

Д. С. Самойлюк, В. Є. Левицький, Т. В. Гуменецький, О. М. Фігурка
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ЗАКОНОМІРНОСТІ СТРУКТУРУВАННЯ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДОМ ПОЛІЕСТЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

О Самойлюк Д. С., Левицький В. Є., Гуменецький Т. В., Фігурка О. М., 2015

Досліджено вплив полімерного модифікатора полівінілхлориду (ПВХ) та метал-силікатних наповнювачів на фізико-хімічні закономірності структурування ненасиченої поліестерної смоли. Встановлено, що введення у поліестерну композицію Zn-вмісних силікатних утворень сповільнює швидкість тверднення, а введення Ni-вмісних силікатних утворень і ПВХ пришвидшує процес тверднення поліестерних олігомерів. Запропоновано можливий механізм структурування ненасичених поліестерних смол у присутності полівінілхлориду та металовмісних полімерів-силікатних утворень.

Ключові слова: поліестер, олігомер, модифікування, метал-силікатний наповнювач, полівінілхлорид

The influence of polyvinyl chloride (PVC) polymer modifier and metal-silicate fillers on the physico-chemical regularities of unsaturated polyester resin patterning. The results suggest that adding Zn-containing silicate structures in polyester composition leads to slower cure rate, while introduction of Ni-containing silicate structures and PVC accelerates process of curing of polyester oligomers. A possible mechanism for patterning the unsaturated polyester resins in the presence of polyvinyl chloride and metal-containing polymers, the silicate structures, has been suggested.

Key words: polyester, oligomer, modification, metal-silicate filler, poly(vinyl chloride)

Постановка проблеми. Ненасичені поліестери – термореактивні олігомери, що знаходять широке застосування у вигляді волокон, пластмас, композитів і покриттів, а також як зв'язне для композиційних матеріалів, армованих пластиків, заливочних і просочувальних смол, клеїв і плівкотвірних [1]. Вони вигідно відрізняються від інших термореактивних полімерів тим, що мають невисоку в'язкість і здатні тверднути за кімнатної температури без виділення побічних продуктів. У зв'язку з цим виникає необхідність у створенні нових поліестерних матеріалів з комплексом цінних експлуатаційних і технологічних властивостей. Одержання таких матеріалів забезпечується направленим регулюванням структурної сітки поліестерної матриці внаслідок введення в склад поліестерної композиції модифікаторів різної природи і метал-силікатних наповнювачів [2]. Передбачається, що використання полімерного модифікатора, зокрема полівінілхлориду (ПВХ), та дрібнодисперсних метал-силікатних наповнювачів дасть змогу напрямлено регулювати процес структурування зв'язного завдяки формуванню граничного шару з різним ступенем залишкових напружень.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Композиції на основі ненасичених поліестерних смол являють собою розчини ненасичених олігомерів у мономері, найчастіше у стиролі, що здатен до кополімеризації з поліестером. Такі особливості проведення процесу пов'язані з тим, що швидкість кополімеризації подвійних зв'язків поліестеру з подвійними зв'язками мономеру значно вища, ніж швидкість взаємодії подвійних зв'язків поліестеру між собою.

Для підвищення швидкості тверднення поліестерної смоли до складу її композиції додатково вводять пероксид метилетилкетону (ПМЕК), що забезпечує взаємодію реакційних ланцюгів мономеру стиролу з ненасиченими зв'язками поліестеру. У випадку проведення процесу тверднення смоли при кімнатній температурі використовують прискорювачі на основі окисно-відновних систем з солей металів змінного ступеня окиснення (найчастіше кобальту нафтенату). Ініціююча дія таких сполук зумовлена їх здатністю залежно від валентного стану приєднувати або віддавати електрон валентнонасиченій частинці, що призводить до утворення вільних радикалів [3].

Мета роботи. Встановити фізико-хімічні закономірності впливу полімерного модифікатора (полівінілхлориду) та метал-силікатних наповнювачів різної природи на процес структурування поліестерних олігомерів.

