

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”



ЛАРУК ЮРІЙ ВАЛЕРІЙОВИЧ

УДК 678.742.3:678.675

**РОЗРОБЛЕННЯ ПОЛІВІНІЛХЛОРИД-ПОЛІСТИРОЛЬНИХ
ПЛАСТИКАТІВ І КОМПОЗИТІВ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ**

05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів

Автореферат дисертації
на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Національному університеті “Львівська політехніка”
Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Левицький Володимир Євстахович,
Національний університет "Львівська політехніка",
професор кафедри хімічної технології переробки пластмас

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент
Добротвор Ігор Григорович,
Тернопільський національний технічний університет імені
Івана Пулюя, професор кафедри комп'ютерно-
інтегрованих технологій

кандидат технічних наук
Хром'як Уляна Володимирівна,
Львівський державний університет безпеки
життєдіяльності, доцент кафедри екологічної безпеки

Захист відбудеться “13” травня 2016 року о 15 годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті “Львівська політехніка”
(79013, м. Львів-13, пл. Св. Юра, 3/4, VIII н.к., ауд. 339).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету
“Львівська політехніка” (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1)

Автореферат розісланий “6” квітня 2016 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07, д.т.н., проф.



Дзіняк Б.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Широке використання полівінілхлориду (ПВХ) обумовлено наявністю необхідних для споживачів властивостей, що дозволяє переробляти його у різноманітні вироби (листи, профілі, труби, кабелі, лінолеуми, плівки тощо). Внаслідок підвищених вимог до експлуатаційних та технологічних властивостей матеріалів та виробів на основі ПВХ зростає необхідність у їх модифікуванні. Ефективно впливати на морфологію ПВХ матеріалів і, тим самим, на їхні властивості вдається завдяки фізичному модифікуванню цих матеріалів додатками різної природи, зокрема, полімерними та неорганічними. Їх введення дозволяє надавати ПВХ не тільки властивостей, які притаманні окремим компонентам суміші, а й нові властивості, що, насамперед, зумовлено наявністю міжфазних областей різного типу.

Фізичне модифікування ПВХ, що базується на введенні у композицію інших полімерів, відзначається впливом багатьох фізичних та фізико-хімічних чинників, які пов'язані з різноманітністю хімічної та фізичної будови полімерів, міжфазними характеристиками систем, міжмолекулярними взаємодіями тощо.

Введенням інших термопластів, зокрема полістирольних, можна направлено регулювати технологічні та експлуатаційні властивості пластифікованих полівінілхлоридних матеріалів у широкому діапазоні. Серед методів одержання таких матеріалів технологічно раціональним і економічно обґрунтованим вважається попереднє розчинення термопласту у пластифікаторі. Основною перевагою такого методу є рівномірний розподіл полімеру-модифікатора в об'ємі полівінілхлоридного матеріалу. Для модифікування доцільним вважається використання суспензійного та удароміцного полістиролу і акрилонітрилбутадієнстирольного пластику. Попередньо розчинені у пластифікаторі та суміщені з ПВХ вони дозволяють направлено регулювати технологічні та експлуатаційні властивості, зокрема, пружно-пластичні. Внаслідок такого модифікування поряд з підвищенням фізико-механічних та теплофізичних характеристик, очевидно, відбудуватиметься зниження ступеня вивільнення пластифікатора з об'єму матеріалу під час експлуатації.

Полівінілхлоридні матеріали, розроблені внаслідок фізичного модифікування полістирольними пластиками, можуть бути використані в різноманітних галузях промисловості, а також в медицині і в пакувальній індустрії.

Зв'язок роботи з науковими програмами. Дисертаційна робота є складовою частиною науково-дослідної роботи за напрямом кафедри хімічної технології переробки пластмас Національного університету "Львівська політехніка" в межах тем: "Розроблення термопластичних та термореактивних плівкових матеріалів на основі модифікованих полімер-неорганічних композитів" (№ держ. реєстр. 0114U005077) та "Розроблення теоретичних основ створення та переробки композитів і нанокомпозитів на основі модифікованих зв'язних" (№ держ. реєстр. 0110U006170).

Мета і задачі досліджень. Мета роботи полягає в розробленні еластичних термостійких полівінілхлорид-полістирольних пластикатів та композитів на їхній основі з регульованими пружно-пластичними властивостями та зменшеним ступенем вивільнення діестерфталатних пластифікаторів.

Для досягнення основної мети в дисертації було сформульовано такі завдання:

- на підставі огляду науково-технічної літератури та патентних досліджень визначення раціональних технологічних напрямів фізичного модифікування пластифікованих полівінілхлоридних матеріалів;

- встановлення фізико-хімічних закономірностей модифікування ПВХ полістирольними пластиками з розчину діестерфталатного пластифікатора;

- виявлення чинників впливу на сумісність полівінілхлориду і полімерного модифікатора (суспензійний (ПСС) або удароміцний полістирол (УПМ), акрилонітрилбутадієнстирольний (АБС) пластик) залежно від природи пластифікатора і компонентного складу матеріалу;

- дослідження ступеня вивільнення пластифікатора з модифікованих ПВХ матеріалів залежно від вмісту і природи полістирольного додатку;

- встановлення впливу природи і вмісту пластифікатора та полістирольного модифікатора на технологічні, зокрема, реологічні властивості розроблених матеріалів;

- на підставі інструментальних методів досліджень (сканувальна електронна мікроскопія, рентгенографічний аналіз тощо) виявлення впливу природи і вмісту компонентів на надмолекулярну структуру розроблених матеріалів;

- дослідження фізико-механічних, теплофізичних та фізико-хімічних властивостей розроблених матеріалів на основі полівінілхлориду, полістирольного модифікатора і діестерфталатного пластифікатора залежно від їхньої природи, компонентного складу та технологічних параметрів одержання;

- розроблення засад технології одержання ПВХ-полістирольних пластикатів і композитів; принципової технологічної схеми виробництва еластичних модифікованих полівінілхлоридних матеріалів і виробів на їхній основі; встановлення раціональних технологічних параметрів процесів переробки;

- встановлення впливу природи та вмісту дрібнодисперсних металовмісних полімер-силікатних наповнювачів (ПСН) на фізико-механічні та теплофізичні властивості модифікованих полістирольним додатком ПВХ пластикатів;

- виявлення напрямів практичного використання розроблених матеріалів.

Об'єкт досліджень: технологічні та фізико-хімічні закономірності одержання модифікованих полівінілхлоридних пластикатів та композитів.

Предмет дослідження: пластифіковані полівінілхлоридні матеріали, модифіковані полістирольними пластиками та композити на їхній основі.

Методи досліджень. Експериментальні дані одержані з використанням стандартних методик та сучасних методів досліджень. Були використані методи сканувальної електронної і оптичної мікроскопії, ІЧ спектроскопії, рентгенографічного аналізу, динамічно-механічного термічного аналізу, а також реологічні, віскозиметричні, фотоколориметричні, потенціометричні, термомеханічні, фізико-механічні і теплофізичні дослідження. Дослідження проводилися з використанням лабораторних вальців, екструдера "Cellier" типу Item-3017, термопластавтоматів (Toshiba 1S100E і Kuasy 260/100), змішувача (МШЛ-1) тощо; результати оброблялися за допомогою спеціалізованих комп'ютерних програм.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше розроблено ефективний метод модифікування ПВХ пластикатів полістирольними пластиками з розчину діестерфталатного пластифікатора, який відзначається рівномірним розподілом модифікатора в ПВХ матриці, підвищенням сумісності між різнорідними

макромолекулами з формуванням спільної флуктуаційної сітки, що дозволяє направлено впливати на морфологію та властивості модифікованих матеріалів.

Вперше встановлено вплив фізико-хімічних (параметр сумісності полімерів, характер міжмолекулярних і міжфазних взаємодій) та технологічних чинників на процес модифікування ПВХ пластикатів полістиролом суспензійним, полістиролом удароміцним та акрилонітрилбутадієнстирольним пластиком з розчину діестерфталатного пластифікатора, що дало можливість розробити модифіковані матеріали з регульованими пружно-пластичними і підвищеними фізико-механічними і теплофізичними властивостями та зменшеним ступенем вивільнення пластифікатора.

Встановлено вплив природи і вмісту полістирольного модифікатора та діестерфталатного пластифікатора на реологічні та експлуатаційні властивості модифікованих ПВХ пластикатів у взаємозв'язку з їхньою морфологією. Виявлено, що для формування спільної флуктуаційної сітки між полімерними компонентами, надання модифікованим матеріалам високих пружних властивостей вміст полістирольного модифікатора повинен становити 2,8-4,2 % мас.

Виявлено вплив дрібнодисперсних металовмісних ПСН на реологічні (збільшення індекса текучості), фізико-механічні (зростання значення поверхневої твердості на ≈ 30 МПа, числа пружності на ≈ 20 %) теплофізичні (збільшення значення теплостійкості за Віка на $\approx 15-20$ °С) властивості ПВХ матеріалів, який пов'язаний зі зменшенням рухливості молекул пластифікатора під впливом модифікатора, а також ущільненням флуктуаційної сітки.

На підставі виявленого впливу природи і вмісту полістирольного пластику та дрібнодисперсного Ва-, Zn-вмісного полімер-силікатного наповнювача на фізико-хімічні особливості деструкції ПВХ обґрунтовано хімізм деструктивних процесів та компонентний склад і технологічні параметри переробки модифікованих матеріалів.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблені основи технологій одержання модифікованих полістирольними пластиками полівінілхлоридних пластикатів та композитів на їхній основі; обґрунтовано та запропоновано стадії та параметри процесу модифікування, розроблений тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії ПВХ-ПС композитів.

Модифіковані суспензійним полістиролом ПВХ пластикати мають підвищені: міцність під час розривання на 12 МПа, поверхневу твердість на 5 МПа, теплостійкість за Віка на 10-15 К, пружність на 20 %, а також зменшений на 2,5 % ступінь вивільнення діестерфталатного пластифікатора.

