

А.М. Шибанова, О.В. Суберляк, В.Є. Левицький  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## ВПЛИВ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ НА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІСТИРОЛУ І ОКСИДІВ МЕТАЛІВ

© Шибанова А.М., Суберляк О.В., Левицький В.Є., 2009

**Досліджено фізико-механічні, теплофізичні та реологічні властивості композиційних матеріалів на основі полістиролу і модифікованих кополімерами полівінілпіролідону оксидів металів. Встановлено вплив модифікованих кополімерами полівінілпіролідону оксидів металів на інтервали фазових переходів полістиролу.**

**Investigational physical-mechanical, thermophysical and reology properties of mixtures on the basis of polystyrene and modified by polyvinylpirrolidone. Influence of modified polystyrene foam is set on confine of plasticity, confine of durability at the break and relative lengthening**

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Стрімкий розвиток сучасних технологій у різноманітних галузях промисловості вимагає створення нових полімерних матеріалів з комплексом необхідних технологічних та експлуатаційних властивостей. Серед таких матеріалів підвищену увагу привертають наповнені полімерні композиційні матеріали, компоненти яких здатні доповнювати або підсилювати позитивні характеристики один одного [1].

Одним з поширених методів модифікації промислових термопластів є створення на їх основі композиційних матеріалів з мінеральними порошкоподібними наповнювачами [2–4]. Залежно від природи компонентів композиційних матеріалів наповнювачі здатні поряд із зниженням вартості істотно впливати на різноманітні властивості матеріалів: підвищувати механічну міцність, здатність до формування, знижувати плинність, горючість, змінювати фрикційні, електричні та теплофізичні характеристики, надавати необхідного забарвлення. Усе це обумовлює високу ефективність використання наповнювачів.

Для направленої зміни властивостей композиційних матеріалів необхідно враховувати багато чинників, що впливають на їхні морфологічні особливості, а саме – хімічну природу полімерної матриці і наповнювача, фазовий стан полімеру, адгезію полімеру до поверхні наповнювача, умови формування наповненого полімеру з розчину або розтопу тощо [1].

**Аналіз досліджень і публікацій.** Експлуатаційні та технологічні характеристики композиційних матеріалів значною мірою визначаються фізико-хімічними процесами, які відбуваються на межі поділу полімерна матриця – наповнювач. Модифікація поверхні наповнювача дає змогу істотно змінити характер міжфазових взаємодій полімерної матриці з наповнювачем і тим самим направлено впливати на морфологію композиційних матеріалів і їх властивості. Серед різноманітних фізичних і хімічних методів поверхневої модифікації наповнювача особливе місце посідають методи, пов'язані з адсорбцією поверхнево-активних речовин на його поверхні та полімеризацією вінілових мономерів у присутності дрібнодисперсних порошкоподібних матеріалів неорганічної природи [5, 6]. Така модифікація поверхні наповнювача призводить до підвищення його спорідненості до полімерної матриці. При цьому внаслідок взаємодії полімеру та наповнювача відбувається обмеження рухливості ланцюгів та їх сегментів, утворення додаткових вузлів просторової сітки. Це призводить до зміни умов проходження релаксаційних процесів як під час формування наповненого полімеру, так і під час його подальшої експлуатації [3].

Серед дрібнодисперсних порошкоподібних наповнювачів, що широко використовуються для створення полімерних композиційних матеріалів, особливе місце посідають оксиди титану та цинку, які, крім впливу на багато технологічних і експлуатаційних властивостей, надають виробам на основі термопластів якісного білого забарвлення.

