

оптимальних вулканізаційних хімічних взаємодій лежать структурні особливості композиційних гумових сумішей.

1. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов Л.Н. *Общая технология резины.* – М.: Химия, 1978. – 527 с. 2. Фабуляк Ф.Г. *Молекулярное тепловое движение в поверхностных слоях полимеров.* – К.: Наук. Думка, 1999. – 304 с.

УДК 678.743

У.В. Хром'як, В.С. Моравський, В.Є. Левицький
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ І ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІСТИРОЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ З ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНВМІСНИМИ ДОДАТКАМИ

© Хром'як У.В., Моравський В.С., Левицький В.Є., 2010

Встановлено вплив природи і вмісту полівінілпіролідонвмісних додатків на структуру та фізико-механічні і теплофізичні властивості модифікованих полістирольних матеріалів.

Influence of nature and content of polyvinylpyrrolidone contain additions is set on structural and physical-mechanical and thermo-physical properties of the modified polystyrene materials.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Розроблення нових композиційних матеріалів на основі сумішей полімерів значною мірою розширює галузі використання полімерних матеріалів, призводить до розвитку сучасних технологій у різноманітних сферах діяльності, оскільки дає можливість створювати матеріали, яким притаманний комплекс необхідних технологічних та експлуатаційних властивостей. До того ж, суміщення полімерів з функційно-активними додатками є порівняно нескладний технологічний процес, який може бути здійснений на стандартному промисловому обладнанні. Варто відзначити, що напрямленою зміною умов та параметрів змішування, а також природою та вмістом інгредієнтів сумішей експлуатаційні властивості виробів на їх основі можна регулювати в потрібному напрямку. Механізм дії полімерних модифікаторів повністю не досліджений, що перешкоджає широкому використанню бінарних композиційних матеріалів у різних галузях народного господарства. У зв'язку з цим, встановлення впливу умов змішування, природи та вмісту додатка на структуру та властивості полімерних матеріалів є актуальним завданням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Експлуатаційні властивості матеріалів на основі сумішей термопластичних полімерів істотно відрізняються від звичайних однорідних термопластів. Їх можна в широких межах регулювати фізичним станом матеріалу, природою вихідних компонентів, характером розподілення інгредієнтів в об'ємі, тепловим обробленням та технологічними умовами перероблення, які впливають на кристалізацію розтопу та утворення надмолекулярних структур різного типу [1, 2]. Тому значний інтерес становлять дослідження основних фізико-механічних і теплофізичних властивостей матеріалів на основі досліджуваних сумішей. Для модифікації термопластів використовують різноманітні за природою матеріали, зокрема полімери.

Вибір полівінілпіролідонвмісних матеріалів для модифікації полістиролу зумовлений тим, що полівінілпіролідон (ПВП) є функційно-активний полімер, який має низку специфічних власти-

востей, зокрема, підвищену активність до поверхні різної природи, що обумовлює істотний вплив на міжфазні характеристики багатокомпонентних систем, підвищення спорідненості між інгредієнтами. Поряд з цим, матеріали, що містять ПВП відзначаються селективно-сорбційними властивостями, гідрофілізованою поверхнею, антистатичністю, здатністю до комплексоутворення з низкою різноманітних речовин [3, 4]. Завдяки цим специфічним властивостям полівінілпіролідонвмісні матеріали широко використовують для виробництва сорбентів, мембран, фільтрів тощо [3–5].

Мета. Встановлення впливу природи та вмісту полівінілпіролідонвмісних додатків на фізико-механічні і теплофізичні властивості модифікованих полістирольних матеріалів.

Результати досліджень та їх обговорення. У роботі використовувався суспензійний полістирол марки ПСС (ДСТ 20282-74) з молекулярною масою $1 \cdot 10^5$. Полістирол марки ПСС відзначається високими оптичними та діелектричними властивостями, гідрофобізованою поверхнею, технологічністю під час перероблення у вироби литтям під тиском та екструзією. До недоліків потрібно зарахувати підвищену крихкість під час ударних навантажень, порівняно невисоку робочу температуру (<75 °C), старіння під дією сонячного світла, недостатньо високі сорбційні властивості.