Розроблені модифіковані матеріали на основі ПВХ-ПС пластикатів і дрібнодисперсних Ва-, Zn-вмісних ПСН відзначаються підвищеною термостабільністю, що розширює умови їх перероблення та експлуатації.

На підставі виявлених закономірностей запропоновано раціональні технологічні параметри процесу виробництва модифікованих матеріалів на основі полівінілхлоридних пластикатів та полімер-силікатних наповнювачів, розроблено принципову технологічну схему, обґрунтовано стадії, встановлено норми технологічного режиму за стадіями, виготовлено експериментальну партію виробів. Промисловими випробуваннями підтверджена технологічність та ефективність використання модифікованих полівінілхлоридних матеріалів з ПСН для виготовлення еластичних виробів конструкційного призначення.

Особистий внесок дисертанта полягає в опрацюванні методик експерименту, самостійному проведенні досліджень, обробці та аналізі одержаних результатів, формулюванні основних висновків за результатами досліджень. Внесок автора в обґрунтуванні положень, що виносяться на захист, є вирішальним. Оформлення публікацій та доповідей проводилося у співпраці з науковим керівником роботи.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались і обговорювались на: 10-й, 11-й Відкритій науковій конференції Інституту прикладної математики та фундаментальних наук, НУ “ЛП” (Львів, 2012, 2013); VII-й Відкритій Українській конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук (Київ, 2012); 7-й Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю “Хімічні проблеми сьогодення” (Донецьк, 2013); 14-й Всеукраїнській конференції з міжнародною участю студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2013); Міжнародному молодіжному науковому форумі “Ломоносов” (Москва, 2013, 2014); XIII-й Українській конференції з високомолекулярних сполук (Київ, 2013); 3rd International Conference of Young Scientists CCT-2013 (Львів, 2013); VII-й Міжнародній науково-технічній конференції “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (Львів, 2014); VIII-th Ukrainian-Polish conference polymers of special applications (Буковель, 2014); The 2nd CEEP Workshop on Polymer Science (Іасі, 2014); Міжнародній науково-технічній конференції молодих учених та студентів “Актуальні задачі сучасних технологій” (Тернопіль, 2015); Міжнародній науково-технічній конференції “Технологічні і конструктивні аспекти сучасних методів переробки композитів і нанокompозитів” (Львів, 2015); Всеукраїнській студентській науковій конференції з міжнародною участю “Наукова Україна” (Дніпропетровськ, 2015); II міжнародній науковій конференції “Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин” (АРСТОС2) (Львів, 2015); VII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології” (Дніпропетровськ, 2015).

Публікації. За результатами виконаних досліджень опубліковано 27 наукових праць (6 статей у фахових виданнях, з них 2 статті у виданнях України, що входять до міжнародних наукометричних баз; 2 статті у виданнях іноземних держав; 18 тез доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях; отримано патент України на корисну модель).

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, основної частини (п'ять розділів), висновків, списку використаних джерел літератури (223 найменування), 2 додатків; містить 48 рисунків і 16 таблиць. Повний обсяг дисертації – 172 сторінки; обсяг, який займають ілюстрації, таблиці, список використаних джерел і додатків – 39 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету, завдання досліджень, показано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. Викладено основні положення, які виносяться на захист дисертації, дані про апробацію і публікацію результатів досліджень та структуру і обсяг дисертації.

У **першому розділі** проведено огляд науково-технічної літератури за темою дисертації. Детально розглянуто фізико-хімічні основи суміщення і напрямки модифікування ПВХ додатками полімерної природи. Висвітлено вплив полімерних модифікаторів на морфологію та властивості ПВХ матеріалів. Виявлено, що під час суміщення ПВХ з іншими полімерами визначальним чинником впливу на морфологію і властивості модифікованих матеріалів є термодинамічна і технологічна сумісність між компонентами системи, яка, насамперед, обумовлена характером міжмолекулярних і міжфазних взаємодій, що залежать від умов і технологічних параметрів суміщення, природи і вмісту модифікатора, пластифікатора і наповнювача. Звернено увагу на особливості одержання композиційних полівінілхлоридних матеріалів з дрібнодисперсними наповнювачами неорганічної природи, їхні технологічні та експлуатаційні властивості.

У **другому розділі** наведено основні характеристики вихідних матеріалів та методики проведення досліджень. Розроблено методики одержання модифікованих ПВХ матеріалів завдяки попередньому розчиненню ПС модифікатора у діестерфталатному пластифікаторі з подальшим суміщенням з ПВХ. Зразки отримано вальцюванням і екструзією. Для приготування композиційних матеріалів дрібнодисперсні наповнювачі попередньо суміщали з ПВХ у змішувачі барабанного типу МШЛ-1. Опрацьовано методики досліджень реологічних (криві течії, індекс течії, границя текучості, кесонівська в'язкість, показник текучості розтопу), фізико-механічних (границя міцності під час розривання, відносне видовження під час розтягування, поверхнева твердість, числа пружності і пластичності), теплофізичних (теплостійкість за Віка, стійкість до термічної і термоокисної деструкції, термомеханічні криві) та фізико-хімічних (змочуваність поверхні, ступінь вивільнення пластифікатора, вивільнення НСІ за високих температур) властивостей ПВХ пластикатів залежно від природи та вмісту полістирольних модифікаторів, металовмісних полімер-силікатних наповнювачів та пластифікаторів. Морфологію матеріалів та термодинамічну сумісність між компонентами оцінювали на підставі капілярної і ротаційної віскозиметрії розчинів та інструментальних методів (сканувальна електронна і оптична мікроскопія, рентгенографічний аналіз, ІЧ спектроскопія). Опрацьовано методики встановлення впливу компонентів на ступінь "щільності структури" ПВХ матеріалів та параметр сумісності.

У **третьому розділі** встановлено вплив фізико-хімічних і технологічних чинників на процес модифікування полівінілхлоридних пластикатів полістирольними пластиками. Приведено результати віскозиметричних і фотоколориметричних досліджень сумісності ПВХ та полістирольного модифікатора, яку оцінено на підставі параметра сумісності Δb (рис. 1, 2), а також досліджень морфології модифікованих ПВХ матеріалів. Суттєві зміни значення параметра сумісності спостерігаються за вмісту полістирольного модифікатора до 10 мас. ч. Саме за цього вмісту значення Δb (рис. 1) є додатними, що свідчить про притягання між різнорідними макромолекулами ПВХ і ПСС та існування змішаних асоціатів, а отже і про більшу сумісність між компонентами системи.

Зі збільшенням вмісту ПСС, а також за більшої концентрації полімерів у ДОФ, значення Δb спадає, що, очевидно, є наслідком переважаючих взаємодій між однорідними макромолекулами і зниження сумісності між ПВХ і ПСС. Слід відзначити,

що система ПВХ-УПМ характеризується від'ємними значеннями параметра сумісності (рис. 2), що вказує на несумісність полімерних компонентів у розчині.

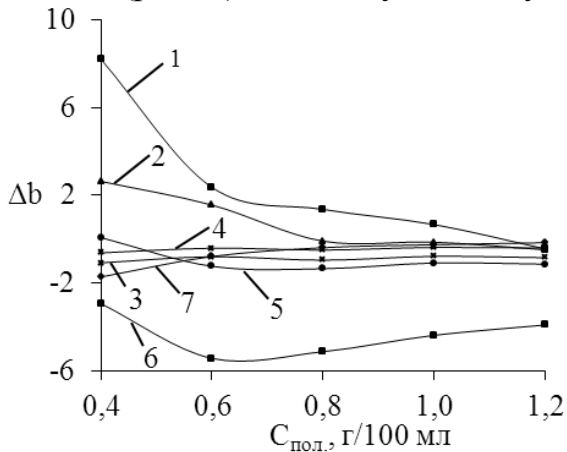


Рис. 1. Залежність параметра сумісності Δb від концентрації полімерів у системі ПВХ-ПСС-пластифікатор, їх співвідношення та природи пластифікатора: 1 – 6 – ДОФ; 7 – ДБФ. Співвідношення полімерів ПВХ:ПСС (мас.ч.): 1 – 95:5; 2 – 90:10; 3, 7 – 80:20; 4 – 50:50; 5 – 20:80; 6 – 5:95.

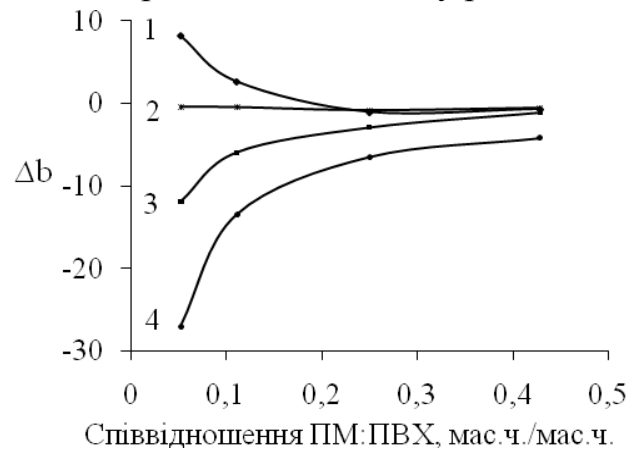


Рис. 2. Залежність параметра сумісності Δb від співвідношення полістирольного модифікатора (ПМ) і ПВХ. Полістирольний модифікатор: 1, 2 – ПСС; 3, 4 – УПМ. Концентрація полімерів, г/100 мл: 1, 4 – 0,4; 2, 3 – 1,2.

Проте, збільшення вмісту УПМ та концентрації полімерів у розчині призводить до збільшення значення Δb і зміни характеру міжмолекулярних взаємодій між різнорідними макромолекулами.

Виявлений вплив вмісту полістирольного модифікатора на сумісність компонентів у діестерфталатному пластифікаторі і характер міжмолекулярних взаємодій підтверджено віскозиметричними і фотокolorиметричними дослідженнями, результати яких наведені на рис. 3.