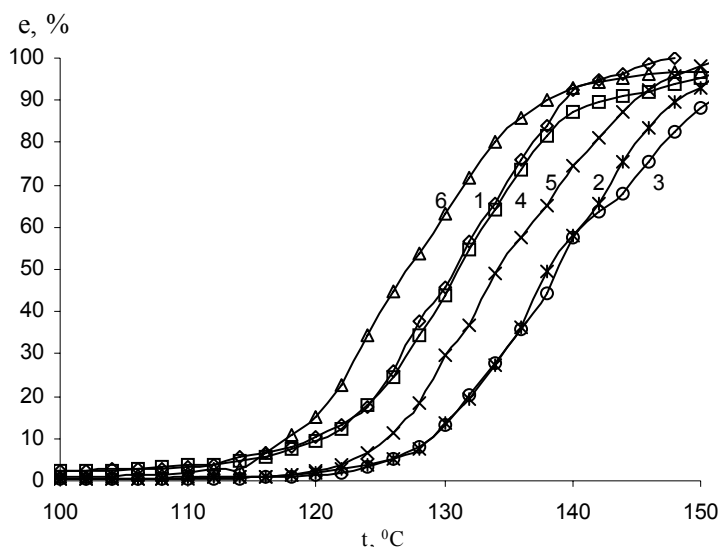
**Мета роботи** – встановити вплив природи і вмісту модифікованих дрібнодисперсних оксидів металів на експлуатаційні і технологічні властивості композиційних матеріалів на основі полістиролу.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Для надання композиційним матеріалам на основі полістиролу комплексу специфічних технологічних та експлуатаційних властивостей використовували як наповнювачі оксиди металів, а саме – двооксид титану та оксид цинку, які були попередньо модифіковані кополімерами полівінілпіролідону. Поверхнева модифікація оксидів проводилась у дві стадії. На першій – проводили з водного розчину адсорбцію поверхнево активного полівінілпіролідону на поверхні оксиду металу. На другій – дисперсійну полімеризацію стиролу у присутності модифікованого полівінілпіролідонем оксиду титану або цинку з утворенням поверхневих шарів кополі(ВП-пр-стиролу). Відмиті, відокремлені та висушені модифіковані оксиди металів, що мають підвищену спорідненість поверхні до термопластів та надають необхідного забарвлення готовим виробам на їх основі, додавали до полістиролу марки ПСС і проводили суміщення у в'язкоплинному стані з використанням одношнекового екструдера.

Для встановлення впливу модифікованих кополімерами полівінілпіролідону оксидів металів на властивості полістиролу виготовляли стандартні зразки у вигляді лопаток методом лиття під тиском. Температура за зонами матеріального циліндра становила 180, 205, 235 °С.

Термомеханічні властивості полімерів та матеріалів на їх основі дають змогу оцінити температурні межі експлуатації матеріалів і тісно пов'язані з їхніми технологічними та експлуатаційними характеристиками. Також температурні інтервали фізичних станів полімерів необхідно знати для вибору раціональних технологічних параметрів переробки полімерів у в'язкоплинному стані.

На підставі термомеханічних досліджень встановлено, що введення модифікованих кополімерами полівінілпіролідону  $TiO_2$  і  $ZnO$  впливає на інтервали фазових переходів полістиролу (рисунк).



Термомеханічні криві наповнених матеріалів на основі полістиролу залежно від вмісту оксиду титану, % мас.: 1 – 0; 2, 3 – 1; 4 – 6 – 10 та природи модифікованої поверхні: 2, 5 – модифікований  $TiO_2$  кополі(ВП-пр-стиролом) з вмістом ланок ПВП 3,5 %; 3, 6 – модифікований  $TiO_2$  кополі(ВП-пр-стиролом) з вмістом ланок ПВП 7 %; 4 – не модифікований  $TiO_2$

Як бачимо, характер отриманих термомеханічних кривих залежить від вмісту наповнювача та природи його модифікованої поверхні. Варто відзначити, що введення в полістирол оксиду титану з немодифікованою поверхнею в кількості 10 % не впливає як на значення температури плинності, так і на вигляд термомеханічної кривої. Це, очевидно, свідчить про те, що оксид титану у цьому випадку виступає інертним наповнювачем, не впливаючи на флукуаційну сітку полімерної матриці [1].

У цей самий час вміст 1 % наповнювача з модифікованою поверхнею призводить незалежно від природи модифікатора до зростання температури плинності полістиролу на 10 °С, що, на нашу думку, може бути наслідком утворення вузлів структурної сітки завдяки взаємодії макромолекул полімеру з модифікованою поверхнею наповнювача. При цьому виникають деякі перешкоди в'язкій течії полімерної матриці. Збільшення вмісту наповнювача з модифікованою поверхнею призводить до зниження температури плинності полістиролу, що особливо проявляється у разі оксиду титану, модифікованого кополі(ВП-пр-стиролом) з вмістом ланок ПВП 7 %. Це може бути спричинено підвищеною гідрофільністю поверхні наповнювача, що призводить до істотного зниження міжфазових взаємодій у системі за наявності гідрофобної полістирольної матриці.

Таку зміну характеру міжфазових взаємодій у системі залежно від вмісту та природи наповнювача деякою мірою підтверджують дослідження експлуатаційних та технологічних властивостей наповнених матеріалів.

Залежність поверхневої твердості, теплостійкості за Віка та показника плинності розтопу (ПТР) полістиролу від природи та вмісту оксиду металу наведено в таблиці.

