

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

на правах рукопису

ЛАРУК ЮРІЙ ВАЛЕРІЙОВИЧ

УДК 678.742.3:678.675

**РОЗРОБЛЕННЯ ПОЛІВІНІЛХЛОРИД-ПОЛІСТИРОЛЬНИХ
ПЛАСТИКАТИВ І КОМПОЗИТИВ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ**

05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів

Дисертація

на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Науковий керівник
Левицький Володимир Євстахович
доктор технічних наук, професор

Ідентичність всіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д.35.052.07



Дзіняк Б. О.

Львів – 2016

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ	6
ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1 НАПРЯМКИ СТВОРЕННЯ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНИХ ПЛАСТИКАТІВ І КОМПОЗИТІВ, ЇХНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ГАЛУЗІ ВИКОРИСТАННЯ	14
1.1. Фізико-хімічні основи модифікування полівінілхлоридних пластикатів додатками полімерної природи	15
1.2. Технологічні та фізико-хімічні закономірності модифікування ПВХ пластикатів	21
1.2.1. Фізико-хімічні методи модифікування полівінілхлоридних пластикатів полімерними додатками	22
1.2.2. Методи модифікування полівінілхлоридних композицій полістирольними пластиками	27
1.3. Особливості одержання композиційних полівінілхлоридних матеріалів	32
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ	38
2.1. Характеристика вихідних матеріалів	38
2.2. Методики експериментів	40
2.2.1 Методика модифікування ПВХ полістирольними пластиками	40
2.2.2. Методика виготовлення дослідних зразків з модифікованих ПВХ пластикатів	40
2.2.3. Методика дослідження вивільнення пластифікатора	41
2.2.4. Методика дослідження змочування ПВХ поверхні пластифікатором	41
2.2.5. Методика проведення віскозиметричних досліджень	42
2.2.6. Методика проведення реологічних досліджень	43
2.2.7. Методика визначення показника текучості розтопу	43
2.2.8. Метод визначення тенденції до виділення гідроген хлориду за	

високої температури композитів на основі ПВХ	44
2.2.9. Методика визначення фізико-механічних показників	44
2.2.10. Методика визначення поверхневої твердості	45
2.2.11. Методика дослідження пружно-пластичних властивостей зразків	45
2.2.12. Термомеханічний аналіз зразків	46
2.2.13. Стандартні методики інструментальних досліджень	46
2.2.14. Методика статистичної обробки результатів досліджень	47
РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ І ТЕХНОЛОГІЧНИХ ЧИННИКІВ НА ПРОЦЕС МОДИФІКУВАННЯ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНИХ ПЛАСТИКАТІВ ПОЛІСТИРОЛЬНИМИ ПЛАСТИКАМИ	48
3.1. Встановлення технологічної і термодинамічної сумісності компонентів в пластифікованих полівінілхлоридних матеріалах, модифікованих полістирольними пластиками	49
3.1.1. Віскозиметричні дослідження міжмолекулярних взаємодій в системі ПВХ – діестерфталатний пластифікатор – полістирольний модифікатор	49
3.1.2. Фотоколориметричні дослідження міжмолекулярних взаємодій у системі ПВХ – полістирол суспензійний – діоктилфталат	56
3.1.3. Дослідження сумісності модифікованих полівінілхлоридних композицій залежно від природи полімерного модифікатора і діестерфталатного пластифікатора на підставі теорії Флорі – Хагінса - Крігбаума	59
3.1.4. Дослідження змочуваності пластифікатором полівінілхлоридних матеріалів у присутності полістирольного модифікатора	62
3.2. Вплив природи полістирольного модифікатора на реологічні властивості пластифікованих полівінілхлоридних матеріалів	69
3.2.1. Криві течії модифікованих ПВХ пластикатів	70
3.2.2. Вплив полістирольного модифікатора на параметри моделі Кесона	

