

силікатних композитів з водорозчинних силікатів та полімерів/ Східноєвропейський журнал передових технологій. – 2014. №6/6 (72). – С.29–33. 5. Фігурка О. М., Курка М. С., Драпак І. В., Губрій З. В., Хом'як С. В. Синтез і властивості 3-амінокислотозаміщених-2-(3,5-ди-трет-бутил-4-гідроксифеніл)-1,4-нафтохінонів // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – № 787. – С.224–230. 6. Батаев А. А. Композиционные материалы: строение, получение, применение. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. – 384 с. 7. Соломатов В. И., Бобрышев А. Н., Химмлер К. Г. Полимерные композиционные материалы в строительстве / Под ред. В. И. Соломатова. – М.: Стройизд., 1988. – 312 с.

УДК 678.743.22:746.222-139

Ю. В. Ларук, В. Є. Левицький
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ЗАКОНОМІРНОСТІ ЖЕЛЮВАННЯ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНИХ МАТЕРІАЛІВ

© Ларук Ю. В., Левицький В. Є., 2015

Наведено результати віскозиметричних досліджень систем полівінілхлорид-полімерний модифікатор – діоктилфталат. Виявлено вплив процесу желювання на реологічні властивості модифікованих полівінілхлоридних пластикатів. Встановлено вплив полістирольних модифікаторів (суспензійного та удароміцного полістиролу) та дрібнодисперсних Ba, Zn-вмісних полімер-силікатних композитів на процес желювання, характер кривих течії та реологічні характеристики: індекс течії і границю текучості пластифікованого полівінілхлориду.

Ключові слова: полівінілхлорид, модифікування, желювання, полістирол, реологія.

The results of viscometry studies of the systems of poly(vinyl chloride)-polymer modifier – dioctylphthalate are presented. The impact of gelation on the rheological properties of modified PVC compounds has been revealed. The effect of polystyrene modifiers (suspension and shockproof polystyrene) and fine Ba, Zn-containing polymer-silicate composites on gelation process, the nature of flow curves and rheological properties, i. e. the flow index and liquid limit of plasticized poly(vinyl chloride) have been detected.

Key words: poly(vinyl chloride), modification, gelation, polystyrene, rheology.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Використання матеріалів на основі пластифікованого полівінілхлориду (ПВХ) зумовлено комплексом цінних експлуатаційних властивостей, а також великим асортиментом композицій для виробів різного призначення: у будівельній індустрії – лінолеумів, миючих шпалер, гофрованих шлангів; радіотехнічній – для ізоляції кабельної продукції; в автомобілебудуванні – антикорозійні, ущільнюючі, абразивостійкі та ізоляційні покриття тощо. Широке використання виробів з ПВХ також обумовлене різноманіттям технологічних процесів для переробки пластифікованого ПВХ: каландрування, екструзія, лиття під тиском тощо [1, 2]. Усі ці методи переробки супроводжуються фізико-хімічними процесами, які, насамперед, обумовлені взаємодією між макромолекулами ПВХ

та пластифікатора. При цьому однією з основних технологічних стадій переробки пластифікованого ПВХ є стадія желювання, яка значною мірою визначає технологічні та експлуатаційні характеристики матеріалів, технологічні параметри і умови переробки ПВХ пластикатів [3]. У зв'язку з цим дослідженню фізико-хімічних процесів, які відбуваються під час желювання і впливають на реологічні характеристики композицій, приділяється підвищена увага.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для надання ПВХ пластикатам необхідних технологічних та експлуатаційних характеристик разом з іншими фізико-хімічними перетвореннями їх піддають желюванню. Під час желювання відбувається набрякання дрібнодисперсного ПВХ з постійним зниженням частки вільного пластифікатора [4]. При цьому пластифікатор абсорбується частинками ПВХ, збільшує їх об'єм, внаслідок чого вони безпосередньо контактують між собою. З підвищенням температури процес проникнення пластифікатора прискорюється і концентрація пластифікатора вирівнюється у всьому об'ємі матеріалу. Дрібнодисперсні частинки ПВХ зберігають межі поділу, а при підвищенні температури відбувається монолітизація матриці, що супроводжується міжмолекулярними взаємодіями за участю прохідних ланцюгів або їх сегментів. Під час желювання формується фізична сітка з макромолекул ПВХ, вузли якої утворені кристалітами, які існують і при достатньо високих температурах 210-230°C [5].

