

Д. С. Катрук, Т. В. Гуменецький, В. Є. Левицький  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ МОДИФІКУВАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ ПОЛІЕСТЕРІВ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДОМ

*Ó Катрук Д. С., Гуменецький Т. В., Левицький В. Є., 2016*

Досліджено фізико-хімічні закономірності модифікування ненасичених поліестерних смол полівінілхлоридом у присутності діестерфталатних пластифікаторів. Встановлено вплив компонентного складу на особливості морфологічних змін та характер міжмолекулярних взаємодій у модифікованих поліестерних композиціях. Досліджено вплив полівінілхлориду і дибутилфталату на кінетику зміни в'язкості модифікованих поліестерних композицій. Виявлено, що характер термомеханічних кривих значною мірою залежить від компонентного складу модифікованих поліестерних матеріалів, насамперед, від вмісту пластифікатора.

Ключові слова: ненасичені поліестери, полівінілхлорид, пластифікатор, модифікування, в'язкість, морфологія.

D. S. Katruk, T. V. Humenetskyi, V. Ye. Levytskyi

## PHYSICOCHEMICAL REGULARITIES OF MODIFICATION OF UNSATURATED POLYESTERS BY POLYVINYLCHLORIDE

*Ó Katruk D. S., Humenetskyi T. V., Levytskyi V. Ye., 2016*

Physicochemical regularities of modification of unsaturated polyester resins by poly(vinyl chloride) in the presence of diester phthalate plasticizers were studied. Influence of the component composition on the peculiarities of morphological changes and the nature of intermolecular interactions in the modified polyester compositions was found. Influence of dibutyl phthalate and polyvinyl chloride on kinetics of change in viscosity modified polyester compositions was studied. It was found that the nature of thermomechanical curves largely depends on the component composition modified polyester materials, especially the content of the plasticizer.

Key words: unsaturated polyesters, poly(vinyl chloride), plasticizer, modification, viscosity, morphology.

**Постановка проблеми.** Ненасичені поліестерні смоли широко використовують для виготовлення виробів будівельного призначення: полімербетонів, штучного каменю, наливних підлог; різноманітних паст, лаків, емалей, а також як зв'язні для склопластиків, деталей електронного та електротехнічного обладнання [1]. Такі матеріали мають високі міцнісні та адгезійні властивості, хімічну стійкість та стійкість до атмосферного впливу, а також високі діелектричні властивості [2, 3]. Однак, ненасичені поліестерні смоли мають деякі недоліки, найсуттєвішими з яких є крихкість, усадка, структурна неоднорідність, що значною мірою впливає на фізико-механічні властивості композитів на їхній основі [4]. У зв'язку з цим виникає необхідність у створенні нових поліестерних матеріалів з підвищеними технологічними та експлуатаційними властивостями конкретного практичного призначення.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Серед методів модифікування поліестерних смол, застосування яких призводить до надання матеріалам необхідного комплексу технологічних і експлуатаційних властивостей, технологічно і економічно обґрунтованими є фізичні методи, які ґрунтуються на суміщенні поліестерних олігомерів з олігомерами іншої природи, зокрема епоксидними [5], карбамідоформальдегідними [6], меламіноформальдегідними [7], анілінофеноло-

формальдегідними [8] тощо; а також з високомолекулярними сполуками, переважно полістирольними [9], або їх відходами [10, 11].

Розроблення модифікованих матеріалів на основі гібридних полімер-полімерних зв'язних, що містять термореактивну та термопластичну матрицю, призводить до підвищення фізико-механічних, зокрема деформаційних властивостей, зокрема і стійкості до дії знакозмінних навантажень [8].

**Мета роботи.** Встановити фізико-хімічні закономірності модифікування ненасичених поліестерних смол полівінілхлоридом в присутності діестерфталатних пластифікаторів.

**Матеріали та методи досліджень.** Для досліджень використовували ненасичені поліестерні смоли марки Estromal 11LM-02 та Estromal A023, які відрізняються вмістом стиролу (39 % і 35 % відповідно), часом гелеутворення та фізико-механічними характеристиками (модулем пружності під час згинання, міцністю під час розтягування) в отвердженому стані. Смола Estromal 11LM-02 містить кобальтовий прискорювач, на відміну від смоли Estromal A023. Як полімерний модифікатор використовували полівінілхлорид марки Lacovyl PB1156. Додатково в композицію вводили дибутилфталат (ГОСТ 8728-88), який одночасно виконував функції як розчинника, так і пластифікатора для ненасиченої поліестерної смоли та полівінілхлориду.

