (зеленый), результат их математического суммирования (красный) и системы ПВХ – ЭДОС 25:75 (синий)

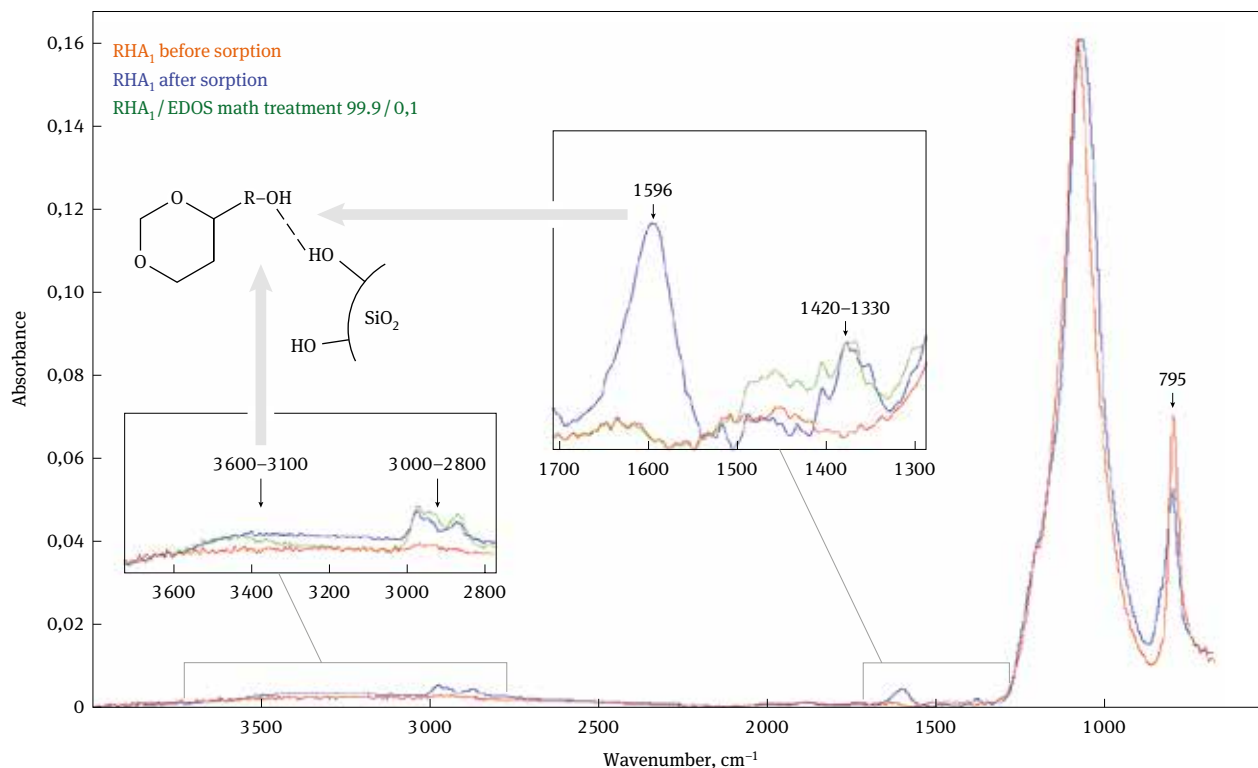


Рис. 2. ИК-спектры ТРШ до (красный) и после (синий) выдержки в парах ЭДОС в сравнении со спектром математического сложения спектров наполнителя и пластификатора в соотношении 99,9 / 0,1 (зеленый)

Si–O, в сочетании с появлением полосы 1596 см^{-1} и большей интенсивностью колебаний в области $3600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, по сравнению со спектром смеси ЭДОС ↔ КРШ, позволяет утверждать, что на поверхности карбонизированной рисовой шелухи адсорбируется пластификатор. При этом происходит образование водородных связей между гидроксильными группами боковых заместителей ЭДОС и гидроксильными группами КРШ, в результате процесса сорбции.

Взаимодействие ЭДОС с ТРШ и является, очевидно, основной причиной установленного нами ранее [12] снижения миграции ЭДОС из ПВХ-композиции, при наполнении ТРШ.

Сорбция ЭДОС поверхностью исследуемого силиката увеличивает водостойкость пластифицированных ПВХ материалов (рис. 3).

Проведенные нами исследования показали, что при экспозиции в воде имеет место уменьшение массы образцов ПВХ-пленок, которое увеличивается с ростом времени выдержки в этой среде (рис. 3). Это связано с вымыванием пластификатора, обладающего коллоидной растворимостью, из ПВХ-композиции.

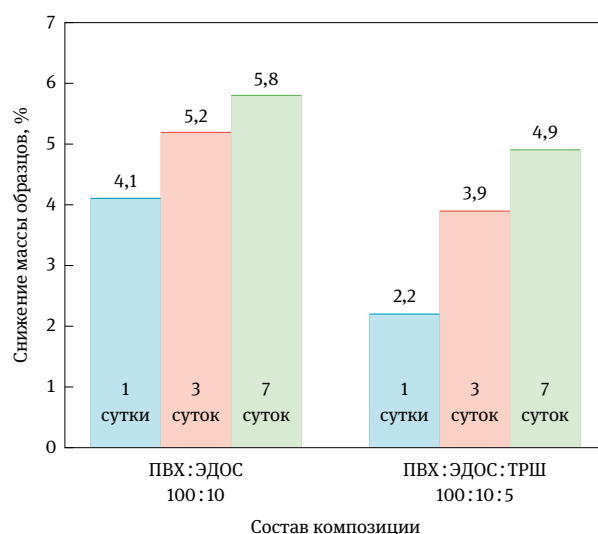


Рис. 3. Изменение массы образцов в зависимости от времени выдержки в воде при комнатной температуре

Наполнение ТРШ повышает водостойкость, на что указывает снижение величины изменения массы, по сравнению со стандартной рецептурой, в пределах всех изученных времен экспозиции образцов в воде.