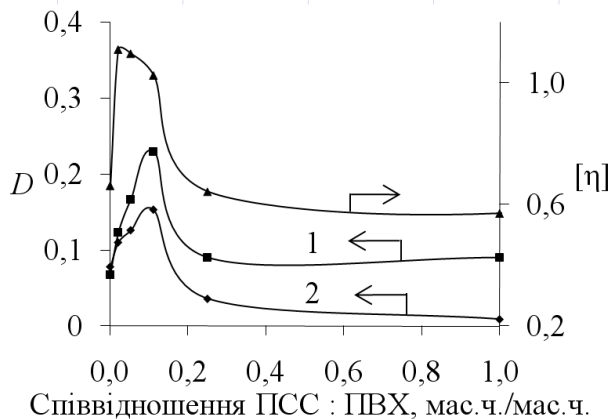


Рис. 3. Залежність оптичної густини (D) та характеристичної в'язкості ($[\eta]$) системи ПВХ-ПСС-ДОФ від співвідношення полімерів. Концентрація розчину полімерів у пластифікаторі, г/100 мл: 1 – 1,2; 2 – 0,4.

Зі збільшенням вмісту ПСС до 10 мас.ч. спостерігається зростання значення характеристичної в'язкості і оптичної густини системи ПВХ-ПСС-ДОФ незалежно від концентрації полімерів у пластифікаторі до 1,2 г/100 мл, подальше збільшення вмісту модифікатора призводить до суттєвого зниження значень цих характеристик. Екстремальний характер залежностей, очевидно, обумовлений конформаційними змінами макромолекул ПВХ з перегрупуванням сегментів під впливом полістирольного модифікатора і пластифікатора, що призводить до впорядкування макромолекул.

кул полімерів, зменшення їхньої рухливості і зміни міжфазних характеристик системи.

Встановлено, що природа і вміст полістирольного модифікатора суттєво впливає на міжфазні характеристики системи ПВХ-діестерфталатний пластифікатор, які в даній роботі були кількісно оцінені за значенням роботи адгезії та кутом змочування поверхні. Змочуваність ПВХ поверхні діестерфталатними пластифікаторами зростає у ряду пластифікаторів: ДІНФ – ДБФ – ДОФ, про що свідчить зростання значення роботи адгезії з 56,9 до 61,7 мДж/м². При цьому використання суміші пластифікаторів призводить до усереднення значення кута змочування та роботи адгезії. Введення полістирольного модифікатора в пластифікатор, незалежно від його природи, призводить до збільшення значення роботи адгезії: так, для системи ДОФ – ПСС до 64,5, а для ДБФ – АБС до 65,9 мДж/м². Це, очевидно, свідчить про однотипний вплив полімерного модифікатора незалежно від його природи і природи діестерфталатного пластифікатора на міжфазні характеристики ПВХ- вмісних систем і на сумісність компонентів в них та, швидше за все, пов'язано зі зміною термодинамічних характеристик систем.

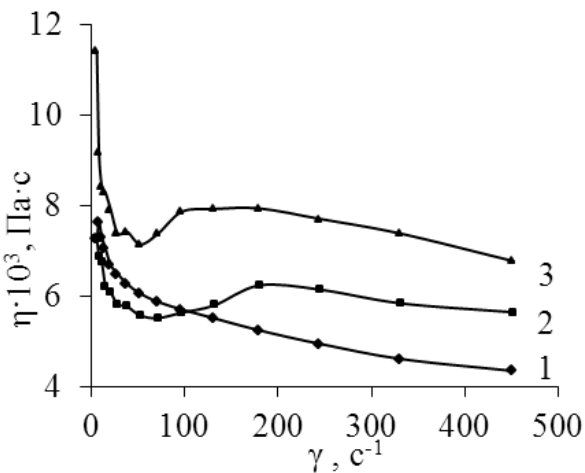


Рис. 4. Залежність в'язкості модифікованих ПВХ композицій від швидкості зсуву після желювання ($T = 363 \text{ K}$, $\tau = 1 \text{ год}$).

Склад композиції (мас.ч.):

- 1 – ПВХ:ДОФ = 20:80;
- 2 – ПВХ: ДОФ:УПМ = 16:80:4;
- 3 – ПВХ: ДОФ:ПСС = 16:80:4.

обумовлено як зростанням рухливості сегментів макромолекул, так і особливостями руйнування надмолекулярних структур. Поряд з цим спостерігається деяке зростання значення в'язкості модифікованих композицій за швидкості зсуву $\approx 80\text{-}120 \text{ с}^{-1}$. Швидше за все, це обумовлено перерозподілом міжмолекулярних взаємодій гідрофобного характеру між макромолекулами ПВХ та полімерного модифікатора.

Введення полістирольного модифікатора незалежно від його природи, призводить до зростання значень напруження зсуву (рис. 5).

Після стадії желювання значення напружень зсуву закономірно зростають. Характер кривих течії модифікованих матеріалів, які не піддавались желюванню, є

У технології полімерних матеріалів, крім розглянутих фізико-хімічних закономірностей, реологічні властивості є визначальними на усіх етапах розроблення матеріалів та їхнього перероблення у виробі. У випадку ПВХ матеріалів особлива увага приділяється стадії желювання, її впливу на сумісність компонентів та реологічні характеристики матеріалів.

Для встановлення впливу природи полістирольного модифікатора та процесу желювання на в'язкість пластифікованих ПВХ композицій були проведені реологічні дослідження, результати яких наведені на рис. 4. Спостерігається суттєве зниження значення в'язкості композицій в діапазоні швидкостей зсуву $30\text{-}60 \text{ с}^{-1}$. Саме за цих швидкостей, очевидно, і відбувається часткове руйнування флукуаційної сітки, що

подібним як в неньютонівській, так і в ньютонівській області течії. Слід відзначити, що для немодифікованих композицій, які піддавались желюванню, характер кривих

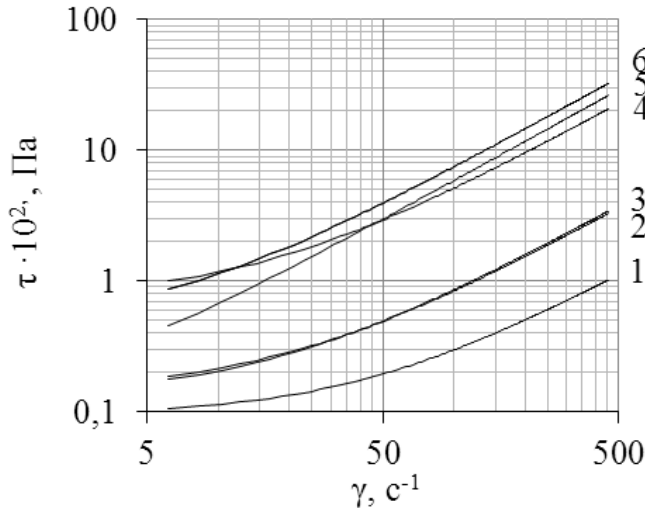


Рис. 5. Криві течії ПВХ композицій.

Склад композиції (мас.ч):

1,4 – ПВХ:ДОФ = 20:80;

2,3,5,6 – ПВХ:ПМ:ДОФ = 16:4:80.

1-3 – без желювання; 4-6 – після желювання.

Модифікатор: 1,4 – без модифікатора;

2,5 – УПМ; 3,6 – ПСС.

частина кристалітів ПВХ заміщена на сегменти макроланцюгів модифікатора.

Вплив ПС модифікатора на в'язкість також підтверджується значеннями індексу течії (n), кесонівської в'язкості (k) і границі текучості ($\tau_{зр.}$) (табл. 1).

Таблиця 1

Реологічні параметри модифікованих ПВХ пластикатів ($\gamma = 50-450 \text{ с}^{-1}$)

№ з/п	Склад композиції, мас.ч.				n	$\tau_{зр.}, \text{Па}$	$k, \text{Па} \cdot \text{с}$
	ПВХ	ДОФ	ПСС	УПМ			
1	20	80	-	-	0,61*	9,3	0,14
					0,84**		73,2
2	16	80	-	4	0,84	13,2	0,61
					1,00		39,5
3	16	80	4	-	0,86	14,6	0,57
					0,97		42,6

* - перед стадією желювання; ** - після стадії желювання.

Слід відзначити, що в діапазоні швидкостей зсуву до 50 с^{-1} для модифікованих композицій, які не піддавались желюванню, спостерігається зниження значення індексу течії з 0,77 до 0,53, а в діапазоні $50-450 \text{ с}^{-1}$ – зростання, що, очевидно, обумовлено перерозподілом міжмолекулярних взаємодій і їх впливом на характеристики флуктуаційної сітки та різним характером впливу модифікатора в різних областях швидкостей зсуву.

Після стадії желювання в інтервалі швидкостей зсуву $50-450 \text{ с}^{-1}$ течія ПВХ пластикатів модифікованих як УПМ, так і ПСС відзначається індексом течії ≈ 1 , що свідчить про ньютонівський характер течії. У даному випадку на зміну характеру

течії є подібним до желюваних композицій.

Для модифікованих композицій спостерігаються відчутні зміни напруження від швидкості зсуву, особливо в області швидкостей зсуву до 50 с^{-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, обумовлений перерозподілом міжмолекулярних взаємодій між макромолекулами ПВХ і модифікатора під час желювання та утворенням флуктуаційної сітки, у вузлах якої

течії ПВХ композицій, очевидно, впливають ряд фізико-хімічних чинників, які обумовлені як введенням модифікаторів різної природи, так і більшою рухливістю сегментів макромолекул за підвищених температур під час желювання, при цьому макромолекули полістирольного модифікатора проникають у набряклі ПВХ агломерати, призводячи до морфологічних змін у ПВХ. Поряд з цим, введення полістирольного модифікатора призводить до зростання значення границі текучості ПВХ композицій, які не піддавались желюванню, і до зниження – після желювання.