Матеріали та методи досліджень. Для досліджень використовували ненасичену поліестерну смолу марки Estromal 11. LM – 02. Для модифікування поліестерної смоли використовували полівінілхлорид марки Lacovyl PB 1156 та метал-силікатні наповнювачі різних типів. Метал-силікатні наповнювачі були попередньо одержані внаслідок сумісного осадження водорозчинних полімерів: полівінілового спирту і полівінілпіролідону з натрієвого рідкого скла за дії хлоридів металів різної природи і (або) хлоридної кислоти [4]. Для інгібування процесу тверднення ненасиченої поліестерної смоли використовувалися похідні 1,4 – нафтохінонів, а саме амінокислотні похідні 1,4 – нафтохінону: 3-(3-хлоро-1,4-діоксо-1,4-дигідронафталеніл-2-аміно)-пропіонову кислоту та 3-[3-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гідроксифеніл)-1,4-діоксо-1,4-дигідронафталеніл-2-аміно]-пропіонову кислоту, що були одержані згідно методики [5].

Тверднення поліестерних композитів відбувалося у присутності прискорювача кобальту нафтенату та ініціатора пероксиду метилетилкетону при кімнатній температурі.

Вплив полімерного модифікатора та полімер-силікатного наповнювача на закономірності тверднення ненасичених поліестерних смол з'ясовували за допомогою віскозиметричних (на Rheomat – 30 і за методом Брукфільда) та термометричних досліджень. Доцільність проведення віскозиметричних досліджень для встановлення закономірностей тверднення смоли в присутності полімерного модифікатора і полімер-силікатного наповнювача зумовлена тим, що під час структурування поліестерної матриці відбувається зміна значень в'язкості композицій. В'язкість композицій на Rheomat – 30 визначали у вимірювальній комірці за постійної швидкості зсуву $28,5 \text{ c}^{-1}$.

В'язкість поліестерних композицій методом Брукфільда визначали згідно з ISO 2555 - 89 за допомогою перерахунку крутного моменту, необхідного для обертання шпинделя приладу з постійною швидкістю при зануренні його в досліджувану композицію. Суть методу полягала в реєстрації моменту опору обертанню внутрішнього циліндра вимірювальної ячейки з досліджуваною композицією при різних градієнтах швидкості зсуву.

Визначали максимальну температуру тверднення поліестерної смоли згідно з ГОСТ 21970-76. Суть методу полягає у неперервному визначенні температури композиції в процесі її тверднення.

Результати досліджень та їх обговорення. На процес тверднення ненасиченої поліестерної смоли та властивості готового продукту значно впливає введення до складу композиції як полімерного модифікатора, так і полімер-силікатних наповнювачів, які здатні змінювати швидкість хімічних взаємодій на кожній стадії процесу тверднення, а також понижувати рівень залишкових напружень у полімерній структурованій матриці композиту, понижувати значення технологічної усадки та направлено регулювати комплекс експлуатаційних і технологічних характеристик [6].

Введення полівінілхлориду як полімерного модифікатора та полімер-силікатних наповнювачів в поліестерну композицію дає можливість регулювати процес тверднення зв'язного завдяки формуванню граничного шару з меншим ступенем структурування [7].

Результати віскозиметричних досліджень з використанням Rheomat – 30 та за методом Брукфільда наведено на рис. 1 та 2 відповідно.

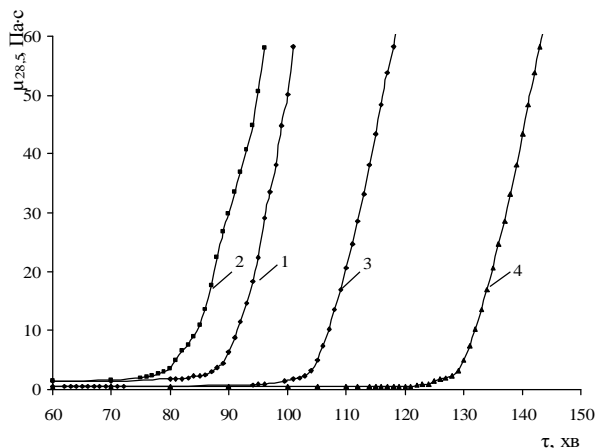


Рис. 1. Кінетичні залежності в'язкості поліестерних композицій під час їх тверднення в присутності модифікатора (2 % мас.): 1 – нікель-силікатний; 2 – ПВХ; 3 – немодифікована поліестерна смола; 4 – цинк-силікатний. Швидкість зсуву 28,5 сек⁻¹