Твердження поліестерної смоли здійснювали у присутності ініціатора Metox-50 (пероксиду метилетилкетону в диметилфталаті) та прискорювача кобальту нафтенату (ТУ 6-05-1075-76) за кімнатної температури.

Досліджували реологічні властивості поліестерних композитів методом ротаційної віскозиметрії на віскозиметрі Rheomat-30 з можливістю фіксування зміни ефективної в'язкості зсуву за сталого об'єму досліджуваної композиції з використанням системи коаксіальних циліндрів згідно з ISO 3219.

Морфологію поліестерних композицій вивчали за допомогою оптичного мікроскопу "CARL ZEISS JENA".

Термомеханічні дослідження пластифікованих модифікованих полівінілхлоридом поліестерних матеріалів здійснювали на консистометрі Хеплера при навантаженні 50 Н.

Для характеристики фізичних і хімічних взаємодій в поліестер-полівінілхлоридних композиціях і матеріалах на їхній основі використано метод ІЧ-спектроскопічного аналізу на спектрофотометрі марки "SPECORD-70" в області частот 400–4000 см<sup>-1</sup>.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Введення пластифікаторів є одним із методів структурного модифікування полімерів, внаслідок чого матеріал стає менш крихким, еластичним, підвищується його морозостійкість і здатність до переробки. Хімічна будова, структура та фазовий стан пластифікатора і полімерів, зокрема полівінілхлориду, чи олігомерів на основі ненасичених поліестерів впливають на механізм пластифікування та ефективність процесу. Поряд з цим важливим чинником, що визначає вибір інгредієнтів під час розроблення багатокомпонентної полімерної композиції, є їх сумісність. Відомо, що пластифікатори дибутилфталат (ДБФ) та діоктилфталат (ДОФ) добре сумісні із ПВХ. Параметр взаємодії ПВХ з пластифікатором ДБФ і ДОФ становить  $\chi = -223$  Дж/моль і  $\chi = -394$  Дж/моль відповідно. Значення параметра Флорі-Хаггінса ( $\chi$ ) лінійно зменшується зі збільшенням кількості атомів у вуглеводневому радикалі молекул пластифікатора. Тобто, взаємодія з макромолекулами ПВХ у ряду ДБФ – ДОФ посилюється [12, 13].

За результатами досліджень сумісності ненасиченої поліестерної смоли з діестерфталатними пластифікаторами встановлено, що діоктилфталат висаджує з стирольного розчину поліестерні олігомери типу Estromal A023 і Estromal 11LM-02, а дибутилфталат добре суміщається з Estromal 11LM-02 і частково з Estromal A023. На підставі виконаних досліджень виявлено, що розчинність полівінілхлориду марки Lacovyl PB1156 у стиролі, який є розчинником і структуруючим агентом для ненасичених поліестерних олігомерів типу Estromal A023 і Estromal 11LM-02, становить  $\approx 2$  %.

Оскільки фізико-хімічні процеси, що відбуваються в складній багатокомпонентній системі, яка містить ненасичені поліестерні олігомери, макромолекули ПВХ, стирол і дибутилфталат, призводять до кінетичних змін в'язкості композиції, було здійснено візкозиметричні дослідження.

Результати залежностей зміни в'язкості модифікованих полівінілхлоридом поліестерних композицій від часу та вмісту ДБФ наведено на рис. 1.