Для усунення ряду недоліків полістиролу, як модифікатори використовували такі полівінілпіролідонвмісні матеріали, як прищеплені кополімери ПВП і стирола та модифікований ущільнений пінополістирол.

Прищеплені кополімери ПВП з стиролом синтезували емульсійною полімеризацією стирола в присутності ПВП і радикальних ініціаторів при 60–70 °C впродовж 5–6 год. до ступеня перетворення стирола 97–99 % [6]. Синтезовані прищеплені кополімери ПВП і стирола не переходять у в'язкотекучий стан, температура їх розм'якшення становить 140–145 °C.

Ущільнений модифікований полівінілпіролідонмодифікований полістирол отримували під час дегазації пінополістиролу з одночасною його модифікацією в бутанольному розчині ПВП при 90–100 °C впродовж 5–7 хв [7]. Модифікований таким способом пінополістирол містив до 20 мас. % ПВП. Залежно від умов проведення процесу його показник текучості розтопу становить 5–5,5 г / 10 хв.

Стандартні зразки для проведення досліджень властивостей модифікованих матеріалів виготовляли литтям під тиском на термопластавтоматі KUASY 25-32/2. Температура за зонами матеріального циліндру становила: I – 200 °C; II – 220 °C; III – 240 °C, температура форми 40–50 °C.

Оскільки експлуатація виробів з полімерних матеріалів переважно відбувається в умовах впливу механічних навантажень, були досліджені такі фізико-механічні властивості модифікованих полістирольних матеріалів, як ударна в'язкість, поверхнева твердість, границя міцності на розрив.

Як бачимо (рис. 1), найбільший вплив на границю міцності на розрив полістиролу спостерігається під час використання як модифікатора ПВП (крива 1), що, очевидно, є наслідком збільшення гетерофазності системи, її „розрихлення” і зумовлене змінами у міжмолекулярних взаємодіях між макромолекулами ПС під впливом ПВП.

Модифікований полівінілпіролідонмодифікований ущільнений пінополістирол меншою мірою знижує границю міцності на розрив ПС (крива 2). Це, очевидно, обумовлено його специфічною будовою, а саме тим, що макромолекули ПВП в ньому розподілені на молекулярному рівні, а його полістирольні сегменти здатні до фізичних взаємодій з макромолекулами суспензійного ПС.

Варто відзначити, що прищеплений кополімер стирола з ПВП (крива 3) до вмісту 2–2,5 % в ПС дещо підвищує σ_p , а подальше його збільшення до 5 % не призводить до істотних змін. Це, на нашу думку, пояснюється тим, що в кополімері полівінілпіролідонові блоки хімічно зв'язані з полістирольними і їх вплив на гетерофазність системи є менш відчутний. У цей же час, кополімер завдяки розгалуженій будові сприяє зростанню міжмолекулярних взаємодій та рівномірному розподілу полівінілпіролідонових блоків в ПС. Термічне оброблення модифікованого кополімерами ПС-пр-ПВП полістиролу призводить до зменшення на 5–8 % значень σ_p .

Введення полівінілпіролідонвмісних матеріалів в ПС призводить до зростання крихкості матеріалу, тобто зменшення стійкості до ударних навантажень. Поряд з цим, кополімер ПС-пр-ПВП до вмісту 2–3 % незначно впливає на значення величини ударної в'язкості ПС. Про це свідчать

результати досліджень ударної в'язкості, які наведені на рис. 2. Це, очевидно, зумовлено зростанням гетерогенності внаслідок термодинамічної несумісності між компонентами. При цьому зростає величина вільного об'єму та кількість областей з високою концентрацією напружень. Ударна в'язкість зразків після термічного оброблення зменшується, що, швидше за все, є наслідком розшарування системи та більшого ступеня агрегації макромолекул ПС.