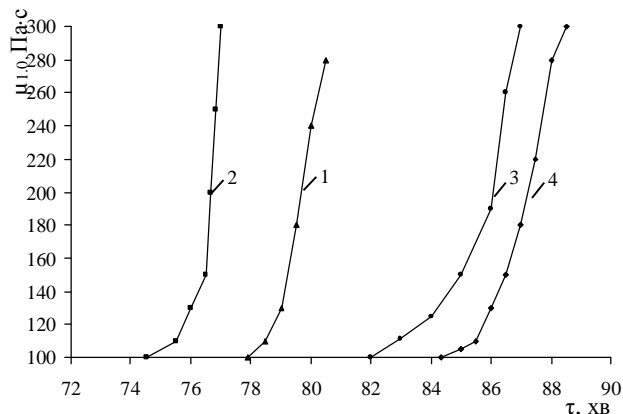


Рис. 2. Кінетичні залежності в'язкості за методом Брукфільда поліестерних композицій під час тверднення в присутності модифікатора (2 % мас.): 1 – нікель-силікатний; 2 – ПВХ; 3 – немодифікована поліестерна смола; 4 – цинк-силікатний. Швидкість зсуву 1 сек⁻¹

Як бачимо на рис. 1, для всіх досліджуваних композицій, незалежно від природи компонентів спостерігається стрімке наростання значення в'язкості після 70–120 хв тверднення поліестерної смоли.

При введенні в композицію ПВХ спостерігається найшвидше наростання в'язкості досліджуваної системи. Пришвидшення процесу тверднення поліестерної композиції, яка містить ПВХ, очевидно, зумовлено кількома чинниками: більшим значенням в'язкості вихідної композиції, можливим матричним ефектом макромолекул ПВХ відносно молекул стиролу та безпосередньою участю макромолекул полімерного модифікатора в реакціях передавання ланцюга та обриву.

Слід зазначити, що природа метал-силікатного наповнювача значною мірою впливає на процес структурування олігомерних композицій.

Встановлено, що введення в реакційне середовище нікель-силікатних утворень пришвидшує процес тверднення поліестерної композиції, а введення цинк-силікатних утворень має протилежний ефект. Це зумовлено як різною активністю металів щодо впливу на окремі стадії процесу тверднення смоли, особливо на стадію активування, так і різною природою функційних поверхнево-активних груп дрібнодисперсних метал-силікатних утворень, зокрема кислотно-основними характеристиками поверхні.

Значення в'язкості композицій під час тверднення, які визначені за методом Брукфільда (рис. 2), дещо відрізняються від значень в'язкості, які визначені на Rheomat – 30 (рис. 1). Це пов'язано з використанням індентора іншої форми (товщина робочої поверхні приблизно 2 мм) та іншим значенням швидкості зсуву – 1 сек⁻¹. Поряд з цим, слід звернути увагу на однотипність характеру залежностей зміни в'язкості з часом незалежно від методу досліджень.

На підставі проведених за двома методами віскозиметричних досліджень встановлено, що введення Zn-вмісних силікатних утворень у кількості 2 % мас. до складу поліестерної композиції призводить до збільшення величини індукційного періоду, тобто до сповільнення швидкості тверднення. Така особливість спостерігається для обох методів визначення в'язкості (рис. 1, крива 4 та рис. 2, крива 4). Однак, введення Ni-вмісних силікатних утворень до складу композиції пришвидшує процес тверднення поліестерних олігомерів (рис. 1, крива 1 та рис. 2, крива 1).

У випадку формування поліестерного композиту, що містить Zn-вмісний силікатний наповнювач, який сповільнює процес тверднення смоли, очевидно, створюється можливість

збільшення міцнісних характеристик композиту, а у композитах, до складу яких входить Ni-вмісний силікатний наповнювач, що пришвидшує процес структурування зв'язного, створюються умови для формування структури з високими внутрішніми напруженнями.

Для встановлення фізико-хімічних чинників впливу природи модифікаторів на структурування поліестерних композицій було проведено термометричні дослідження. Одержані результати наведено на рис. 3.