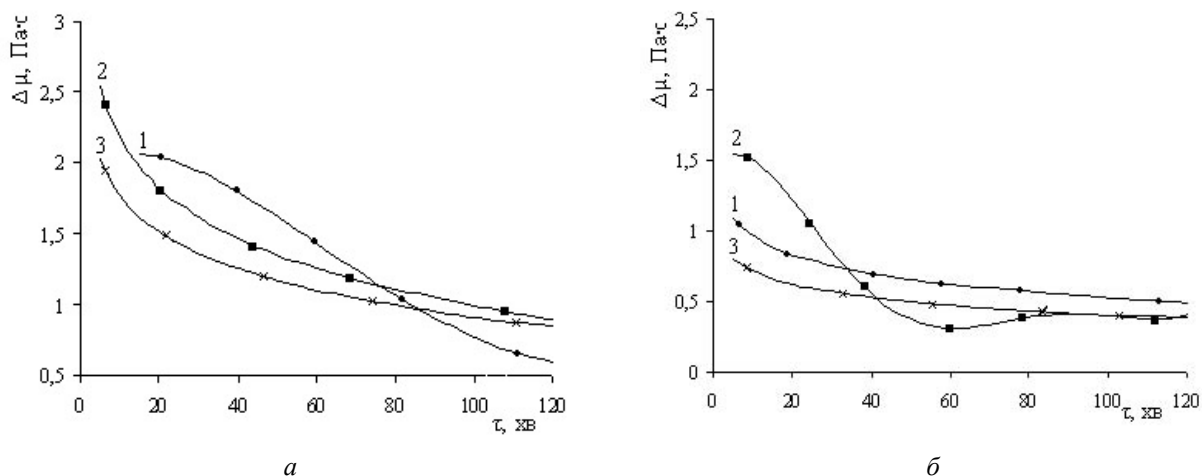


Рис. 1. Залежність зміни в'язкості поліестерних композицій на основі Estromal A023 (а) та Estromal 11LM-02(б) від часу та вмісту ДБФ (% мас.): 1 -0; 2 -8; 3- 30. Вміст ПВХ 50 % мас

Виявлено, що з часом значення в'язкості модифікованих поліестерних композицій збільшуються, що зумовлено перебігом фізико-хімічних процесів, насамперед проникненням молекул пластифікатора і стиролу в дрібнодисперсні полівінілхлоридні частинки з подальшим набряканням макромолекул полівінілхлориду в комбінованому середовищі. Найбільша зміна значень в'язкості для модифікованих композицій на основі Estromal A023 спостерігається до 50-70 хв (рис. 1, а), а на основі Estromal 11LM-02 – до 20-30 хв (рис. 1, б). Введення в поліестерну композицію дибутилфталату в кількості 8 % мас. спричиняє більшу зміну значень в'язкості порівняно з композиціями, що містять 30 % мас. дибутилфталату. Особливості кінетичних залежностей в'язкості модифікованих композицій залежно від природи і вмісту компонентів, очевидно, зумовлені фізико-хімічними процесами, найважливішими серед яких є сольватація, набрякання і часткове розчинення ПВХ у стирольному розчині поліестеру і пластифікаторі, дифузія компонентів системи, осадження полімерних макромолекул, їх агрегація тощо. Ці фізико-хімічні процеси впливають на морфологічні зміни у модифікованих поліестерних композиціях, які було виявлено на підставі результатів мікроскопічних досліджень (рис. 2).

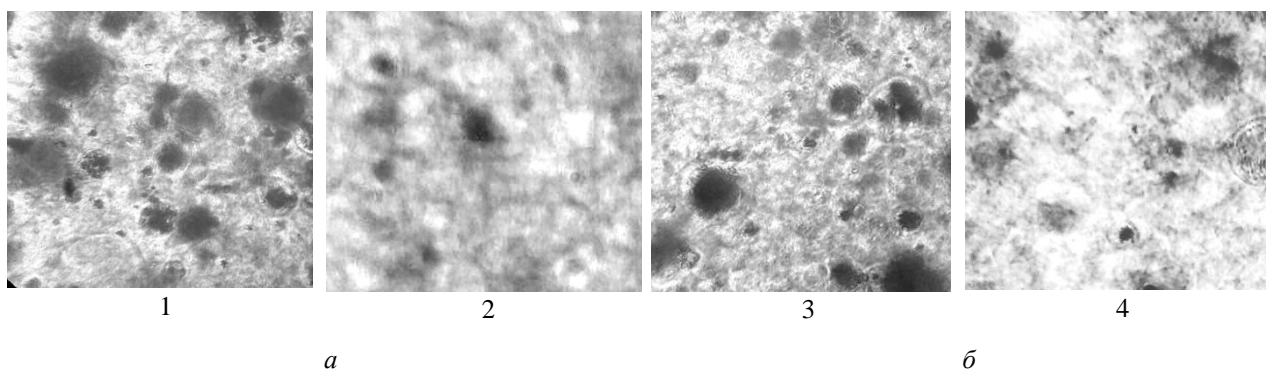


Рис. 2. Мікрофотографії поліестерних композицій на основі НПС Estromal A023 (а) та Estromal 11LM-02 (б) залежно від вмісту ДБФ (% мас.): 1,3 – 0; 2,4 – 30. Вміст ПВХ – 50 % мас. х640

На морфологію поліестер-полівінілхлоридних композицій найбільше впливає дибутилфталат та природа поліестеру.