На фізико-хімічні процеси (дифузія, абсорбція, набрякання тощо), які відбуваються під час желювання ПВХ пластикатів, суттєво впливають температура, компонентний склад (насамперед, наявність термопластичних модифікаторів), тривалість нагрівання, природа та вміст пластифікатора [6]. Повнота проходження фізико-хімічних процесів під час желювання впливає на вибір технологічних параметрів та умов переробки пластифікованих ПВХ матеріалів, на їх реологічні характеристики [7].

Мета роботи. Встановити вплив природи полістирольних модифікаторів на фізико-хімічні процеси під час желювання ПВХ пластикатів та на їхні реологічні характеристики (в'язкість, індекс течії, границя текучості).

Експериментальна частина. Готували дослідні зразки змішуванням ПВХ марки Lacovul PB1156 з попередньо розчиненим полістирольним модифікатором (суспензійний полістирол ПСС-500 або удароміцний полістирол марки УПМ-825) у діоктилфталаті (ДОФ) та металовмісним полімер-силікатним композитом (ПСК), який був отриманий внаслідок сумісного осадження поверхнево-активних полімерів та водорозчинних силікатів під дією барію і цинку хлоридів за розробленою технологією [8, 9].

Желювання зразків проводилось у термошафі 2В-131 впродовж 1 год за температури 90 °С.

Реологічні дослідження проводили за допомогою ротаційного віскозиметра "Rheomat-30" в інтервалі швидкостей зсуву 5-450 с⁻¹ з використанням системи коаксіальних циліндрів згідно ISO 3219.

Результати досліджень та їх обговорення. Для встановлення впливу природи полістирольного модифікатора та процесу желювання на в'язкість пластифікованих ПВХ композицій були проведені віскозиметричні дослідження, результати яких наведено на рис. 1.

Слід зазначити, що процес желювання призводить до суттєвого збільшення значень в'язкості у всьому досліджуваному діапазоні швидкостей зсуву незалежно від природи полістирольного модифікатора. Таке збільшення значення в'язкості ПВХ пластифікованих композицій після желювання, очевидно, зумовлено набряканням ПВХ у пластифікаторі та утворенням щільнішої флукуаційної сітки між макромолекулами ПВХ між собою та модифікатора. Як бачимо, спостерігається суттєве зниження значення в'язкості композицій як до, так і після желювання при швидкостях зсуву в діапазоні 30–60 с⁻¹. Саме при цих швидкостях зсуву, очевидно, і відбувається часткове руйнування флукуаційної сітки, що зумовлено як зростанням рухливості сегментів

макромолекул, так і особливостями руйнування надмолекулярних структур. Водночас спостерігається деяке зростання значення в'язкості модифікованих композицій при швидкості зсуву $\approx 80-120 \text{ c}^{-1}$. Швидше за все це зумовлено перерозподілом міжмолекулярних взаємодій гідрофобного характеру між макромолекулами ПВХ та полімерного модифікатора. Слід зазначити, що природа полістирольного модифікатора не впливає на залежність в'язкості від швидкості зсуву для композицій, які не піддавались желюванню (рис. 1, а). Суспензійний ПС більшою мірою впливає на залежність значень в'язкості композицій, що піддавались желюванню, від швидкості зсуву, ніж удароміцний, в структурі якого містяться гнучкі каучукоподібні сегменти.