За значенням показника текучості розтопу (ПТР) виявлено, що текучість модифікованого ПВХ матеріалу є вищою, ніж немодифікованого. Проведені дослідження з встановлення впливу полістирольного модифікатора на ПТР ПВХ пластикату залежно від температури желювання матеріалу показали, що підвищення температури желювання з 363 К до 393 К призводить до збільшення значення ПТР з 0,69 до 1,68 г/10 хв. відповідно для немодифікованого матеріалу та з 1,26 до 2,37 г/10 хв. для модифікованого суспензійним полістиролом, що, очевидно, є наслідком формування за участі макромолекул модифікатора одноріднішої структури з повним розпадом агломератів ПВХ, за відсутності яких текучість розтопу зростає.

На підставі виявлених фізико-хімічних і технологічних закономірностей модифікування ПВХ ПС пластикami з розчину діестерфталатного пластифікатора розроблений технологічний регламент виробництва модифікованого ПВХ матеріалу, обґрунтовані норми технологічного процесу, розроблена принципова технологічна схема виробництва (рис. 6). Основними стадіями виробництва модифікованих ПВХ пластикатів є: розчинення полістирольного модифікатора в пластифікаторі за 373 К (для ПСС – 0,75-1 год, для УПМ – 2-2,5 год); суміщення ПВХ з розчином модифікатора; желювання композиції в другій камері двостадійного змішувача за 363 К впродовж 0,5-1 год; екструзія (температура циліндра – 403-423 К; температура головки 428-443 К; частота обертання шнека 12-20 об/хв.) та гранулювання матеріалу.

Пріоритетність технологічних розробок підтверджено патентами України на модифіковану ПВХ композицію та спосіб її виробництва.

У четвертому розділі наведено результати досліджень з встановлення взаємозв'язку морфології та властивостей модифікованих полістирольними пластикami ПВХ пластикатів. Виявлено вплив ПС модифікаторів на морфологічні

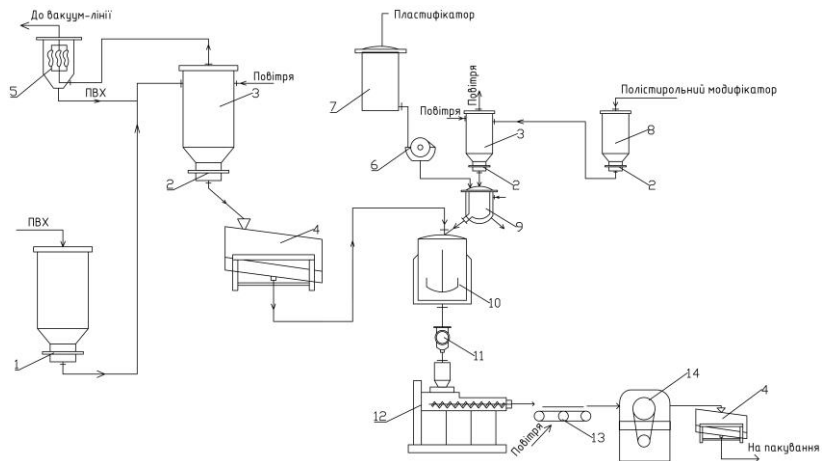


Рис. 6. Принципова технологічна схема процесу виробництва модифікованого ПВХ матеріалу:
 1 – ємність для ПВХ; 2 – барабанний живильник;
 3 – бункер циклон; 4 – вібраційне сито; 5 – фільтр рукавний; 6 – фільтр; 7 – ємність для пластифікатора; 8 – ємність для модифікатора;
 9 – перша камера двостадійного змішувача;
 10 – друга камера двостадійного змішувача;
 11 – дробарка; 12 – екструдер;
 13 – пневмо-сушарка; 14 – дробарка-гранулятор.

особливості ПВХ матеріалів, які значною мірою визначаються сумісністю компонентів, залежать від природи і вмісту модифікатора і пластифікатора та технологічних параметрів процесів їх одержання та перероблення у виробі.

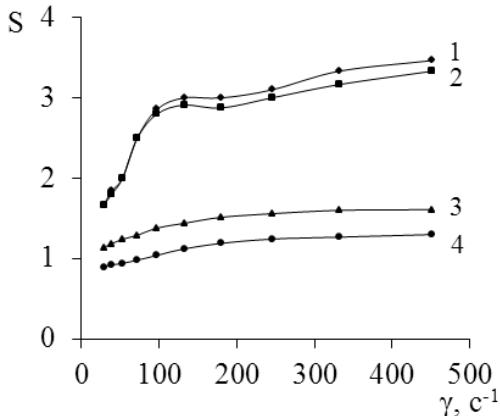
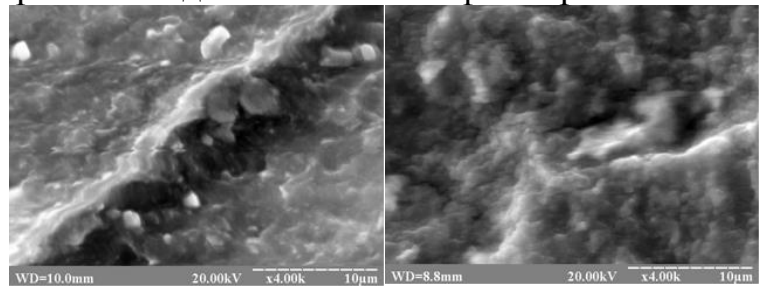


Рис. 7. Вплив природи ПС модифікатора і швидкості зсуву на ступінь "щільності структури" S модифікованого ПВХ матеріалу (ПВХ:ДОФ:ПС модифікатор=20:80:4). 1, 2 – без желювання; 3, 4 – з желюванням (363 K, $\tau = 1 \text{ год}$). Модифікатор: 1, 3 – ПСС; 2, 4 – УПМ

Слід відзначити, що для нежелюваних композицій до швидкостей зсуву 90–100 с^{-1} спостерігається суттєве збільшення значення S , що обумовлено відчутнішим впливом модифікатора на міжмолекулярні взаємодії ПВХ – пластифікатор.

Зміни в морфології ПВХ матеріалів під впливом ПС модифікатора підтверджені результатами сканувальної електронної (рис. 8) і оптичної мікроскопії та ІЧ спектроскопії.

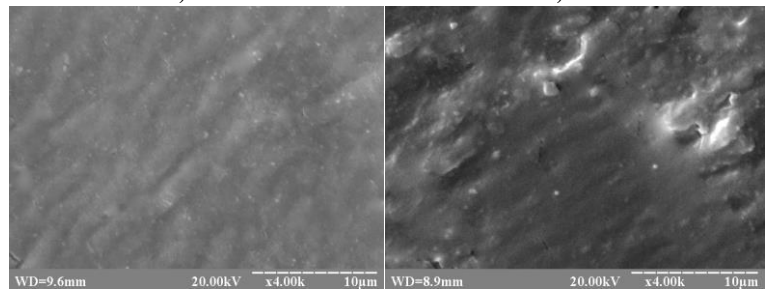


I, a

I, б

Рис. 8. SEM фотографії сколу модифікованого ПВХ матеріалу залежно від температури желювання: I – 363 K; II – 393 K (ПВХ:ДОФ:ПСС=100:30:2,8). Модифікатор:

a – без модифікатора; б – ПСС.



II, a

II, б

Під час використання як модифікатора УПМ спостерігається більш виражена гетерофазність системи, ніж у випадку ПСС, що, очевидно, обумовлено наявністю блокової структури УПМ, де поряд з полістирольними ланками є і бутадієнові, а також відмінностями у впливі природи модифікатора на сумісність компонентів та міжфазні і міжмолекулярні взаємодії, зокрема між макромолекулами ПВХ і пластифікатора, що поряд з результатами віскозиметричних і фотокolorиметричних досліджень підтверджено різним за величиною зміщенням характерних смуг

поглинання, які відповідають коливанням С-Сі макромолекул ПВХ (1440-1465 cm^{-1}) і π -електронів бензольного кільця пластифікатора в області 695-735 cm^{-1} залежно від природи модифікатора. Виявлені закономірності свідчать про зростання міжмолекулярних взаємодій у системі ПВХ – пластифікатор більшою мірою в присутності ПСС, ніж УПМ. Міжмолекулярні взаємодії між ПВХ і пластифікатором зростають у ряду ДБФ – ДОФ – ДІНФ, при цьому зростає частка дисперсійних сил в загальному балансі міжмолекулярних взаємодій в системі.

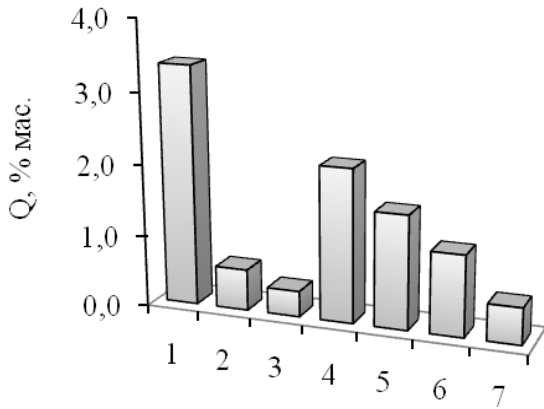


Рис. 9. Граничні значення вивільнення пластифікатора (Q) з ПВХ матеріалів (ПВХ:пластифікатор:ПМ=100:30:2,8) залежно від природи пластифікатора: 1,5,6 –ДБФ; 2,7 –ДОФ; 3 –ДІНФ, 4 –ДБФ:ДІНФ=(1:1) і полістирольного модифікатора (ПМ): 5 – АБС, 6,7 – ПСС.

Зміни в морфології модифікованих ПВХ матеріалів призводять до змін їх властивостей. Так, введення ПС модифікатора незалежно від його природи в ПВХ пластикат призводить до зменшення ступеня вивільнення (Q) пластифікатора за 373 К (рис. 9). Вплив модифікатора на Q особливо проявляється для матеріалів з більшим вмістом (90-120 мас.ч.) пластифікатора, так для систем ПВХ – ДБФ – ПСС значення Q зменшується у 4,1-4,5 разів. Зменшення значення вивільнення пластифікатора спостерігається у ряду ДБФ – ДОФ – ДІНФ та АБС – УПМ – ПСС, що, очевидно, пов'язано, як зі зростанням міжмолекулярних взаємодій, так і з MM і розміром молекул пластифікатора.