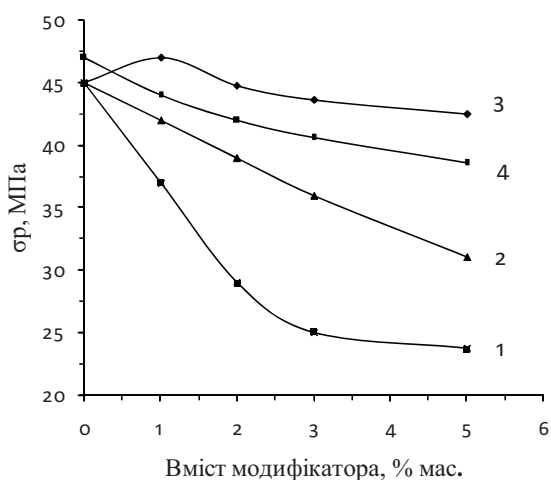


Рис. 1. Залежність граничної міцності на розрив ПС від вмісту та природи модифікатора: 1 – ПВП; 2 – уцільнений модифікований пінополістирол; 3, 4 – ПС-пр-ПВП; 4 – після термічного оброблення

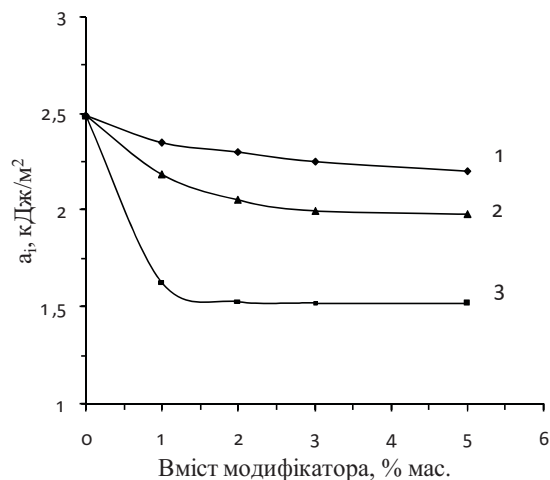


Рис. 2. Залежність ударної в'язкості ПС від вмісту та природи модифікатора: 1, 2 – ПС-пр-ПВП; 3 – уцільнений модифікований пінополістирол; 2 – після термічного оброблення

Як бачимо (рис. 3), збільшення вмісту кополімеру в полістирольних матеріалах призводить до збільшення поверхневої твердості матеріалів.

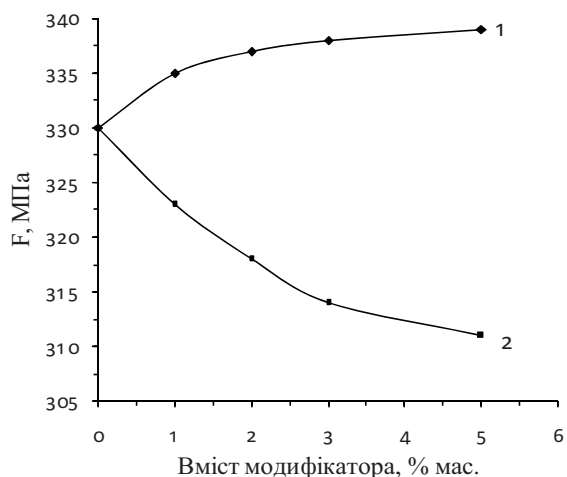


Рис. 3. Залежність поверхневої твердості ПС від вмісту модифікатора: 1 – ПС-пр-ПВП; 2 – уцільнений модифікований пінополістирол