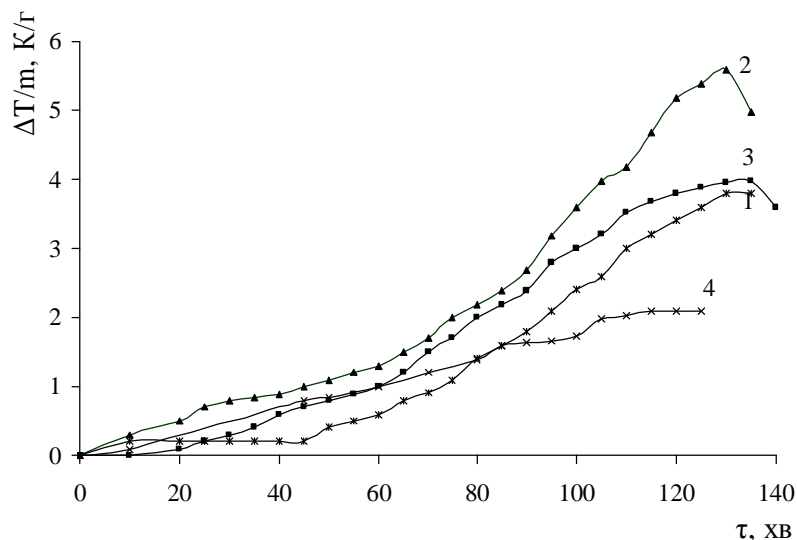


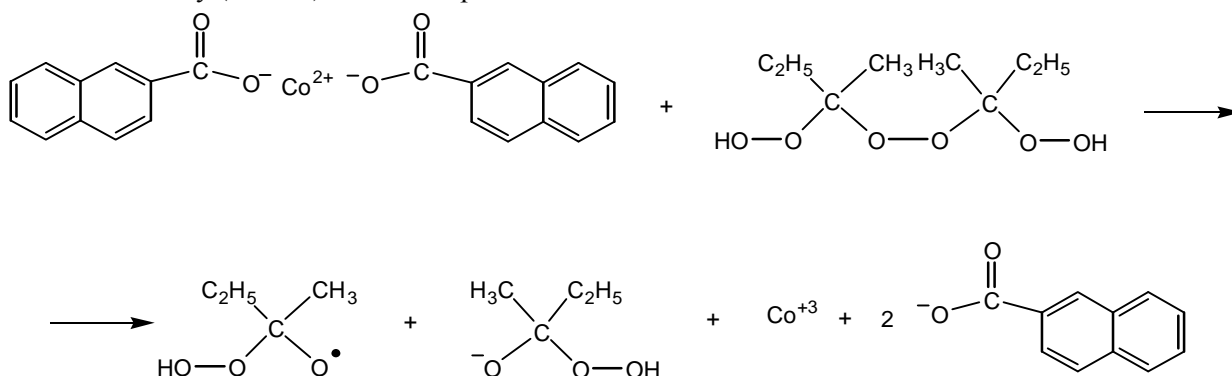
Рис. 3. Термометричні залежності тверднення поліестерних композицій в присутності модифікаторів різної природи: 1 – без модифікатора; 2 – PBX; 3 – нікель-силікатний; 4 – цинк-силікатний

Тверднення всіх композицій незалежно від природи модифікатора супроводжується достатньо високим екзотермічним ефектом. Зміна величини теплового ефекту тверднення поліестерних композицій залежно від природи модифікатора корелює з результатами вискозиметричних досліджень, які наведені вище. Найбільшим тепловим ефектом характеризується поліестерна композиція, до складу якої входить полівінілхлорид.

Відмінність термометричних залежностей композицій, які відрізняються природою метал-силікатних наповнювачів, очевидно, зумовлена різним характером міжмолекулярних взаємодій між компонентами системи, а також різною електронегативністю досліджуваних металів.

Найбільшим є вплив модифікаторів на процес тверднення ненасиченої поліестерної смоли, очевидно, на стадії активування, де пероксид метилетилкетону взаємодіє з кобальтом нафтенатом. ПМЕК містить пероксидний зв'язок, що здатен у присутності кобальту нафтенату легко руйнуватися під впливом зовнішніх чинників, утворюючи при цьому вільні радикали. Утворені радикали, своєю чергою, ініціюють полімеризацію стиролу та процес тверднення ненасиченої поліестерної смоли.