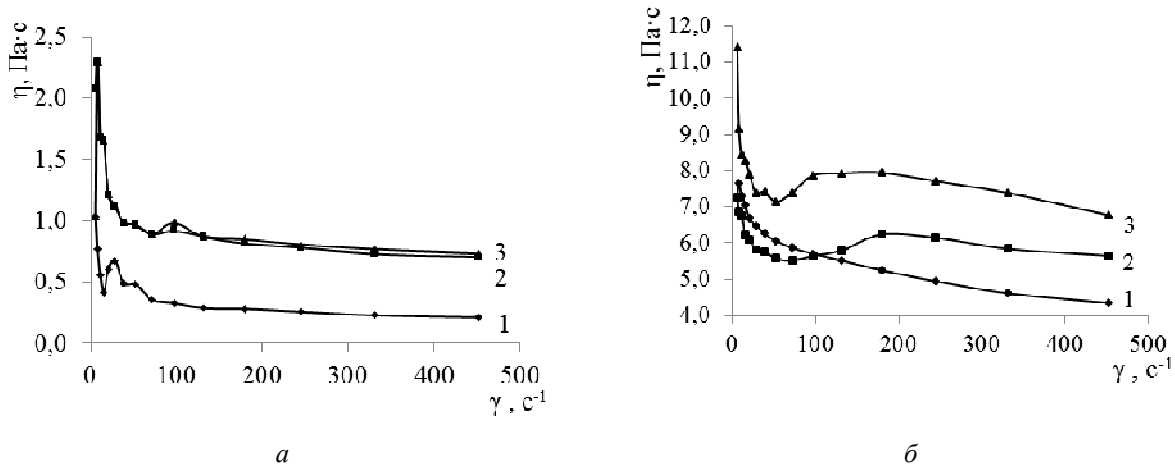


Рис. 1. Залежність в'язкості модифікованих ПВХ композицій від швидкості зсуву: а – без желювання; б – після желювання. Склад композиції (мас. ч.): 1 – ПВХ: ДОФ = 20:80; 2 – ПВХ: УПМ: ДОФ = 16:4:80; 3 – ПВХ: ПС: ДОФ = 16:4:80

Оскільки ПВХ пластикати переробляють в широкому інтервалі напружень і швидкостей зсуву, співвідношення між якими характеризує вплив на технологічні характеристики матеріалу під час переробки, для досліджуваних матеріалів було побудовано залежності у вигляді кривих течії пластифікованих ПВХ матеріалів залежно від природи модифікатора та умов желювання, які наведено на рис. 2.

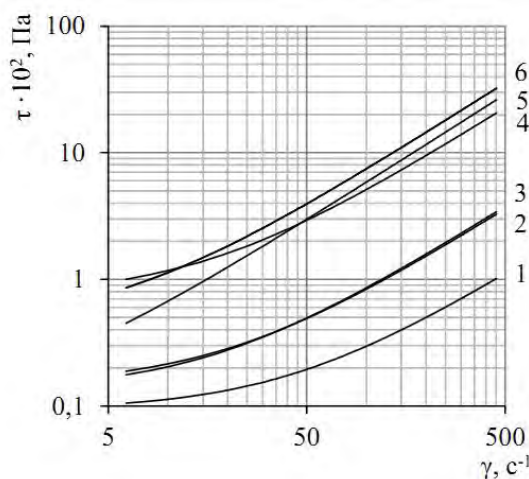


Рис. 2. Криві течії модифікованих ПВХ пластикатів. Склад композиції (мас. ч.): 1,4 – ПВХ: ДОФ = 20:80; 2,3,5,6 – ПВХ: ПС(УПС): ДОФ = 16:4:80; 1-3 – без желювання; 4-6 – після желювання. Модифікатор: 1,4 – без модифікатора; 2,5 – УПС; 3,6 – ПС

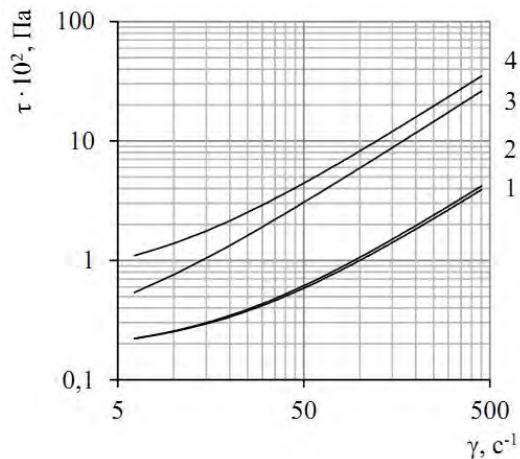


Рис. 3. Криві течії наповнених модифікованих ПВХ пластикатів. Склад композиції (мас. ч.): 1-4 – ПВХ: ПС(УПС): ДОФ: ПСК = 15:4:80:1; 1,2 – без желювання; 3,4 – після желювання. Модифікатор: 1,3 – ПС; 2,4 – УПС

Введення ПС модифікаторів, незалежно від їх природи, призводить до зростання значень напруження зсуву. Після стадії желювання значення напружень зсуву закономірно зростають. Як бачимо, характер кривих течії модифікованих матеріалів, які не піддавались желюванню, є подібний між собою як в неньютонівській, так і в ньютонівській області течії. Для немодифікованих композицій, які піддавались желюванню, характер кривих течії є подібним до желюваних композицій. Для модифікованих композицій спостерігаються відчутні зміни напруження від швидкості зсуву, особливо в області швидкостей зсуву до 50 c^{-1} . Це, очевидно, пов'язано з тим, що введення полістирольних модифікаторів призводить до зменшення внутрішнього тертя та зміщення початку аномалії в'язкості. Менш відчутний прояв аномалії в'язкості для желюваних модифікованих пластикатів, швидше за все, зумовлений перерозподілом міжмолекулярних взаємодій між макромолекулами ПВХ і модифікатора під час желювання та утворенням флуктуаційної сітки, у вузлах якої частина кристалітів ПВХ заміщена на сегменти макроланцюгів модифікатора.