Морфологічні зміни в модифікованих ПВХ матеріалах також значною мірою впливають на їхні фізико-механічні та теплофізичні властивості (табл. 2).

Таблиця 2

Вплив природи пластифікатора та полістирольного модифікатора на фізико-механічні та теплофізичні властивості ПВХ матеріалів

№ з/п	Вміст компонента, мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ					S, %	F, МПа	T _B , К
	Модифікатор			Пластифікатор				
	ПСС	АБС	УПМ	ДОФ	ДБФ			
1	–	–	–	30	–	40,8	75,4	313
2	2,8	–	–	30	–	59,0	80,7	318
5	–	–	2,8	30	–	54,8	97,0	329
6	–	–	–	–	30	42,5	30,5	297
7	2,8	–	–	–	30	48,3	56,6	308
8	–	2,8	–	–	30	52,5	56,7	310
9	–	–	2,8	–	30	45,9	58,7	317
10	4,2	–	–	–	30	84,6	60,0	–
11	13,4	–	–	–	90	80,1	23,5	–
12	17,6	–	–	–	120	83,4	–	–

Значення числа пружності (S) ПВХ матеріалів з підвищенням вмісту модифікатора незалежно від його природи збільшується і при цьому зростає

поверхнева твердість (F), що особливо проявляється за більшого вмісту пластифікатора. Збільшення вмісту модифікатора дає можливість підтримувати на високому рівні пружні характеристики ПВХ пластикатів навіть у випадку суттєвого (у 4 рази) збільшення вмісту пластифікатора; при цьому число пружності становить $\approx 80-85\%$. Такі особливості пружно-пластичних властивостей модифікованих ПВХ пластикатів, очевидно, пов'язані зі зменшенням рухливості молекул пластифікатора під впливом полімерного модифікатора та утворенням щільнішої флуктуаційної сітки за участю полістирольних макромолекул.

Поряд з цим полістирольний модифікатор підвищує значення теплостійкості за Віка (T_B) ПВХ пластикатів на основі ДОФ на 5-15 К, а на основі ДБФ – на 15-25 К.

Модифікатор УПМ, який має розгалужену структуру, більшою мірою підвищує значення поверхневої твердості і теплостійкості за Віка, а також міцності під час розривання (табл. 3).

Таблиця 3

Вплив природи та вмісту полістирольного модифікатора на міцнісні характеристики ПВХ пластикатів (ПВХ:ДБФ = 100:30 мас.ч.)

№ з/п	Полістирольний модифікатор, мас.ч.			σ_p , МПа	$\Delta\varepsilon_{вр}$, %
	ПСС	УПМ	АБС		
1	-	-	-	23,6	80
2	2,8	-	-	35,5	160
3	4,2	-	-	43,7	245
4	-	2,8	-	45,0	40
5	-	-	2,8	40,3	240

Слід також відзначити, що введення УПМ призводить до появи границі текучості під час розтягування і значного зменшення відносного видовження під час розривання. Внаслідок модифікування ПВХ полістирольними пластиками лінійної будови зростають значення міцності під час розривання (σ_p) та відносного видовження під час розтягування ($\Delta\varepsilon_{вр}$) модифікованих матеріалів.

На підставі термомеханічних залежностей встановлено, що ПСС зміщує термомеханічні залежності в сторону вищих температур, а УПМ, який містить бутадієнові групи – в сторону нижчих.

Виявлено, що природою і вмістом полістирольного модифікатора і діестерфталатного пластифікатора можна направлено впливати на морфологічні особливості ПВХ матеріалів та їхні міцнісні, пружні і термомеханічні властивості.

У п'ятому розділі приведено фізико-хімічні і технологічні засади одержання модифікованих композиційних полівінілхлоридних матеріалів з полімер-силікатними наповнювачами (ПСН). ПСН являли собою дрібнодисперсні силікатні утворення, одержані осадженням водорозчинних силікатів під дією хлоридів металів у присутності полівінілового спирту (ПВС) або без нього. На підставі встановлених фізико-хімічних і технологічних закономірностей одержання модифікованих пластикатів розроблені підходи до створення ПВХ-ПС композитів з дрібнодисперсним металовмісним наповнювачем різної природи.

На підставі реологічних досліджень встановлено вплив природи ПМ на течію ПВХ пластикатів у присутності Ва-, Zn-вмісного ПСН (рис. 10).

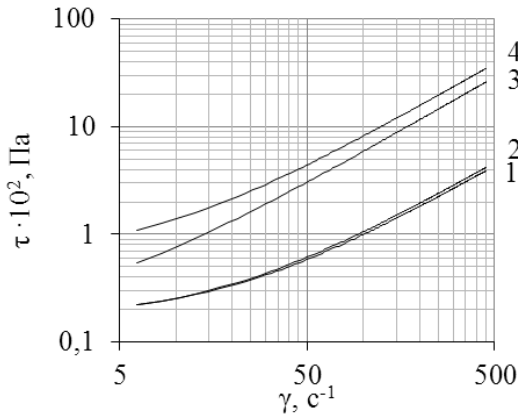


Рис. 10. Криві течії наповнених модифікованих ПВХ пластикатів (ПВХ:ПСС:ДОФ:ПСН= 15:4:80:1). 1,2 – без желювання; 3,4 – після желювання ($T = 363\text{K}$, $\tau = 1\text{ год}$). Модифікатор: 1,3 – ПСС; 2,4 – УПМ

З побудованих кривих течій та залежностей Кесона встановлено, що матеріали модифіковані УПМ, на відміну від ПСС, відзначаються вищими значеннями напруження зсуву, особливо це проявляється для желюваних композицій.

Також слід відзначити, що в області швидкостей зсуву до 50 c^{-1} введення полістирольного модифікатора призводить до зниження значення індекса течії, а за більшої 50 c^{-1} - до його підвищення; желювані композиції характеризуються підвищеним індексом течії. Такі особливості обумовлені зміною характеру міжмолекулярних взаємодій як під час желювання, так і за більших швидкостей зсуву, зокрема, і під впливом дрібнодисперсного наповнювача.

Встановлено вплив природи полістирольного модифікатора та процесу желювання на морфологію модифікованих ПВХ композитів (рис. 11). Виявлено, що за вищої температури желювання досягається більша гомогенність матеріалу, відсутні чіткі межі поділу агломератів незалежно від природи полістирольного модифікатора.

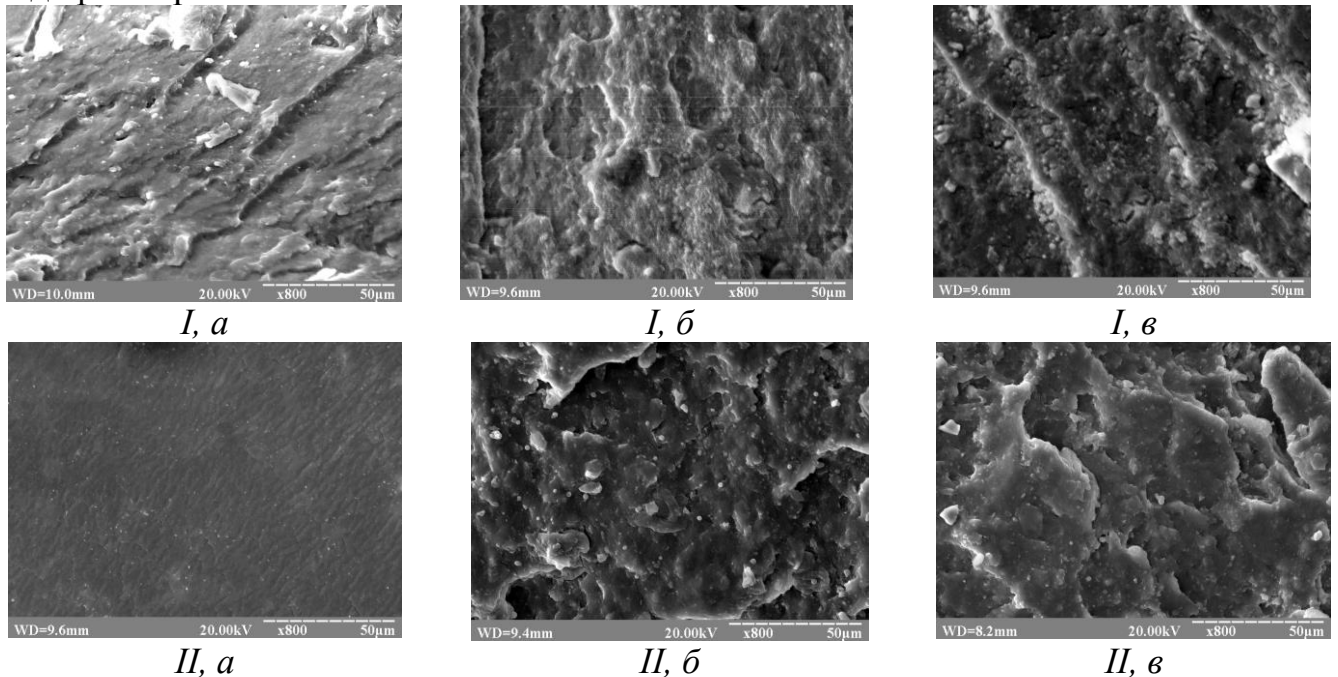


Рис. 11. СЕМ фотографії сколу модифікованого ПВХ матеріалу (ПВХ:ДОФ=100:30) желювання якого проводилось за I – 363K ; II – 393K . Модифікатор (2,8 мас.ч.): а – без модифікатора; б – ПСС; в – УПМ. Наповнювач (1 мас.ч.): б, в – Ва-, Zn – вмісний ПСН

Введення ПСН незалежно від його природи призводить до підвищення теплостійкості за Віка за вмісту ПСН до 10% мас (рис. 12). Поверхнева твердість композитів з введенням наповнювача зростає, що особливо проявляється під час використання силікатного наповнювача, модифікованого полівініловим спиртом, за

наявності якого підвищується спорідненість наповнювача до полімерної матриці. Максимальне значення F спостерігається за вмісту 1-3 % наповнювача. Підвищення технологічної сумісності між компонентами та формування щільніших міжфазних шарів внаслідок перерозподілу міжмолекулярних взаємодій в системі призводить до підвищення значення поверхневої твердості, числа пружності та теплостійкості за Віка залежно від природи та вмісту ПСН.