для ПВХ пластикатів	74
3.2.3. Вплив полістирольного модифікатора і температури желювання на показник текучості розтопу ПВХ пластикатів	77
3.3. Розроблення принципової технологічної схеми процесу одержання модифікованого ПВХ матеріалу	79
РОЗДІЛ 4 ВСТАНОВЛЕННЯ ВЗАЄМОЗВ'ЯЗКУ МОРФОЛОГІЇ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНИХ ПЛАСТИКАТІВ	84
4.1. Морфологічні особливості модифікованих полівінілхлоридних пластикатів	84
4.2. Встановлення впливу природи та вмісту полістирольного модифікатора на ступінь вивільнення діестерфталатних пластифікаторів з модифікованих полівінілхлоридних матеріалів	90
4.3. Фізико-механічні властивості модифікованих ПВХ пластикатів	93
4.4. Теплофізичні властивості модифікованих ПВХ пластикатів	96
4.5. Міцнісні властивості модифікованих ПВХ пластикатів	100
РОЗДІЛ 5 ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕР-НЕОРГАНІЧНИХ НАПОВНЮВАЧІВ	103
5.1. Властивості та морфологія композитів на основі модифікованих ПВХ матеріалів і дрібнодисперсних ПСН	104
5.1.1. Реологічні властивості ПВХ пластикатів з полімер-силікатним наповнювачем	104
5.1.2. Вплив полімер-силікатного наповнювача на морфологію модифікованих ПВХ матеріалів	108
5.1.3. Вплив природи дрібнодисперсного ПСН на експлуатаційні властивості модифікованих ПВХ композитів	114
5.1.4. Вплив природи та вмісту дрібнодисперсного ПСН на термостійкість модифікованих ПВХ композицій	119

5.2. Властивості ПВХ композитів з дрібнодисперсним наповнювачем на основі полістиролу та ферум оксиду	125
ВИСНОВКИ	131
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТРАТУРИ ТА ІНФОРМАЦІЙНИХ	
ДЖЕРЕЛ	134
ДОДАТКИ	156

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

ПВХ	-	полівінілхлорид
ПСС	-	полістирол суспензійний
УПМ	-	полістирол удароміцний
АБС	-	акрилонітрилбутадієнстирольний пластик
ДБФ	-	дибутилфталат
ДОФ	-	диоктилфталат
ДІНФ	-	диізононілфталат
ПСН	-	полімер-силікатний композит
$[\eta]$	-	характеристична в'язкість
Δb	-	параметр сумісності
$\eta_{\text{пит.}}$	-	питома в'язкість
D	-	оптична густина
W_a	-	робота адгезії
τ	-	напруження зсуву
γ	-	швидкість зсуву
ПТР	-	показник текучості розтопу
S	-	число пружності
P	-	число пластичності
F	-	поверхнева твердість
δ	-	відносне видовження під час розривання
σ	-	міцність під час розривання

ВСТУП

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 додаванні 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 в 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, відбуватиметься 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 CEEPW Workshop on Polymer Science (Iasi, 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” (APCTOS2) (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.

РОЗДІЛ 1

НАПРЯМКИ СТВОРЕННЯ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНИХ ПЛАСТИКАТИВ І КОМПОЗИТИВ, ЇХНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ГАЛУЗІ ВИКОРИСТАННЯ

Полімерні матеріали широко використовуються практично у всіх галузях промисловості. ПВХ, як великотоннажний матеріал, займає одне з провідних місць у технології полімерних і композиційних матеріалів внаслідок наявності необхідних для споживачів технологічних і експлуатаційних властивостей [1], що дозволяє переробляти його у різноманітні вироби (листи, профілі, труби, кабелі, лінолеуми, плівки тощо). Зростання вимог до експлуатаційних та технологічних властивостей матеріалів та виробів на основі ПВХ робить необхідним їх модифікування [2]. Основною перевагою фізичних, фізико-хімічних та хімічних методів модифікування існуючих полімерних матеріалів над створенням нових є високі техніко-економічні показники процесів з можливістю надання модифікованим матеріалам необхідного комплексу властивостей. Завдяки фізичному модифікуванню ПВХ додатками різної природи, зокрема полімерними [3] та неорганічними [4], вдається ефективно впливати на морфологію ПВХ матеріалів і, тим самим, на їхні технологічні та експлуатаційні властивості. Введення додатків дозволяє надавати ПВХ властивостей, які притаманні не тільки окремим компонентам суміші, але і нових, що, насамперед, зумовлено наявністю міжфазних областей різного типу.

Композиційні матеріали на основі ПВХ відзначаються широким спектром використання і відносною простотою виробництва та переробки у вироби [5]. У таких матеріалах вирішальними процесами, які визначають їхні морфологію і властивості є явища, що відбуваються на межі розділу фаз з утворенням перехідних шарів. У цих шарах відбуваються складні міжфазні міжмолекулярні взаємодії, що призводять до формування надмолекулярних структур різного типу [6] та надання матеріалам властивостей, яких не мав жоден із компонентів окремо [7].

Під час введення у ПВХ інших полімерів виникає ряд труднощів, пов'язаних з рівномірним розподіленням модифікатора у композиції [8, 9], що насамперед обумовлено різними реологічними та теплофізичними характеристиками ПВХ і полімерного модифікатора.