На характер кривих течії матеріалів на основі модифікованих ПВХ пластикатів, які являють собою багатокомпонентні системи, також впливатиме і введення дрібнодисперсних додатків, зокрема Ва, Zn-вмісних ПСК композитів, які в цих матеріалах відіграватимуть і роль термостабілізаторів [10]. Як бачимо (рис. 3), характер кривих течії модифікованих ПВХ матеріалів наповнених ПСК, що були піддані желюванню, не залежить від природи полістирольного модифікатора. Після стадії желювання спостерігається зростання в'язкості наповнених модифікованих ПВХ пластикатів. Матеріали, модифіковані удароміцним ПС, відзначаються вищими значеннями напруження зсуву.

Особливості течії полімерних матеріалів характеризуються індексом течії n , який визначений з графічної залежності $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$ для двох діапазонів швидкостей зсуву: $5-50 \text{ c}^{-1}$ і $50-450 \text{ c}^{-1}$ (табл. 1).

Таблиця 1

Індекс течії модифікованих ПВХ пластикатів

№ з/п	Склад композиції, мас. ч.					n	
	ПВХ	ДОФ	ПСС	УПС	ПСК	Без желювання	Після желювання
1	20	80	-	-	-	0,77*	0,88
						0,61**	0,84
2	16	80	4	-	-	0,53	0,88
						0,86	0,97
3	15	80	4	-	1	0,44	0,83
						0,88	1,00
4	16	80	-	4	-	0,53	0,90
						0,84	1,00
5	15	80	-	4	1	0,49	0,85
						0,87	0,91

* - швидкість зсуву $5-50 \text{ c}^{-1}$;

** - швидкість зсуву $50-450 \text{ c}^{-1}$.

Криві течії модифікованих ПВХ композицій характеризуються двома різними областями течії, які відрізняються між собою залежністю напруження зсуву від швидкості зсуву. У діапазоні швидкостей зсуву $5-50 \text{ c}^{-1}$ для композицій, що не піддавались желюванню, спостерігається зниження значення індексу течії для всіх композицій, а в діапазоні $50-450 \text{ c}^{-1}$ – зростання, що очевидно, зумовлено перерозподілом міжмолекулярних взаємодій і їх впливом на характеристики флуктуаційної сітки, а також різним характером впливу модифікатора в різних областях швидкостей зсуву. Причому матеріали, в складі яких додатково присутній ПСК, відзначаються суттєвішим зниженням значення n . У діапазоні швидкостей зсуву $50-450 \text{ c}^{-1}$ модифіковані ПВХ

композиції, що не піддавались желюванню, мають вищі значення індексу течії незалежно від природи полістирольного модифікатора.

Після стадії желювання модифіковані ПВХ композиції відзначаються зростаннями значення індексу течії незалежно від природи полістирольного модифікатора. В інтервалі швидкостей зсуву 50-450 с⁻¹ течія ПВХ пластикатів модифікованих як удароміцним, так і суспензійним ПС, а також, які містять ПСК, відзначається індексом течії ≈ 1 , що свідчить про ньютонівський характер течії. У даному випадку на зміну характеру течії ПВХ композицій, очевидно, впливають фізико-хімічні чинники, які зумовлені як введенням модифікаторів різної природи, так і більшою рухливістю сегментів макромолекул при підвищених температурах під час желювання. Під час стадії желювання внаслідок впливу температури макромолекули полістирольного модифікатора проникають у набряклі ПВХ агломерати, спричиняючи морфологічні зміни у ПВХ.

Течія полімерних матеріалів характеризується границею текучості, яка є наслідком існування просторової флуктуаційної сітки, що пов'язано з ван-дер-ваальсовими, електростатичними, полярними взаємодіями між макромолекулами та іншими компонентами. Чим нижче значення границі текучості, тим менше затрат необхідно для приведення матеріалу в текучий стан та підтримки течії матеріалу на необхідному для переробки рівні.