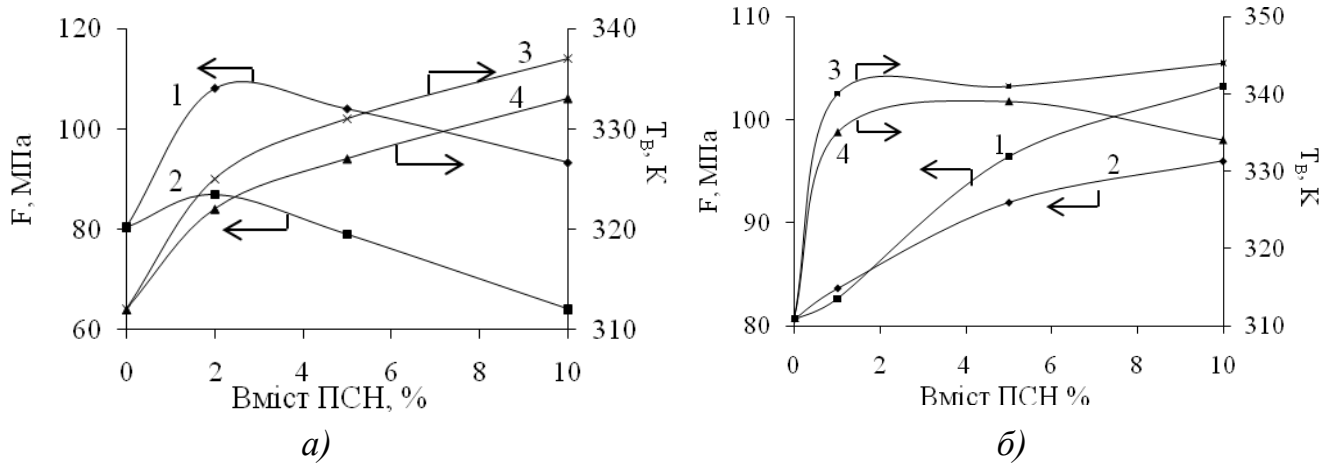


Рис. 12. Вплив природи і вмісту дрібнодисперсного ПСН на поверхневу твердість та теплостійкість за Віка модифікованих ПВХ пластикатів (ПВХ:ДОФ:ПСС = 100:30:2,8 мас. ч.): а – Ва-, Zn-вмісний ПСН, б – Si-вмісний ПСН. 1,3 – ПСН, модифікований ПВС; 2,4 – ПСН.

Слід відзначити, що полістирольний модифікатор і особливо дрібнодисперсний Ва-, Zn-вмісний ПСН на основі ПВС впливають на термостабільність ПВХ матеріалів, що підтверджено результатами дериватографічних і потенціометричних досліджень. Для модифікованого ПВХ матеріалу в діапазоні температур 293-458 К спостерігається менш інтенсивна втрата маси (0,78%) та екзотермічний ефект з максимумом за 447 К, порівняно з немодифікованим ПВХ, де втрата маси – 1,24%. Ускладнення деструктивних процесів у модифікованих матеріалах може бути пов'язане з утворенням щільнішої флуктуаційної сітки за безпосередньої участі макромолекул модифікатора і, як наслідок, запобігання виділенню гідроген хлориду. ПВХ пластикати, в складі яких присутній Ва-, Zn-вмісний ПСН, в області температур 293-463 К мають найменшу втрату маси (0,42%). Очевидно, такий ефект пов'язаний з перебігом екзотермічних процесів взаємодії продуктів деструкції ПВХ (зокрема, гідроген хлориду) з Ва-, Zn-вмісним ПСН. Підтвердженням цього є поява чіткішого екзотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за 444 К. Слід відзначити, що найменшу втрату маси, а отже найвищу термічну стійкість у інтервалі температур 458-503 К проявляє зразок, який містить Ва-, Zn-вмісний ПСН, що може бути пов'язано з блокуванням центрів термічної деструкції в ПВХ активними поверхневими групами силікатних утворень наповнювача, а також їх взаємодією з продуктами деструкції. Збільшення рухливості макромолекул ПВХ у зразку, в складі якого присутній Ва-, Zn-вмісний ПСН, можна пояснити меншою щільністю флуктуаційної сітки внаслідок присутності ПСН та формуванням поблизу його частинок перехідних адсорбційних шарів.

На підставі результатів потенціометричних досліджень з виявлення впливу полістирольного модифікатора та Ва-, Zn-вмісного ПСН на значення вивільнення

НСІ під час термодеструкції ПВХ (рис. 13) підтверджено що у випадку використання ПСС стійкість до термічної деструкції є вищою, ніж у випадку УПМ. Металовмісний ПСН суттєвіше підвищує термічну стійкість модифікованого ПВХ матеріалу, що особливо проявляється за температур вище 463 К.

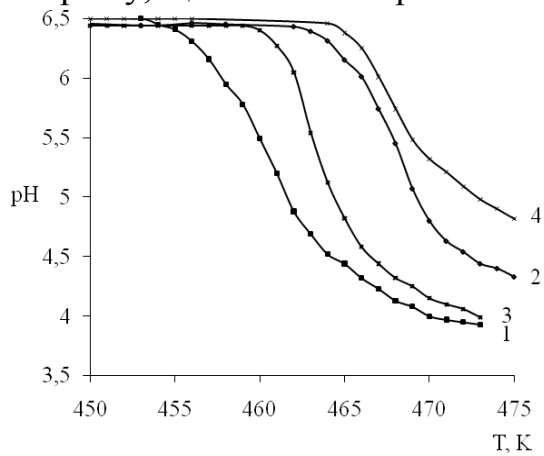


Рис. 13. Вплив полістирольного модифікатора та Ва-, Zn-вмісного ПСН на значення рН водного середовища продуктів термодеструкції ПВХ. Модифікатор (2,8 мас. ч.): 1 – відсутній; 2, 4 – ПСС; 3 – УПМ. Наповнювач (10 мас. ч.): 1-3 – відсутній; 4 - Ва-, Zn-вмісний ПСН.

Проведені промислові випробування на підприємстві ТДВ “СтрийАвто” (акт промислових випробувань від 2.12.2014 р.) на термопластавтоматі “Toshiba 1S100E” з використанням стаціонарної двогніздної форми показали, що виготовлення виробів литтям під тиском за встановленим технологічним режимом з модифікованих ПВХ пластикатів і композитів на їхній основі не ускладнене і може бути здійснене без додаткових змін виробничого процесу, а також підтверджено термостабілізуючу дію комбінованого полімер-силікатного наповнювача.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена важлива науково-технічна задача з розроблення нових полівінілхлоридних пластикатів і композитів на їхній основі, модифікованих полістирольними пластиками з розчину діестерфталатного пластифікатора, що характеризуються рівномірним розподілом модифікатора, підвищеною сумісністю полімерних компонентів, щільною міжполімерною флукуаційною сіткою та відзначаються підвищеними фізико-механічними і теплофізичними властивостями, регульованими пружно-пластичними характеристиками, зменшеним ступенем вивільнення пластифікатора та підвищеною термостабільністю.

1. Розроблені фізико-хімічні і технологічні основи модифікування ПВХ матеріалів полістирольними пластиками (полістиролом суспензійним, полістиролом удароміцним, акрилонітрилбутадієнстирольним пластиком) з розчину діестерфталатного пластифікатора. Розроблені принципова технологічна схема процесу одержання модифікованих ПВХ пластикатів, обґрунтовані технологічні стадії і норми технологічного режиму та виготовлена в промислових умовах експериментальна партія модифікованого пластикату.

2. Встановлено, що основними фізико-хімічними чинниками впливу на процес модифікування ПВХ полістирольними пластиками з розчину пластифікатора є сумісність між компонентами системи, характер міжмолекулярних і міжфазних взаємодій, які в значній мірі визначаються природою і вмістом полістирольного модифікатора та діестерфталатного пластифікатора, а також технологічними

параметрами стадій розчинення модифікатора та желювання композиції. Модифіковані ПВХ пластикати з вмістом ПСС до 10 мас.ч. відзначаються підвищеною сумісністю між компонентами внаслідок утворення гетероасоціатів макромолекул на відміну від УПМ, де переважають гомоасоціати. Найбільше значення змочуваності ПВХ поверхні досягається за вмісту ПСС в ДБФ 1,5-3 мас. %, а в ДОФ – 4-6 мас. %.

3. На підставі реологічних досліджень встановлено, що для модифікованих композицій спостерігаються відчутні зміни напруження від швидкості зсуву, особливо в області швидкостей зсуву до 50 с^{-1} . Значення індексу течії в діапазоні швидкостей зсуву до 50 с^{-1} для композицій, що не піддавались желюванню, знижуються, а в діапазоні $50-450 \text{ с}^{-1}$ – зростають внаслідок перерозподілу міжмолекулярних взаємодій і їхнього впливу на характеристики флукуаційної сітки.

4. Встановлено, що незалежно від природи полістирольного модифікатора (у випадку ПСС – на 2,5%, у випадку АБС – на 1,7%) спостерігається суттєве зниження ступеня вивільнення діестерфталатного пластифікатора з об'єму ПВХ пластикату, що обумовлено зменшенням рухливості молекул пластифікатора під впливом полімерного модифікатора та утворенням щільної флукуаційної сітки за участю полістирольних макромолекул.