#### **Властивості композиційних матеріалів на основі полістиролу та модифікованих кополі(ВП-пр-стиролом) оксидів металів**

Наповнювач	Вміст ланок ПВП в модифікаторі	Вміст наповнювача, %	Поверхнева твердість, МПа	Теплостійкість за Віка, °С	ПТР, г/10хв
–	–	0	354	120	4,3
TiO <sub>2</sub>	–	10	362	122	7,2
	3,5	1	284	122	6,1
		10	353	124	7,2
	7,0	1	302	122	5,3
		2	342	125	8,1
		10	367	122	7,0
ZnO	7,0	10	337	120	7,8

Як бачимо, збільшення вмісту ланок ПВП з 3,5 до 7 % в кополі(ВП-пр-стиролі), яким модифікований оксид титану, призводить до зростання величини теплостійкості за Віка та поверхневої твердості полістиролу, а також до підвищення плинності полістирольних матеріалів за вмісту наповнювача 10 %. Потрібно відзначити, що використання модифікованого оксиду цинку як додатка до полістиролу призводить до деякого зниження величини поверхневої твердості полістиролу. Підвищення показника плинності розтопу під впливом оксиду металу свідчить про зниження в'язкості полістирольного матеріалу, очевидно, внаслідок збільшення гетерофазності системи [7].

Також потрібно відзначити, що використання модифікованого оксиду титану як наповнювача призводить до надання полістирольним матеріалам рівномірного білого забарвлення. При цьому якісне забарвлення досягається за меншого вмісту пігменту ( $\approx$  на 20 %), ніж у випадку немодифікованого оксиду титану.

**Висновок.** Отже, на підставі одержаних результатів встановлено вплив модифікованих кополімерами полівінілпіролідону оксидів металів на інтервали фазових переходів полістиролу.

Використання модифікованого оксиду титану як наповнювача до полістирольних матеріалів неістотно впливає на їх експлуатаційні властивості. Поряд з цим литтєві вироби на основі одержаних полістирольних композиційних матеріалів на основі модифікованого наповнювача мають рівномірне біле забарвлення, бажана інтенсивність якого досягається за меншого вмісту оксиду металу.

1. Липатов Ю.С. *Физическая химия наполненных полимеров* / Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с. 2. Суберляк О.В. *Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів* / О.В. Суберляк, П.І. Баитаник. – Львів: Растр-7, 2007. – 376 с. 3. *Многокомпонентные полимерные системы* / Под ред. Р.Ф. Голда. – М.: Химия, 1974. – 328 с. 4. Пахаренко В.А. *Переработка полимерных композиционных материалов* / В.А. Пахаренко, Р.А. Яковлева, А.В. Пахаренко. – К.: Воля, 2006. – 552 с. 5. Брик М.Т. *Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ*. – К.: Наук. думка, 1981. – 288 с. 6. *Полимеризация на поверхности твердых тел* / М.А. Брук, С.А. Павлов. – М.: Химия, 1990. – 184 с. 7. Чанг Д.Х. *Реология в процессах переработки полимеров*. – М.: Химия, 1979. – 365 с.

УДК 678.743

У.В. Хром'як, Ю.Я. Когут, В.Є. Левицький, О.В. Суберляк  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## ГЕТЕРОФАЗНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ В ПРИСУТНОСТІ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ

© Хром'як У.В., Когут Ю.Я., Левицький, В.Є., Суберляк О.В., 2009

**Встановлено основні кінетичні закономірності емульсійної та блочної полімеризації гідрофобних вінілових мономерів у присутності полівінілпіролідону або його кополімерів. Емульсійною полімеризацією метилметакрилату та стиролу синтезовано активні полімерні матриці, які були використані для проведення з високою швидкістю блочної полімеризації метилметакрилату без використання додаткових ініціюючих систем з досягненням високого граничного ступеня конверсії мономера.**

**Basic kinetic conformities to the law of emulsive and sectional polymerization of vinyl monomers are set in the presence of polyvinilpyrrolidone or him copolymers. By emulsive polymerization of methylmethacrylate and styrene are synthesing active polymeric mtriix which were using for a leadthrough with high-rate of sectional polymerization of metylmethacrylate without using of the additional initiator systems with achievement of high maximum degree of conversion to the monomer.**

**Постановка проблеми.** Останнім часом полімери широко використовуються у стоматології як компоненти пломбувальних матеріалів, тонуючих лаків, захисних покриттів, а також для виготовлення зубних протезів. Найпоширеніші композиції, які містять мономер метил(мет)акрилового ряду, поліметилметакрилат, наповнювачі, ініціатори, промотори. Недоліком цих полімерів є деяка токсичність, що пов'язано з наявністю у полімеризаційній системі промоторів