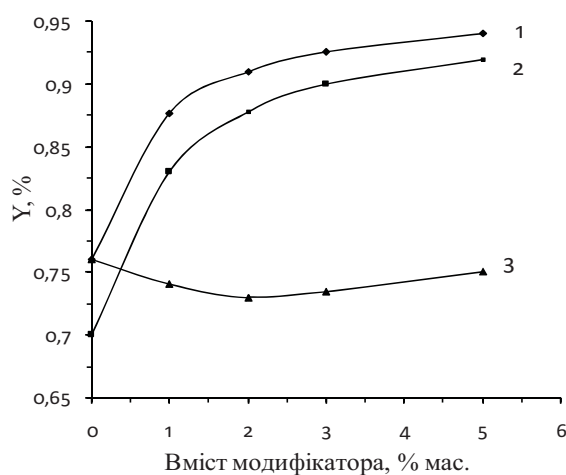


Рис. 4. Залежність лінійної усадки ПС від вмісту модифікатора: 1, 2 – ПС-пр-ПВП; 3 – уцільнений модифікований пінополістирол; 2 – після термічного оброблення

У цей же час, поверхнева твердість ПС, який містить уцільнений модифікований пінополістирол зі збільшенням вмісту модифікатора знижується. Це свідчить про зміни у впорядкуванні структурних утворень насамперед у поверхневих шарах під впливом модифікатора. При цьому в міжфазних шарах діють сили, що прагнуть розділити протилежні за природою макромолекули так,

щоб кількість контактів між ними була мінімальною і між фазами не було розриву або зниження густини. Такий підхід є виправданий термодинамічно, оскільки контакт двох фаз супроводжується виникненням межі розділу і зміною вільної міжфазної енергії. Крім того, розшарування компонентів на окремі фази ускладнюється постійно діючими конформаційними і кінетичними чинниками, внаслідок чого виникає перехідний шар з незавершеним розшаруванням компонентів або з сегментальною вимушеною сумісністю. Все це призводить до зниження деяких фізико-механічних показників, зокрема і поверхневої твердості, залежно від природи та вмісту модифікатора.

Підтвердженням різного впливу природи модифікатора на морфологію полістирольних матеріалів, а отже, і на їх експлуатаційні властивості, є значення технологічної лінійної усадки литтєвих виробів з цих матеріалів (рис. 4). Збільшення величини технологічної усадки під час використання як модифікаторів кополімерів свідчить про зменшення величини вільного об'єму та щільніше укладання макромолекул ПС під час охолодження розтопу у формотвірній порожнині.

Природа і вміст модифікатора також впливають на теплофізичні властивості полістиролу. Як бачимо (рис. 5), теплостійкість за Віка модифікованих матеріалів істотно залежить від вмісту і природи модифікатора.

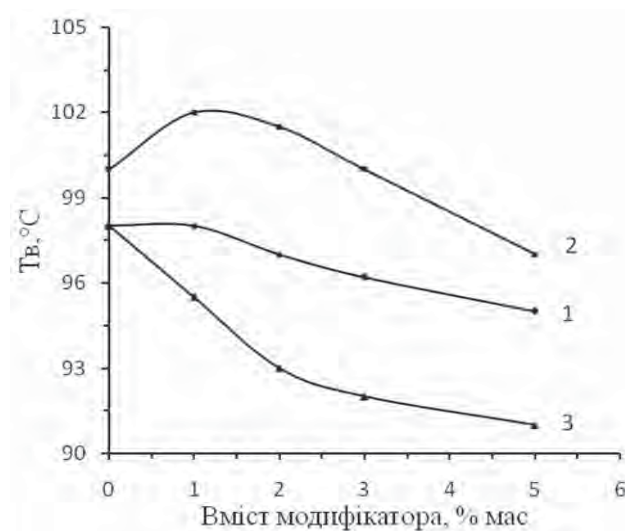


Рис. 5. Залежність теплостійкості за Віка ПС від вмісту модифікатора:
1, 2 – ПС-пр-ПВП; 3 – ущільнений модифікований пінополістирол;
2 – після термічного оброблення

Так, полістирольні матеріали, які містять кополімер ПС-пр-ПВП відзначаються вищою теплостійкістю порівняно з матеріалами, до складу яких входить ущільнений модифікований пінополістирол, що, очевидно, зумовлено як і у разі фізико-механічних властивостей, змінами в надмолекулярних утвореннях полістиролу під дією модифікатора. Необхідно відзначити, що ПС-пр-ПВП при вмісті до 2,5 % в суспензійному ПС дещо підвищує теплостійкість за Віка.