Виконані термомеханічні дослідження також підтверджують різноманітність фізико-хімічних процесів, які відбуваються в багатокомпонентних системах, що являють собою модифіковані полівінілхлоридом поліестерні матеріали. На термомеханічні залежності модифікованих матеріалів впливатимуть такі фізико-хімічні процеси, як пластифікування полівінілхлориду дибутилфталатом та його желювання, можливість осадження макромолекул полівінілхлориду з стирольного розчину поліестерної смоли тощо.

Разом з цим на термомеханічні властивості модифікованих поліестерних матеріалів значно впливають і хімічні перетворення в багатокомпонентній системі, оскільки при цьому змінюється довжина молекулярного ланцюга, його гнучкість і рухливість; утворюються або, навпаки, руйнуються міжмолекулярні зв'язки; виникають та руйнуються просторові структури; змінюється характер і інтенсивність міжмолекулярних взаємодій [14].

Результати термомеханічних досліджень пластифікованих модифікованих полівінілхлоридом поліестерних матеріалів наведено на рис. 3.

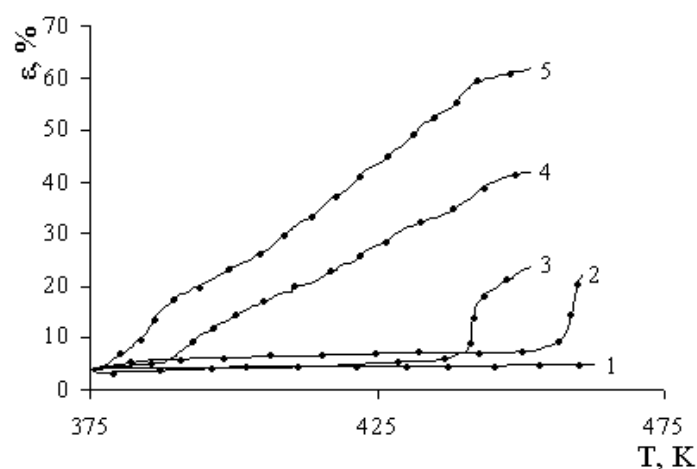


Рис. 3. Термомеханічні криві поліестер-полівінілхлоридних матеріалів.  
Склад композиції НПС:ПВХ:ДБФ : 1 – 2:1:0;  
2,3 – 2:1:0,2; 4,5 – 2:1:1  
Температура термооброблення (ТО), К:  
1, 2 – без ТО; 3, 4 – 363; 5 – 398

Як бачимо (рис.3), характер термомеханічних кривих значною мірою залежить від компонентного складу модифікованих поліестерних матеріалів, насамперед, від вмісту пластифікатора. Полівінілхлорид – поліестерний матеріал, який не містить пластифікатора, не піддається деформації в умовах проведення досліджень. Виявлено, що зі збільшенням вмісту пластифікатора деформація зразків закономірно розпочинається за нижчих температур: так, за вмісту ДБФ 10 % мас. ця температура становить 445–456 К, а за вмісту ДБФ 50 % мас. – 382–387 К.

Під час проведення термомеханічних досліджень в умовах нагрівання матеріалів 2 К/хв можуть відбуватися як хімічні (додаткове поперечне структурування поліестерної смоли, яке призводить до утворення нових різної довжини містків між олігомерними молекулами, та лінійне структурування, яке призводить до збільшення розмірів макроланцюгів), так і фізичні (утворення або руйнування зачеплень флуктуаційної сітки між макромолекулами полівінілхлориду і полівінілхлориду з поліестерною сіткою) процеси, які відбуваються одночасно і можуть впливати на характер термомеханічних залежностей.