5. На підставі СЕМ, ІЧ спектроскопічного, рентгеноструктурного аналізів встановлено, що на морфологію ПВХ матеріалу суттєвий вплив мають природа і вміст полістирольного модифікатора; на відміну від ПСС, під час використання модифікатора УПМ спостерігається більш виражена гетерофазність системи, що обумовлено наявністю блокової структури УПМ, де поряд з полістирольними ланками є і гнучкі каучукові. Підвищення температури желювання з 363 до 393 К призводить до формування одноріднішої структури, як немодифікованого, так і модифікованого ПВХ матеріалу, що є наслідком пришвидшення дифузійних процесів і повнішого набрякання ПВХ у діестерфталатному розчині модифікатора.

6. Завдяки направленому впливу на морфологію модифікованих ПВХ пластикатів підвищуються їхні експлуатаційні показники: ПВХ пластикати, які містять ПСС або УПМ, відзначаються більшими на 10-30% значенням числа пружності і теплостійкості за Віка на 15-20 К; збільшення вмісту модифікатора дає можливість підтримувати на високому рівні (число пружності становить 80-84%) пружні характеристики ПВХ пластикатів навіть за суттєвого (у 4 рази) збільшення вмісту пластифікатора. Також ПСС, на відміну від УПМ, зміщує термомеханічні залежності в бік вищих температур. Введення ПСС призводить до підвищення міцності під час розривання ПВХ пластикатів на 11,9-20,1 МПа, а значення поверхневої твердості – в 1,3-1,5 рази.

7. На підставі дериватографічних і потенціометричних досліджень виявлено, що введення полістиролу суспензійного та Ва-, Zn-вмісного ПСН призводить до підвищення термостабільності модифікованих ПВХ матеріалів та обґрунтовано хімізм їхньої дії на деструкційні процеси під час перероблення та експлуатації. Ва-, Zn-вмісний ПСН підвищує поверхневу твердість на ≈ 30 МПа та число пружності на $\approx 20\%$ ПВХ пластикатів, що спричинено формуванням щільніших міжфазних шарів внаслідок перерозподілу міжмолекулярних взаємодій в системі.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Ларук Ю.В. Вплив природи термопласту-модифікатора на мігрування пластифікатора з полівінілхлоридних пластикатів [Текст] / Ю.В. Ларук, В.Є. Левицький // Вісник НУ “Львівська політехніка”, “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2013. - №761. – С. 421-426. *(Особистий внесок автора полягає у проведенні модифікування матеріалу та встановленні впливу природи та вмісту полістирольного модифікатора на фізико-хімічні властивості ПВХ).*
2. Ларук Ю.В. Вплив міжмолекулярних взаємодій на сумісність полівінілхлориду і полістиролу в діестерфталатних пластифікаторах [Текст] / Ю.В. Ларук, А.М. Калагурка, В.Є. Левицький // Вісник НУ “Львівська політехніка”, “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2014. - № 787– С. 425-428. *(Проведення досліджень з встановлення впливу вмісту полістирольного модифікатора на сумісність компонентів, а також на міжмолекулярні взаємодії).*
3. Levytskyj V., Laruk Y., Masyuk A. Technological and physicochemical regularities of obtaining modified polyvinyl chloride – polystyrene metal containing composites, Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites / volume II monography edited by Junusz W. Sikora and F. Greskovic. Kosice: 2014 – P. 176-196. *(Встановлення закономірностей суміщення полівінілхлоридних пластикатів з полістирольними пластиками та встановлення їх впливу на пружно-пластичні властивості та поверхневу твердість матеріалу).*
4. Ларук Ю.В. Вплив природи пластифікатора і полістирольного модифікатора на властивості полівінілхлоридних пластикатів та композитів [Текст] / Ю.В. Ларук, В.Є. Левицький // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2014. - №6/11 (72). – С.4-8. *(Проведення віскозиметричних досліджень з встановлення впливу природи полістирольного модифікатора та пластифікатора на сумісність компонентів полівінілхлоридних матеріалів та композитів).*
5. Levytskyj V., Laruk Y., Samoiliuk D., Humenetskyj 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 edited by Junusz W. Sikora, Frantisek Greskovic and Oleh Suberlyak. Lublin: 2015 – P. 92-102. *(Особистий внесок автора полягає у встановленні впливу природи полімер-силікатних наповнювачів на фізико-механічні та термічні характеристики модифікованих ПВХ композитів).*
6. Levytskyj V. The influence of polystyrene modifier and plasticizer nature on the properties of poly(vinyl chloride) [Text] / V. Levytskyj, Yu. Laruk, T. Huminetsky, J. Sikora // Chemistry&Chemical Technology. – 2015. - №2. – P.199-203. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень з встановлення сумісності між компонентами ПВХ-ПС пластикатів).*
7. Левицький В.Є. Фізико-хімічні закономірності модифікування полівінілхлоридних матеріалів полістирольними пластиками [Текст] / Левицький В.Є., Ларук Ю.В., Кочубей В.В., Білий Л. М.// Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Т.51. - №3. – 2015. – С.83-89. *(Внесок здобувача полягає у дослідженні впливу природи полістирольних модифікаторів та дрібнодисперсних ПСН на реологічні властивості ПВХ матеріалів).*
8. Ларук Ю.В. Закономірності желювання модифікованих полівінілхлоридних матеріалів [Текст] / Ю.В. Ларук, В.Є. Левицький // Вісник НУ “Львівська політехніка”, “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2015. - № 812 – С. 393-398. *(Внесок автора полягає у встановленні впливу природи та вмісту полістирольних модифікаторів та дрібнодисперсних ПСН, а також процесу желювання на реологічні властивості композитів).*
9. Пат. 94849. Україна, МПК C08L27/06 Спосіб одержання полівінілхлоридного матеріалу / Левицький В.Є., Ларук Ю.В.; заявник і власник патенту - Національний університет “Львівська політехніка”. - № u201403830; заявл. 11.04.2014 ; опубл. 10.12.2014, бюл. №23. *(Встановлення впливу полістирольного модифікатора на пружно-*

пластичні властивості модифікованих ПВХ пластикатів та на ступінь вивільнення пластифікатора).

10. Ларук Ю.В. Термопластичні композиційні матеріали на основі полівінілхлориду та оксидів металів / Ю.В. Ларук, В.Є. Левицький // Десята Відкрита наукова конференція Інституту прикладної математики та фундаментальних наук (НУ “ЛП”), 17-18 травня 2012р.: тези допов. – Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2012. – С.Ф.13. *(Дослідження впливу вмісту дрібнодисперсного наповнювача на фізико-механічні властивості ПВХ матеріалів).*

11. Ларук Ю.В. Властивості полівінілхлоридних пластикатів, наповнених модифікованим оксидом заліза / Ю.В. Ларук, В.Є. Левицький // VII відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук, 15-18 жовтня 2012р.: тези допов. – Київ: Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 2012. – С.82. *(Дослідження впливу вмісту дрібнодисперсного наповнювача на основі полістиролу та оксиду заліза властивості полівінілхлоридних матеріалів).*

12. Ларук Ю.В. Вплив полімерного модифікатора на вивільнення диестерфталатних пластифікаторів з полівінілхлоридних пластикатів / Ю.В. Ларук, Т.М. Кобзар, В.Є. Левицький // Сьома Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю “Хімічні проблеми сьогодення”, 11-14 березня 2013р.: тези допов. – Донецьк: Донецький національний університет, 2013. – С.143. *(Дослідження впливу природи та вмісту полістирольного модифікатора і пластифікатора на ступінь вивільнення пластифікатора з об’єму полівінілхлоридного матеріалу).*

13. Ларук Ю.В. Вплив полістирольного модифікатора на фізико-механічні властивості полівінілхлоридних пластикатів / Ю.В. Ларук, Л.Б. Боднар, В.Є. Левицький // Чотирнадцята всеукраїнська конференція з міжнародною участю студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», 15-17 травня 2013 р.: тези допов. – Київ: Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 2013. – С.261. *(Дослідження фізико-механічних властивостей модифікованих полістирольним модифікатором ПВХ матеріалів).*

14. Ларук Ю.В. Модифіковані полівінілхлоридні пластикати з регульованими пружно-пластичними властивостями / Ю.В. Ларук, Л.Б. Боднар, В.Є. Левицький // Одинадцята Відкрита наукова конференція Інститут прикладної математики та фундаментальних наук (ІМФН) 13-14 червня 2013р.: тези допов. – Львів: Національний університет “Львівська політехніка”, 2013. – С.140. *(Дослідження пружно-пластичних властивостей модифікованих полівінілхлоридних матеріалів).*

15. Ларук Ю.В. Технологічні основи одержання і властивості модифікованих полівінілхлоридних пластикатів / Ю.В. Ларук, В.Є. Левицький // XIII Українська конференція з високомолекулярних сполук, 7-10 жовтня 2013р.: тези допов. – Київ: Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 2013. – С.478-479. *(Дослідження впливу полістирольного модифікатора на пружність та поверхневу твердість ПВХ матеріалів).*

16. Laruk Yu.V. Effect of polystyrene modifier on the properties of polyvinylchloride plasticates Yu.V. Laruk, V.Ye. Levytskyj, T.V. Huminetsky, J. Sikora // Chemistry and Chemical Technology: Proceedings of the 3rd International Conference of Young Scientists CCT-2013. – Lviv: Lviv Polytechnic Publishing House, 2013. – P. 108-111 - Electronic edition on CD-ROM. *(Одержання модифікованих полівінілхлоридних матеріалів, проведення експериментальних досліджень та узагальнення результатів).*

17. Ларук Ю.В. Технологічні засади одержання та властивості модифікованих полівінілхлоридних пластикатів / Ю.В.Ларук, А.М. Калагурка, В.Є. Левицький // VII Міжнародна науково технічна конференція “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”, 19-24 травня 2014р.: тези допов. – Львів: Національний університет “Львівська політехніка”, 2014. – С.182. *(Дослідження закономірностей модифікування ПВХ пластикатів полістирольними додатками різної природи та встановлення їхнього впливу на пружно-пластичні, міцнісні та теплофізичні властивості ПВХ матеріалів).*