Висновки. Отже, полістирольні матеріали з полівінілпіролідонвмісними додатками мають такі достатньо високі фізико-механічні і теплофізичні показники, як міцність на розрив, ударна в'язкість, поверхнева твердість, теплостійкість за Віка, які значною мірою залежать від природи та вмісту модифікатора. При цьому, полістирольні матеріали, які містять кополімер ПС-пр-ПВП, відзначаються вищими фізико-механічними показниками і теплостійкістю за Віка.

1. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. – К.: Наук. думка, 1984. – 344 с.
2. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. – М.: Высш. шк., 1972. – 320 с.
3. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. – М.: Наука, 1970. – 150 с.
4. Кириш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды / Ю.Э. Кириш. – М.: Наука, 1998. – 252 с.
5. Полимеры медицинского назначения / под ред. Сэнао Манабу.; пер. с япон. М.К.

Овечкина, Н.Ф. Митрофановой. – М: Медицина, 1981. – 248 с. 6. Хром'як У.В., Козут Ю.Я., Левицький В.Є., Суберляк О.В. Гетерофазна полімеризація метилметакрилату в присутності полімерної матриці // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2009. – № 644: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 305–309. 7. Левицький В.Є., Моравський В.С., Суберляк О.В. Модифікація пінополістиролу полівінілпіролідом у водних та спиртових розчинах // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 3. – С. 100–103.

УДК 678.746.222:746.523

А.В. Ганчо, В.Є. Левицький

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ЗАКОНОМІРНОСТІ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН-СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

© Ганчо А.В., Левицький В.Є., 2010

Проведена модифікація водорозчинних силікатів полівінілпіролідом. Досліджено фізико-хімічні процеси у водорозчинних силікатах під дією полівінілпіролідону в кислому середовищі. Встановлено вплив природи коагулянту, концентраційних чинників та способу введення полівінілпіролідону на одержання полівінілпіролідон-силікатних матеріалів.

There is the conducted modification of aquasoiledes silicates polyvinylpirrolidone. Explored physical and chemical processes in aquasoiledes silicates under the action of polyvinylpirrolidone in a sour environment. Influence of nature is set to the coagulant, concentration factors and method of introduction of polyvinylpirrolidone on the process of receipt of polyvinylpirrolidone-silicates materials.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Останнім часом одним з методів, який дозволяє одержувати полімер-неорганічні матеріали з унікальним комплексом технологічних та експлуатаційних властивостей, є сумісне осадження компонентів різної природи, зокрема силікатних, з водного розчину. На процеси модифікації поверхні силікатних матеріалів під час сумісного осадження з водорозчинними високомолекулярними сполуками поряд з іншими фізико-хімічними чинниками, мають вплив природа коагулянту, концентрація та спосіб введення полімеру. Ці чинники значною мірою впливають на конформацію макромолекул та міжмолекулярні взаємодії в системі. Напрявлений вибір природи та вмісту коагулянту і полімеру дає можливість регулювати процес коагуляції, величину сорбції високомолекулярних речовин, впливати на механізм процесу і властивості отриманих композиційних матеріалів. Така модифікація поверхні силікатних матеріалів призводить до створення композиційних матеріалів з прогнозованими специфічними властивостями, зокрема з підвищеною спорідненістю під час використання їх як наповнювачів для термопластів та реактопластів, у разі їх подальшого перероблення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Проведений аналіз останніх публікацій показав доцільність використання поверхнево-активних високомолекулярних сполук, зокрема полівінілпіролідону (ПВП), як модифікатора водорозчинних силікатів [1, 2].

ПВП характеризується високою здатністю до взаємодії з протонівмісними і високополярними молекулами, а також неорганічними йонами та полімерами. ПВП у водному розчині утворює комплекси з великою кількістю низькомолекулярних і високомолекулярних сполук. Одним з методів одержання модифікованих полівінілпіролідом силікатів з їх водних розчинів є