Для композицій, що містять ПВХ і пластифікатор у кількості 50 % мас., характер термомеханічних залежностей, очевидно, визначається переважно руйнуванням флуктуаційної сітки між макромолекулами полівінілхлориду.

На характер термомеханічних кривих впливає як термооброблення зразків, так і температура, за якої воно відбувається. Різний характер термомеханічних кривих (крива 4 і крива 5) зумовлений особливістю желювання полівінілхлоридвмісних матеріалів залежно від температури їх термооброблення.

Виявлені фізико-хімічні закономірності модифікування полівінілхлоридом поліестерних матеріалів в присутності дибутилфталату, морфологічні зміни в модифікованих матеріалах, а також

особливості термомеханічних залежностей, очевидно, зумовлені характером міжфазних і міжмолекулярних взаємодій у системі. Характер міжмолекулярних взаємодій між компонентами було оцінено на підставі ІЧ-спектроскопічних досліджень, результати яких наведено на рис. 4.

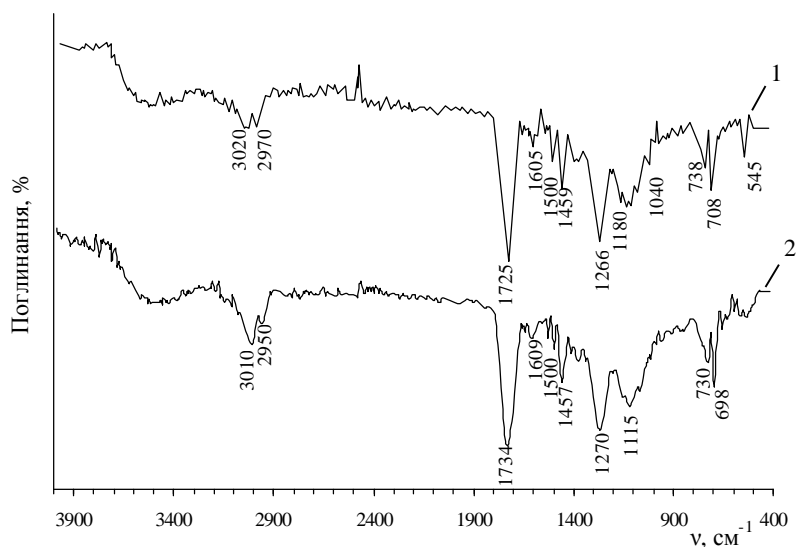


Рис. 4. ІЧ-спектри поглинання немодифікованих (1) і модифікованих полівінілхлоридом (2) поліестерних матеріалів

На підставі аналізу ІЧ-спектра немодифікованого поліестерного матеріалу виявлено існування широкого спектра смуг поглинання, які характеризують валентні, маятникові та деформаційні коливання бокових груп та сегментів макромолекул. Введення в поліестерну матрицю полівінілхлориду призводить до зміни інтенсивності смуг поглинання, їх перерозподілу та виникнення нових. Для немодифікованого поліестерного матеріалу інтенсивність асиметричних валентних коливань  $\text{-C=O}$  груп має максимум за  $1725 \text{ cm}^{-1}$ , а в композиціях з ПВХ цей максимум зсунуто в область  $1734 \text{ cm}^{-1}$ . Такі зміни, швидше за все, зумовлені спряженням електронної густини за участі ненасиченої групи поліестерного ланцюга під впливом макромолекул ПВХ. Також слід звернути увагу на зміни в області частот за  $2820\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$ , які відповідають смугам коливань  $\text{CH}$ -зв'язку вінільної групи, та в області частот за  $1040\text{--}1180 \text{ cm}^{-1}$ , що відповідають смугам коливань зв'язку  $\text{-C-O-}$ . Виявлені зміни інтенсивності смуг поглинання та їх зміщення у спектрах модифікованих полівінілхлоридом матеріалів вказують на те, що модифікатор впливає на процес структурування поліестерних олігомерів та про виникнення активних взаємодій, очевидно, гідрофобного характеру між поліестерної матрицею і макромолекулами модифікатора.

**Висновок.** Виявлено, що модифікування ненасиченої поліестерної смоли полівінілхлоридом в присутності пластифікатора дибутилфталату супроводжується низкою фізико-хімічних процесів, найважливішими серед яких є набрякання і часткове розчинення полівінілхлориду у стирольному розчині поліестеру і пластифікаторі, дифузія компонентів системи, осадження полімерних макромолекул. Виявлено, що перебіг цих процесів визначається характером міжмолекулярних і міжфазних взаємодій за участю всіх компонентів і призводить до морфологічних змін у системі.

Встановлено вплив полівінілхлориду і дибутилфталату на кінетичні залежності в'язкості зсуву поліестерних композицій. Виявлено, що з часом значення в'язкості модифікованих поліестерних композицій збільшуються, що обумовлено перебігом фізико-хімічних процесів, насамперед проникненням молекул пластифікатора і стиролу в дрібнодисперсні полівінілхлоридні частинки з подальшим набряканням макромолекул полівінілхлориду в комбінованому середовищі. Характер

термомеханічних залежностей значною мірою залежить від компонентного складу модифікованих поліестерних матеріалів, насамперед, від вмісту пластифікатора.

1. Бахтина, Г. Д. Свойства сополимеров фосфорхлорсодержащих метакрилатов с ненасыщенной полиэфирной смолой [Текст] / Г. Д. Бахтина, Ю. В. Ветютнева, А. Б. Кочнов, И. А. Новаков // *Известия ВолгГТУ*. – 2006. – № 1. – С. 122–125. 2. Черкезова, Р. Ц. Свойства полимербетона на основе ненасыщенной полиэфирной смолы, модифицированной моноэтаноломином [Текст] / Р. Ц. Черкезова, Ф. Д. Раденков, В. К. Диков, М. Ф. Раденков, Л. Б. Кандырин // *Пластические массы*. – 2006. – № 4. – С. 31–32. 3. Нелюб, В. А. Конструкционные стеклопластики на основе полиэфирной матрицы / В. А. Нелюб, А. А. Карасева, А. А. Боченкова // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2012. – № 7. – С. 46–49. 4. Knuutinen, U. Two case Studies of Unsaturated Polyester Composite art Objects / U. Knuutinen, P. Kyllonen // *e-PS*. – 2006. – № 3. – S. 11–19. 5. Студенцов, В.Н. Отверждение и применение материалов на основе смеси трёх различных терморезактивных смол [Текст] / В. Н. Студенцов, Е. А. Скудаев, Р. В. Левин // *Пластические массы*. – 2013. – № 4. – С. 30–33. 6. Deopura, B.L. Polyesters and polyamides / B. L. Deopura, R. Alagirusamy, M. Joshi, B. Gupta // *Woodhead Publishing in Textiles: Number 71*. – 2008. – 592 p. 7. Седов, Л. Н. Ненасыщенные полиэфирные [Текст] / Л. Н. Седов, З. В. Михайлова. – М.: Химия, 1977. – 232 с. 8. Ulrich Poth. Polyester und Alkydharze, 2., überarbeitete Auflage. Hannover: Vincentz Network, 2014. – 253 p. 9. Нелюб В. А. Новые материалы и технология изготовления деталей из стеклопластиков на основе полиэфирной матрицы [Текст] / В. А. Нелюб // *Композиционные материалы. Материаловедение*. – 2012. – № 7. – С. 30–33. 10. Кордикова, Е. И. Перспективы использования материалов на основе измельченных стеклопластиков и терморезактивного связующего [Текст] / Е. И. Кордикова, А. В. Спиглазов // *Тезисы докладов международной научно-технической конференции “Наукоемкие технологии функциональных материалов” 18–20 июня 2014г.* – 2014. – С. 13–14. 11. Ярцев В. П. Композиты на основе полиэфирной смолы с полимерными добавками [Текст] / В. П. Ярцев, М. А. Подольская // *Вестник ТГТУ*. – 2014. – Т. 20. – № 3. – С. 557–563. 12. Уилки, Ч. Поливинилхлорид [Текст] / Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниэлс (ред.); пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2007. – 728 с. 13. Hong, P. D. Light scattering studies on aggregation behavior of poly(vinyl chloride)/dioxane solutions / P. D. Hong, C. M. Chou, J. H. Chen // *Polymer*. – 2000. – Vol. 41. – P. 5647–5654. 14. Тейтельбаум, Б. Я. Термомеханический анализ полимеров. – М.: Наука, 1979. – 236 с.