18. Laruk Yu. Regulation of elastic-plastic properties of modified poly(vinyl chloride) plasticates / Yu. Laruk, A. Kalagurka, V. Levytskyj // VIII Ukrainian- Polish conference polymers of special applications, October 01-04 2014: Abstract of reports. – p. 71. *(Дослідження пружно-пластичних властивостей залежно від вмісту полістирольного модифікатора).*

19. Levytskyj V. Functional polymer-silicate composites and method of their obtaining / V. Levytskyj, Yu. Laruk, A. Masiuk, D. Samoiliuk, // VIII Ukrainian- Polish conference polymers of special applications, October 01-04 2014: Abstract of reports. – p. 74. *(Дослідження вивільнення пластифікатора з модифікованих полівінілхлоридних композитів, пружно-пластичних та теплофізичних властивостей).*

20. Laruk Yu. Modified poly(vinyl chloride) plasticates and composites based on them / Yu. Laruk, V. Levytskyj // The 2nd CEEP Workshop on Polymer Science, October 24-25 2014: Abstract of reports. - Iasi, Romania, 2014. – p.150. *(Дослідження впливу полістирольного модифікатора і полімер-силікатного композиту на пружно-пластичні властивості композиційних матеріалів).*

21. Масюк А.С. Морфологія і властивості термопластичних композитів на основі полімер-силікатних наповнювачів / А.С. Масюк, Ю.В. Ларук, В.Є. Левицький // Актуальні задачі сучасних технологій: зб. тез доповідей міжнар. наук.-техн. конф. Молодих учених та студентів, 19–20 грудня 2014, Терн. націон. техн. ун-т ім. І. Пулюя [та ін]. – Тернопіль, 2014. – с. 58. *(Дослідження впливу полімер-силікатних композитів на міцнісні властивості модифікованих полівінілхлоридних матеріалів).*

22. Levytskyi V.Ye. Thermoplastic and thermoset composites based on modified polymer-silicate fillers / V.Ye. Levytskyi, Yu.V. Laruk, A.S. Masyuk, D.S. Samoiliuk // Міжнародна науково-технічна конференція “Технологічні і конструктивні аспекти сучасних методів переробки композитів і нанокompозитів”, 18-19 лютого 2015: тези допов., Львів, Україна, 2015. – С. 12. *(Проведення експериментальних досліджень та обробка результатів з встановлення впливу ПСН на міцнісні властивості ПВХ матеріалів).*

23. Laruk Yu.V. Modified poly(vinyl chloride) plastics with silicate fillers / Yu.V. Laruk, Yu. Zhukovska, V. Levytskyi // Міжнародна науково-технічна конференція “Технологічні і конструктивні аспекти сучасних методів переробки композитів і нанокompозитів”, 18-19 лютого 2015, Львів, Україна, 2015. – С. 25. *(Дослідження експлуатаційних властивостей матеріалів на основі ПВХ та ПСН).*

24. Ларук Ю.В. Вплив природи полістирольного модифікатора на його сумісність з полівінілхлоридом / Ю.В.Ларук, В.Є. Левицький // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2015" (ХКЧ'15), 20-22 квітня 2015р.: тези допов. – Харків: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2015– С.157. *(Проведення реологічних та фотоколориметричних досліджень полівінілхлоридних матеріалів, модифікованих полістирольним пластиком).*

25. Ларук Ю.В. Модифіковані полівінілхлоридні пластикати з металовмісними полімер - силікатними наповнювачами / Ю.В. Ларук, В.Є. Левицький // VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології”, 27-29 квітня 2015 р.: зб. тез допов. – Дніпропетровськ, 2015. – С.127. *(Дослідження морфології, поверхневої твердості, пружності та термостабільності полівінілхлорид-полістирольних композитів наповнених ПСН).*

26. Ларук Ю.В. Вплив природи металовмісних полімер-силікатних композитів на властивості полівінілхлоридних пластикатів /Ю.В.Ларук, В.Є.Левицький // XV Наукова конференція “Львівські хімічні читання - 2015”, 24-27 травня 2015 р.: зб. тез допов. – Львів, 2015. – Т7. – С.334. *(Дослідження впливу природи та вмісту металовмісного наповнювача на фізико-механічні властивості ПВХ пластикату).*

27. Ларук Ю.В. Фізико-механічні властивості модифікованих полівінілхлоридних пластикатів / Ю.В. Ларук, В.Є. Левицький // Всеукраїнська студентська наукова конференція з міжнародною участю “Наукова Україна”, 25 травня 2015 р.: зб. тез допов. – Дніпропетровськ, 2015. – С.351. *(Дослідження впливу природи та вмісту полістирольного модифікатора на фізико-механічних властивості полівінілхлоридних пластикатів).*

АНОТАЦІЯ

Ларук Ю.В. Розроблення полівінілхлорид-полістирольних пластикатів і композитів на їхній основі. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів. – Національний університет “Львівська політехніка” МОН України, Львів, 2016.

Дисертаційна робота присвячена розробленню основ технологій одержання еластичних термостійких полівінілхлорид-полістирольних пластикатів та композитів на їхній основі з регульованими пружно-пластичними властивостями та зменшеним ступенем вивільнення діестерфталатних пластифікаторів, придатних до перероблення у в'язкотекучому стані для виготовлення виробів конструкційного призначення.

Встановлено вплив фізико-хімічних (параметр сумісності полімерів, характер міжмолекулярних і міжфазних взаємодій) та технологічних чинників на процес модифікування ПВХ пластикатів полістиролом суспензійним, полістиролом удароміцним та акрилонітрилбутадієнстирольним пластиком з розчину діестерфталатного пластифікатора. Виявлено вплив природи і вмісту полістирольного модифікатора та діестерфталатного пластифікатора на реологічні та експлуатаційні властивості модифікованих ПВХ пластикатів у взаємозв'язку з їхньою морфологією. Виявлено вплив дрібнодисперсних металовмісних наповнювачів різної природи на реологічні, фізико-механічні, теплофізичні властивості ПВХ матеріалів.

Розроблено принципову технологічну схему та обґрунтовано норми технологічного режиму одержання модифікованих ПВХ матеріалів та здійснено їхню промислову апробацію.

Ключові слова: полівінілхлорид, полістирол, модифікування, пластикат, композит.

АННОТАЦИЯ

Ларук Ю.В. Разработка поливинилхлорид-полистирольных пластикатов и композитов на их основе. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 - технология полимерных и композиционных материалов. – Национальный университет “Львовська політехніка” МОН Украины, Львов, 2016.

Диссертация посвящена разработке основ технологии получения эластичных термостойких поливинилхлорид-полистирольных пластикатов и композитов на их основе с регулируемыми упруго-пластическими свойствами и уменьшенной степенью высвобождения диэфирфталатных пластификаторов, пригодных к переработке в вязкотекучем состоянии для изготовления изделий конструкционного назначения.

Установлено влияние физико-химических (параметр совместимости полимеров, характер межмолекулярных и межфазных взаимодействий) и технологических факторов на процесс модифицирования ПВХ пластикатов полистиролом суспензионным, полистиролом ударопрочным и акрилонитрилбутадиенстирольным пластиком из раствора диэфирфталатного пластификатора. Установлено влияние природы и содержания полистирольного модификатора и диэфирфталатного пластификатора на реологические и эксплуатационные свойства модифицированных ПВХ пластикатов во взаимосвязи с их морфологией. Выведено, что для формирования общей флуктуационной сетки между полимерными компонентами, придания

модифицированным материалам высоких упругих свойств рациональное содержание полистирольного модификатора должно составлять 2,8-4,2 % масс. Установлено, что независимо от природы полистирольного модификатора наблюдается существенное уменьшение степени высвобождения пластификатора из объема ПВХ пластиката.

Выявлено влияние мелкодисперсных металлосодержащих наполнителей на реологические (увеличение индекса текучести), физико-механические (рост значения поверхностной твердости на ≈ 30 МПа, числа упругости на $\approx 20\%$) теплофизические (увеличение значения теплостойкости по Вика на $\approx 15-20^{\circ}\text{C}$) свойства ПВХ материалов, что связано с уменьшением подвижности молекул пластификатора под влиянием модификатора, а также уплотнением флуктуационной сетки. На основании выявленного влияния природы и содержания полистирольного пластика и мелкодисперсного металлосодержащего полимер-силикатного наполнителя на физико-химические особенности деструкции ПВХ обосновано химизм деструктивных процессов, компонентный состав и технологические параметры переработки модифицированных материалов.

На основе установленных закономерностей модификации ПВХ полистирольными пластикатами разработана принципиальная технологическая схема процесса получения модифицированного ПВХ материала, обосновано стадии технологического процесса, а также выбраны нормы технологического режима.

Промышленные испытания подтвердили технологичность и эффективность использования модифицированных ПВХ пластикатов полистирольными пластикатами для изготовления литевых изделий конструкционного назначения.

Ключевые слова: поливинилхлорид, полистирол, модификация, пластикат, композит.

SUMMARY

Laruk Yu.V. Development of poly(vinyl chloride)-polystyrene plasticates and composites based on them. – On the rights of manuscript.

PhD thesis (technical sciences) by specialty 05.17.06 – technology of polymer and composition materials. – Lviv Polytechnic National University Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2016.

The thesis is devoted to development of technology for the foundations of resilient heat-resistant PVC-polystyrene plasticates and composites based on them with adjustable elastic-plastic properties and a reduced degree of release of diesterphthalate plasticizers suitable for processing in a viscous state for the manufacture of products for constructional purposes.

Found the influence of physical and chemical (polymer compatibility parameter, the nature of intermolecular and interfacial interactions) and technological factors on the process of modifying PVC plastic by suspension polystyrene, high impact polystyrene and acrylonitrile butadiene styrene plastic from solution of diester phthalate plasticizer. Found the influence of the nature and content of polystyrene modifier and diester phthalate plasticizer on the rheological and performance properties of modified PVC plastic in relation to their morphology. Revealed the influence of fine metal containing fillers of different nature on rheological, mechanical, thermal properties of PVC materials.

Developed the technological scheme and grounded norms of technological regime to obtain modified PVC materials and done their industrial testing.

Keywords: poly(vinyl chloride), polystyrene, modification, plastic, composite.