Згідно із Габером–Вейссом [2], схематично взаємодію кобальту нафтенату з пероксидом метилетилкетону (ПМЕК) можна зобразити так:



Утворені радикали і йони проявляють різну активність під час взаємодії з подвійними зв'язками мономеру та поліестерної смоли, що значною мірою залежить від природи металу полімер-силікатного композиту.

Процес структурування ненасиченої поліестерної смоли за дії системи пероксид метилетилкетону – кобальту нафтенат, насамперед, зумовлений наявністю вільних радикалів, що підтверджено результатами термометричних досліджень композицій, які містять інгібітори радикальних процесів, зокрема 3-(3-хлоро-1,4-діоксо-1,4-дигідронафталеніл-2-аміно)-пропіонову кислоту та 3-[3-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гідроксифеніл)-1,4-діоксо-1,4-дигідронафталеніл-2-аміно]-пропіонову кислоту. Одержані результати наведено на рис.4.

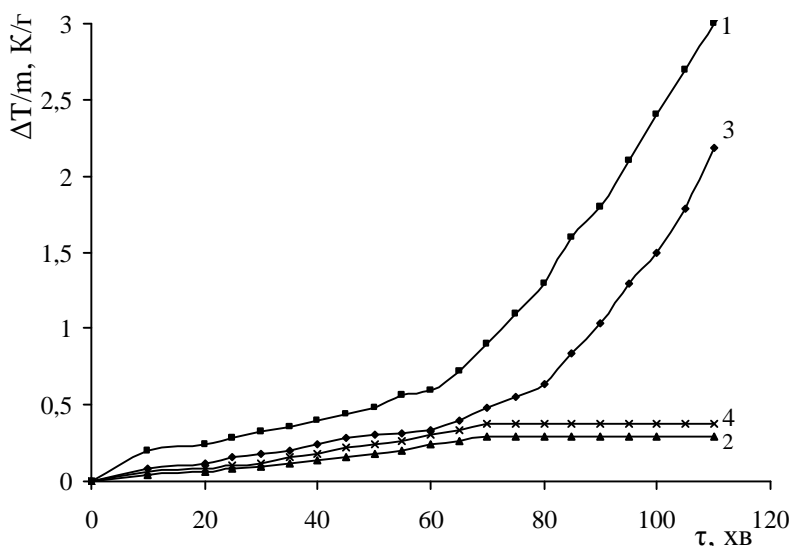


Рис. 4. Твердження поліестерної композиції в присутності інгібітора 3-(3-хлоро-1,4-діоксо-1,4-дигідронафталеніл-2-аміно)-пропіонової кислоти (2) та 3-[3-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гідроксифеніл)-1,4-діоксо-1,4-дигідронафталеніл-2-аміно]-пропіонової кислоти (3,4) (% мас.): 1- 0; 2 – 0,003; 3 – 0,003; 4 - 0,0165

Як бачимо, введення досліджуваних сполук призводить до відчутного зменшення величини теплового ефекту процесу структурування ненасиченої поліестерної смоли, що зумовлено їх інгібуючою дією. Похідні просторово екранованих 1,4 – нафтохінонів підсилюють антиоксидантні властивості матеріалів.

Висновок. Виявлено, що на процес твердження поліестерної ненасиченої смоли значно впливає введення до складу поліестерної композиції як полімерного модифікатора, так і метал-силікатних наповнювачів, які дають змогу напрямлено регулювати процес структурування зв'язного завдяки формуванню граничного шару з різним ступенем залишкових напружень. Введення Zn-вмісних силікатних утворень до складу поліестерної композиції сповільнює швидкість твердження, а введення Ni-вмісних силікатних утворень та ПВХ до складу композиції пришвидшує процес твердження поліестерних олігомерів.

1. Седов Л. Н., Михайлова З. В. Ненасыщенные полиэфиры. – М.: Химия, 1977. – 232 с.
2. Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е., Майзус З. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. – К.: Наука, 1973. – 279 с.
3. Levytskyi V., Laruk Y., Samoiliuk D., Humenetskyi T. Modified poly(vinyl chloride) and polyester composites with polymer – inorganic fillers // Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. volume III. monography. Janusz W. Sikora, Frantisek Greskovic, Oleh Suberlyak., 2015. – P. 92–102.
4. Масюк А. С., Левицький В. Є. Закономірності одержання полімер-