Значення границі текучості ($\tau_{сп.}$) визначали з графічної залежності $\tau = f(\dot{\gamma})$ і екстраполяції її до $\dot{\gamma}_0$. Отримані значення $\tau_{сп.}$ для модифікованих ПВХ пластикатів наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Границя текучості модифікованих ПВХ композицій

№ з/п	Склад композиції, мас. ч.					$\tau_{сп.}$, Па	
	ПВХ	ДОФ	ПСС	УПС	ПСК	Без желювання	Після желювання
1	20	80	-	-	-	9,3	73,2
2	16	80	4	-	-	14,6	42,6
3	15	80	4	-	1	16,6	18,6
4	16	80	-	4	-	13,2	-
5	15	80	-	4	1	17,1	-

Для немодифікованих композицій спостерігається значне зростання значення границі текучості після желювання, що зумовлено як взаємним проникненням макромолекул ПВХ і пластифікатора, так і утворенням флуктуаційної сітки з меншою міжвузловою молекулярною масою. Виявлено, що введення полістирольного модифікатора призводить до зростання значення границі текучості полівінілхлоридних композицій, які не піддавались желюванню, і до зниження – після желювання. Такі особливості зміни значення границі текучості модифікованих ПВХ композицій, швидше за все, пов'язані з перерозподілом міжмолекулярних взаємодій між макромолекулами ПВХ і модифікатора, з впливом макромолекул полістирольного модифікатора на набрякання макромолекул ПВХ у пластифікаторі під час стадії желювання, а також заповненням вільного об'єму, що утворився внаслідок розпаду агломератів ПВХ, сегментами макромолекул модифікатора. Поряд з цим, ПСК дещо збільшує значення границі модифікованих композицій, які не піддавались желюванню.

Встановлені залежності зміни границі текучості ПВХ композицій модифікованих як термопластичними полістирольними додатками, так і ПСК, допомагають прогнозувати зміни технологічних параметрів переробки пластифікованих матеріалів на основі ПВХ.

Висновки. Встановлено вплив природи полістирольного модифікатора (удароміцний та суспензійний полістирол) на фізико-хімічні закономірності процесу желювання ПВХ пластикатів. Виявлено, що суспензійний ПС більшою мірою, ніж удароміцний, підвищує значення в'язкості композицій на основі пластифікованого ПВХ під час желювання, що є наслідком перерозподілу міжмолекулярних взаємодій з утворенням щільнішої флуктуаційної сітки за участю різнорідних

макромолекул. Виявлено, що полістирольний модифікатор та дрібнодисперсний полімер-силікатний наповнювач впливають на характер кривих течії ПВХ композицій, а також на індекс течії та границю текучості.

1. Patrick S. G. *Practical guide to Polyvinyl chloride*. UK: Rapra technology limited. – 2005. – P. 162. 2. Burgess R. H. *Manufacture of processing of PVC*. UK: Elsevier applied science publishers ltd. – 1986. – p. 206. 3. Garcia J. *Rheological study of the influence of the plasticizer concentration in the gelation and fusion processes of pvc plastisols* / J. Garcia, A. Marcilla // *Polymer*. – 1998. – vol. 39, № 15, P. 3507-3514 4. Rabinovich E., Summers J. *Poly(vinyl chloride) process morphology* // *Journal of Vinyl Technology*. – 1980. – vol. 2. - № 3. – P. 165–168. 5. Summers J. *The nature of poly(vinyl chloride) crystallinity – the microdomain structure* // *Journal of Vinyl Technology*. – 1981. – vol. 3. – №2. – P. 107–110. 6. Ульянов В. М. и др. *Поливинилхлорид*. М.: Химия. – 1992. – с. 288. 7. Garcia J. *Rheological study of the influence of the plasticizer concentration in the gelation and fusion processes of pvc plastisols* / J. Garcia, A. Marcilla // *Polymer*. – 1998. – vol. 39, № 15. - P. 3507–3514. 8. Ганчо А. В. *Структура і властивості композитів на основі поліпропілену та полімер-силікатного модифікатора* / А. В. Ганчо, В. Є. Левицький, А. С. Масюк // *Східно-Європейський журнал передових технологій*. – 2011. – Т. 5, № 6 (53). – С. 54–57. 9. Levytskyj V. *Influence of the silicate modifier nature on the structure and properties of polycapromide* / V. Levytskyj, V. Kochubei, A. Gancho // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2013. – vol. 7, Issue 2. – P. 169-172. 10. Ismet Gokcel H. *Effects of mixed metal stearates on thermal stability of rigid PVC* / H. Ismet Gokcel, D. Balkose, U. Kakturk // *European polymer journal*. – 1999. – vol. 35. – P. 1501–1508.