Аналогичные эффекты могут оказывать и другие модифицирующие добавки [13]. В описываемом случае рост водостойкости связан с адсорбцией ЭДОС на поверхности ТРШ, и с пористостью этого аморфного диоксида кремния, что способствует задержке в его порах пластификатора [11].

Заключение

Применение золы рисовой шелухи в технологии производства ПВХ с пластификатором ЭДОС позволяет повысить его водостойкость.

ИК-спектроскопическими исследованиями подтверждена частичная адсорбция ЭДОС на поверхности термообработанной рисовой шелухи и показано образование водородных связей между этим наполнителем и пластификатором, что объясняет рост водостойкости ПВХ-композиции.

Литература

- Сапаев Х. Х., Мусов И. В., Хаширова С. Ю., Башоров М. Т., Шогенов В. Н., Кушхов Х. Б., Микитаев А. К., Заиков Г. Е. Изучение влияния различных пластификаторов на свойства поливинилхлоридного пластика // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 9. С. 102–105.
- Gotlib E. M., Sadykova D. F., Yamaleeva E. S., Sokolova A. G. Modification of polyvinylchloride by the silicates on the base of rice husk // E3S Web of Conferences FORM-2021. 2021. V. 263. P. 01001. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202126301001>
- Готлиб Е. М., Соколова А. Г. Композиционные материалы, пластифицированные ЭДОСом. М.: Палеотип, 2012. 235 с.
- Petchwattana N., Sanetuntikul J. Static and Dynamic Mechanical Properties of Poly (vinyl chloride) and Waste Rice Husk Ash Composites Compatibilized with γ -aminopropyltrimethoxysilane // Journal of Bionic Engineering. 2017. V. 14. No. 4. PP. 781–790.
- Sadykova D. F., Budylin N. Y., Nikulova U. V., Shapagin A. V., Gotlib E. M. Influence of rice husk ash and wollastonite on plasticizer migration in polyvinyl chloride system // Journal of Applied Polymer Science. 2014. V. 141. No. 1. PP. 1–10.
- Лыгина Л. В., Карманова О. В., Калмыков В. В., Шутилин Ю. Ф., Иванников В. А. Изучение диффузионных процессов в ПВХ пластиках и полиакрилатах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 1. С. 163–165.
- Дыкман А. С. и др. Строение высококипящих побочных продуктов производства изопрена и химизм их образования // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 8. С. 27–34.
- Petchwattana N., Sanetuntikul J. Static and Dynamic Mechanical Properties of Poly(vinyl chloride) and Waste Rice Husk Ash Composites Compatibilized with γ -aminopropyltrimethoxysilane // Silicon. 2018. V. 10. PP. 287–292. <https://doi.org/10.1007/s12633-016-9440>
- Ahmad M., Rahmat A. R., Hassan A. Mechanical properties of unplasticised PVC (PVC-U), containing rice husk and an impact modifier // Polymers and Polymer Composites. 2010. V. 18, no. 9. PP. 527–536. <https://doi.org/10.1177/0967391110018009>
- Zhang S., Chen T., Xiong Y. Effect of Washing Pretreatment with Aqueous Fraction of Bio-Oil on Pyrolysis Characteristic of Rice Husk and Preparation of Amorphous Silica // Waste Biomass Valor. 2018. V. 9. PP. 861–869. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-9845-9>
- Готлиб Е. М., Садыкова Д. Ф., Кожевников Р. В., Твердов И. Д., Мишагин К. А. Поливинилхлоридные композиции для линолеума с добавками наполнителей на основе рисовой шелухи // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2023. Т. 66. № 2. С. 114–119. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236602.6692>
- Gotlib E. M., Sadykova D. F., Sokolova A. G., Cherezova E. N. The Study of Modification of PVC-materials by Rice Husk Ash Including Activated by Cationic Surfactant and Wollastonite on Its Basis // E3S Web of Conference. 2023. V. 410. P. 01002. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202341001002>
- Зарипов И. И., Вихарева И. Н., Мазитова К. А., Шевелёв И. Н., Мазитова А. К. Влияние нанодобавок на свойства ПВХ-композиции // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 3. С. 205–210. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-205-210>

Авторы

Шапагин Алексей Викторович – кандидат химических наук, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва

Садыкова Диляра Фанисовна – кандидат технических наук, Империял Колледж Лондон, Лондон, Великобритания

Соколова Алла Германовна – кандидат технических наук, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва

Готлиб Елена Михайловна – доктор технических наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань

16+

Металлообработка. Металлургия Пермь

**23–26
сентября
2025**

18-я выставка современных технологий,
оборудования, материалов для машиностроения,
металлообрабатывающей промышленности,
подготовительного и литейного производства

**масштабный
специализированный
региональный
проект в России**



(342) 206-44-17
ochkina@proexpo.ru

metal.proexpo.ru



телеграм-
канал

[@expometal](https://t.me/expometal)

организатор:

