

Т.Т. Яковенко, Т.Г. Бабаханова, І.В. Слімаковський
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

МОДИФІКАЦІЯ НЕНАСИЧЕНОЇ ПОЛІЕФІРНОЇ СМОЛИ ПОЛІМЕРНИМИ ДОДАТКАМИ

© Яковенко Т.Т., Бабаханова Т.Г., Слімаковський І.В., 2004

Досліджено вплив полівінілпіролідону та пінополістиролу на властивості гібридних матриць на основі ненасиченої поліефірної смоли. Показано, що введення дисперсних наповнювачів суттєво покращує експлуатаційні властивості вивчених композицій.

The influence of polyvinyl pyrrolidone and foam polystyrene to the properties of hybrid matrixes based on unsaturated polyester resin was investigated. It was shown, that dispersible fillers significantly improved the investigated composition's operating characteristics.

Постановка проблеми. У роботах, в яких йдеться про фізико-хімічні основи наповнення полімерів [1], велика увага приділяється властивостям гібридних матриць, тобто полімер-полімерних композитів, одержаних введенням полімерного наповнювача в полімерну матрицю. Наповнення гібридних матриць значно розширює діапазон властивостей композитів та галузі їх застосування, внаслідок чого дослідження модифікованих полімерних матриць має як наукове, так і практичне значення.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Питання створення та дослідження гібридних полімер-полімерних матриць розглядаються в ряді експериментальних робіт, однак в літературі майже відсутні дані, щодо використання гібридних матриць на основі ненасичених поліефірів та полімерних наповнювачів.

Мета роботи. Дослідити гібридні матриці на основі ненасиченої поліефірної смоли ПН-1, отвердженої системою: пероксид метилетилкетону (МЕК) – нафтенат кобальту (НК). Вивчити вплив природи і кількості полімерних та дисперсних наповнювачів на основні технологічні та експлуатаційні властивості композитів.

Результати досліджень та їх обговорення. Для досліджень вибрана ненасичена поліефірна смола ПН-1, тверднення якої відбувалось в присутності МЕК (1 %) та НК (0,5 %). Як полімерні добавки були використані: полівінілпіролідон (ПВП) молекулярною масою 28000 та відходи пінополістиролу (ПСВ) молекулярною масою 20000. Вказані полімерні модифікатори повністю розчиняються у смолі ПН-1. При цьому утворюються однофазні гомогенні розчини, що відповідають критерію термодинамічної стабільності, а це у свою чергу буде визначати стійкість системи до фазового розподілу після отвердження. Крім того, при використанні відходів пінополістиролу для створення гібридної матриці вирішується проблема їх утилізації.

На основі створених гібридних матриць вивчались наповнені полімери з широким спектром властивостей з використанням як непровідних (скляні мікросфери, відходи базальту), так і струмопровідних (порошкоподібні мідь, алюміній, графіт) наповнювачів.

При отвердженні поліефірної смоли приєднання до полімерного ланцюга олігомеру кожної нової ланки супроводжується утворенням нових зв'язків з відповідним виділенням енергії, що дорівнює різниці між енергією двох зв'язків C – C і енергією зв'язку C = C [2]. Отже, кожний подвійний зв'язок сигналізує про те, що він прореагував виділенням певної порції енергії. Тобто про швидкість перетворення олігомеру в полімер можна робити висновок на основі швидкості тепловиділення. При інтенсивному виділенні тепла внаслідок невисокої теплопровідності отверджених полімерів може початись неконтрольований саморозігрів. Він викликає температурні напруження, що руйнують виріб.

З метою визначення оптимальних умов формування розроблених композицій досліджувалась кінетика їх тверднення термометричним методом, оснований на вимірюванні тепловиділення в реагуючій системі шляхом реєстрації саморозігріву реакційної суміші в ході перетворення. Термограми отвердження наведені на рис. 1, 2.

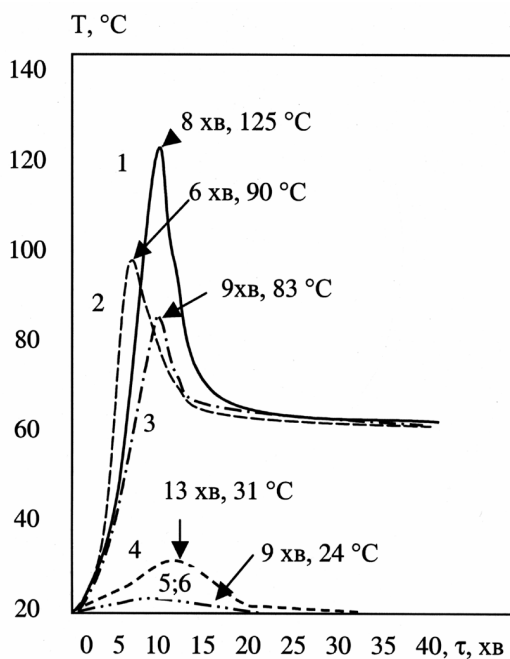


Рис. 1. Термограми отвердження композицій:
 1 – ПН-1; 2 – ПН-1 + ПСВ (5 мас. %);
 3 – ПН-1 + ПВП (3 мас. %) – температура дослідження 60 °С; 4 – ПН-1; 5 – ПН-1+ПСВ (5 мас. %); 6 – ПН-1+ ПВП (3 мас. %) – температура дослідження 20 °С

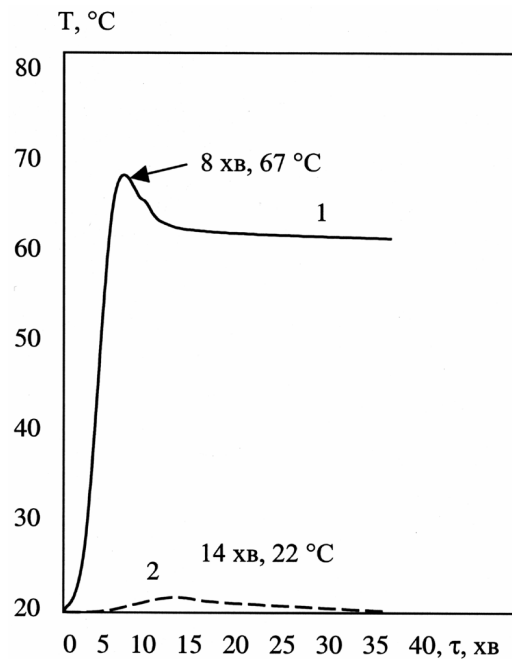


Рис. 2. Термограми отвердження композицій:
 1 – ПН-1+ ПСВ (5 мас. %) + графіт (10 мас. %) – температура дослідження 60 °С;
 2 – ПН-1 + ПСВ (5 мас. %) + графіт (10 мас. %) – температура дослідження 20 °С

Аналіз одержаних залежностей показує, що в присутності ПСВ і ПВП відбувається як суттєве зниження ефекту тепловиділення (майже у 1,5 раза), так і незначне збільшення часу гелеутворення. Загалом, підвищується технологічність композицій за рахунок зниження внутрішніх напружень. Ще інтенсивніше впливає на ефект тепловиділення введення дисперсних наповнювачів, особливо струмопровідних.

Усадочні внутрішні напруження, що виникають під час формування композитів і розвиваються в часі під час їх подальшої експлуатації – один з найважливіших критеріїв, що визначають тривалу міцність цих матеріалів. Поява в полімерних композиціях усадочних напружень пов'язана з фазовим переходом композиції з рідкої у тверду в процесі її тверднення та незавершеністю релаксаційних процесів. Вони зумовлюються декількома факторами, в тому числі: усадочними явищами в результаті ущільнення молекул олігомеру в процесі полімеризації і переходу полімеру у твердий стан; утворенням жорстких надмолекулярних структур полімеру та їх високим адгезивним зв'язком з частинками наповнювачів; усадкою в процесі втрати летких компонентів.

Отвердження полімерних композицій здебільшого відбувається за такою схемою: під час полімеризації спочатку утворюється невелика кількість поперечних зв'язків. На цій стадії композиція ще досить еластична, в них легко відбуваються релаксаційні процеси і внутрішні напруження практично відсутні. У міру подальшого зшивання кількість поперечних зв'язків зростає і настає такий момент, коли утворюється продукт з густою просторовою структурою. На цей час усадочні деформації та внутрішні напруження досягають максимальних значень і характеризуються абсолютною усадкою.

Залежність абсолютної усадки досліджених гібридних та наповнених композитів від вмісту додатків наведена на рис. 3 та 4.

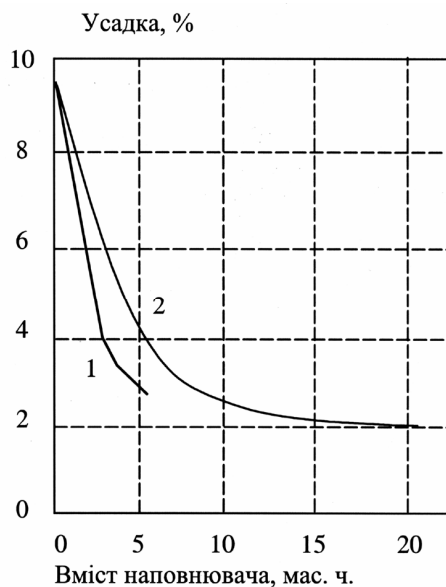


Рис. 3. Залежність усадки композицій від вмісту полімерного наповнювача через 5 діб:
1 – ПВП; 2 – ПСВ

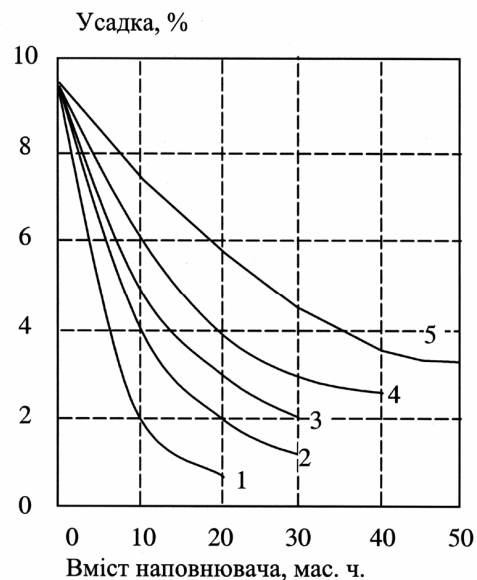


Рис. 4. Залежність усадки композицій від вмісту наповнювача через 5 діб:
1 – графіт; 2 – мідь; 3 – алюміній; 4 – базальт;
5 – скляні мікросфери

Як свідчать наведені дані (рис. 3), модифікація поліефірної смоли ПН-1 полімерними додатками ПСВ та ПВП спричиняє суттєве зниження усадки із збільшенням ступеня наповнення. Аналогічне явище відбувається також при введенні в композицію дисперсних наповнювачів (рис.4). Найбільший вплив на зниження усадки має графіт – він як неактивний наповнювач сповільнює полімеризацію. Скляні мікросфери вважаються активним наповнювачем, вони здатні специфічно взаємодіяти із зв'язним, тому їх дія на зниження усадочних напружень не така ефективна, як у графіту.

З метою вивчення особливостей переробки та галузей застосування розроблених композицій досліджувались їх деякі фізико-механічні характеристики, зокрема міцність при стиску та згині. Зміна вказаних характеристик залежно від природи наповнювача наведена на рис. 5.

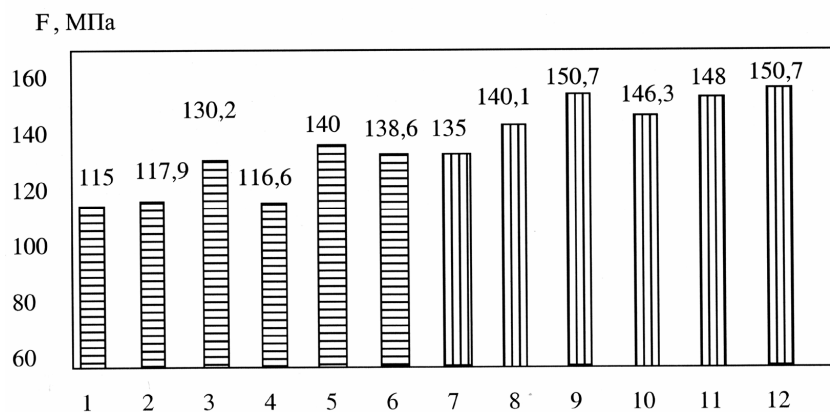


Рис. 5. Зміна міцності при стиску та міцності при згині для досліджених композицій.
Міцність при стиску: Міцність при згині:

1 – ПН-1; 2 – ПН-1 + ПСВ (10 мас. %) + мікросфери (10 мас. %); 3 – ПН-1 + ПСВ (10 мас. %) + базальт (10 мас. %); 4 – ПН-1 + ПСВ (10 мас. %) + мідь (10 мас. %); 5 – ПН-1 + ПСВ (10 мас. %) + алюміній (10 мас. %); 6 – ПН-1 + ПСВ (10 мас. %) + графіт (10 мас. %)

7 – ПН-1; 8 – ПН-1 + ПСВ (10 мас. %) + мікросфери (10 мас. %); 9 – ПН-1 + ПСВ (10 мас. %) + базальт (10 мас. %); 10 – ПН-1 + ПСВ (10 мас. %) + мідь (10 мас. %); 11 – ПН-1 + ПСВ (10 мас. %) + алюміній (10 мас. %); 12 – ПН-1 + ПСВ (10 мас. %) + графіт (10 мас. %)

Одержані результати свідчать про позитивний вплив наповнення дисперсними наповнювачами модифікованих полімерами (ПСВ, ПВП) гібридних матриць на основі ненасиченої полієфірної смоли ПН-1. При цьому спостерігається кореляція залежностей фізико-механічних характеристик композитів від природи наповнювача з відповідними величинами усадки полімерів. Так, композити з графітовим наповнювачем характеризуються мінімальною усадкою при найкращих механічних властивостях.

Висновки. Вивчені гібридні матриці на основі ненасиченої полієфірної смоли ПН-1, досліджений вплив полімерних та дисперсних мінеральних наповнювачів на кінетику отвердження композицій. Показано, що наповнення полієфірних композитів приводить до суттєвого зниження ефекту тепловиділення з одночасним покращанням їх фізико-механічних характеристик. Досліджені композиції можна рекомендувати для одержання методом холодної заливки виробів з підвищеною точністю розмірів.

1. Липатов Ю.С. *Физико-химические основы наполнения полимеров.* – М.: Химия, 1991. – С. 260. 2. Берлин А.А. и др. *Полиэфиракрилаты.* – М.: Наука, 1967. – С. 372.

УДК 678.743

В.Є. Левицький, І.Д. Сподар, О.В. Суберляк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ВПЛИВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ НА АГРЕГАТИВНУ ТА СЕДИМЕНТАЦІЙНУ СТІЙКІСТЬ ДИСПЕРСІЙ ПІГМЕНТІВ

© Левицький В.Є., Сподар І.Д., Суберляк О.В., 2004

Встановлено вплив полівінілпіролідону (ПВП) на агрегативну та седиментаційну стійкість дисперсій ZnO та TiO₂. Визначено ступінь агрегації і коефіцієнт сповільнення коагуляції залежно від концентрації пігментів.

Influence polyvinylpyrrolidone (PVP) on aggregation and sedimentation stability of suspensions ZnO and TiO₂ has been determined. A degree of aggregation and coefficient of retardation of coagulation depending on concentration of pigments has been detected.

Постановка проблеми. Сьогодні одержання та застосування колоїдних систем стабілізованих полімерами набуває з кожним роком все більшої актуальності. Вони використовуються при виробництві різноманітних емульсій та дисперсій, продуктів харчування, у сільському господарстві, у фармацевтиці, в лакофарбовій промисловості тощо. Поведінка диспергованих частинок в таких системах залежить, перш за все, від характеру взаємодії між твердою поверхнею і полімером, при цьому можуть спостерігатися явища дезагрегації частинок та утворення стійких до осадження дисперсій.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Одною з основних властивостей дисперсних систем є їх термодинамічна нерівноважність, яка пов'язана з великим запасом вільної поверхневої енергії на розвинутій міжфазній поверхні поділу. У зв'язку з цим самочинно відбуваються процеси, які спричиняють до злипання частинок дисперсної фази. В багатьох роботах [1, 2], наводяться приклади стабілізації колоїдних систем полімерами за рахунок стеричної стабілізації та стабілізації, що проходить витісненням. При стеричній стабілізації дисперсних систем спостерігається утворення адсорбційно-сольватних шарів макромолекул полімеру на поверхні твердих частинок, що перешкоджають їх зближенню та швидкому злипанню. Передбачається, що використання ПВП,