1.1. Фізико-хімічні основи модифікування полівінілхлоридних пластикатів додатками полімерної природи

Фізичне модифікування ПВХ, що базується на введенні полімерів різної природи, відзначається впливом багатьох фізичних та фізико-хімічних чинників, які, насамперед, пов'язані з сумісністю компонентів [10] внаслідок різної хімічної та фізичної будови полімерів, міжфазних характеристик систем, міжмолекулярних взаємодій тощо [11-13].

З морфологічної точки зору сумісності полімерів відповідає утворення термодинамічно або технологічно сумісних надмолекулярних структур та відсутність чіткої границі розділу між надмолекулярними елементами, а отже формування перехідного шару між полімерними компонентами [14]. Перехідний шар в сумішах полімерів відрізняється від граничного шару на неорганічному наповнювачі тим, що він може бути утворений двома компонентами внаслідок взаємної дифузії на границі розділу фаз [15, 16]. За характеристиками такий перехідний шар суттєво відрізняється від складових компонентів суміші. При цьому внаслідок взаємного впливу двох компонентів відбувається зміна конформацій макромолекул [17].

Слід відзначити, що під термодинамічною сумісністю розуміють здатність компонентів змішуватися між собою з утворенням істинного розчину, а також здатність до їхнього взаємного розчинення [18].

Зазвичай термодинамічна сумісність компонентів та однорідність суміші досягається у випадку, коли вільна енергія змішування є меншою від нуля. Полімери за рахунок їхньої великої молекулярної маси характеризуються незначною комбінаторною ентропією змішування. Таким чином, для сумісності

полімерних компонентів необхідно, щоб значення ентальпії змішування було від'ємним. Ця умова виконується, коли існує сильна взаємодія між компонентами суміші. У випадку слабкої взаємодії сумісність полімерів є обмеженою і залежить від температури та складу системи [19].

Більшість полімерів термодинамічно не сумісні між собою і їх суміші є багатофазними системами, у яких внаслідок утворення перехідних областей між окремими фазами може спостерігатись синергетичний ефект, результатом якого є більш вигідне поєднання властивостей, які доволі легко піддаються регулюванню зміною співвідношення фаз та їх розміру.

Контактна область суміші двох полімерів, у яких відсутня термодинамічна сумісність компонентів, буває двох типів. В одному на межі поділу компонентів утворюються два міжфазні шари, розділені міжфазною поверхнею, а об'єм суміші є постійним за хімічним складом. В іншому - утворюється перехідний шар, який характеризується змінним складом.

Згідно законів термодинаміки утворення термодинамічно стійкої системи повинно супроводжуватись зменшенням вільної енергії змішування Гібса (ΔG) [20]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.1)$$

де ΔH і ΔS - зміна відповідно ентальпії та ентропії під час змішування.

Енергія Гібса характеризує направленість процесу, ентропія - термодинамічна функція, яка відображає зміну взаємного розташування молекул. Ентальпія характеризує тепловий ефект змішування внаслідок змін у міжмолекулярних зв'язках.

На відміну від розчинення низькомолекулярних речовин, коли проходить дифузія розчиненої речовини у розчинник, у випадку розчинення ВМС відбувається, в основному, одностороння дифузія молекул розчинника у ВМС [21].

В основі теорії термодинамічного змішування полімерів лежить теорія Флорі-Скотта, яка була розвинута на основі теорії Флорі і Хагінса [22], згідно якої енергія Гіббса змішування полімерів виражається формулою:

$$\Delta G_m = \frac{RTV}{V_0} \left(\frac{\varphi_1}{x_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{x_2} \ln \varphi_2 + \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2 \right), \quad (1.2)$$

де V - загальний об'єм суміші; V_0 - мольний об'єм мономерної ланки; φ_1 і φ_2 - об'ємні долі компонентів в суміші; x_1 і x_2 - ступені полімеризації мономерів; χ_{12} - параметр взаємодії полімерів, що визначається лише ентальпією їхньої взаємодії.

Суміш знаходиться в критичній точці, коли

$$\partial^2 \Delta G_m / \partial \varphi_1^2 = \partial^3 \Delta G_m / \partial \varphi_1^3 = 0. \quad (1.3)$$

З чого випливає, що критичний параметр взаємодії визначається як:

$$(\chi_{12})_{кр} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{x_1^{1/2}} + \frac{1}{x_2^{1/2}} \right)^2. \quad (1.4)$$

З рівняння (1.4) видно, що параметр взаємодії, який відповідає початку розшарування, за значного ступеня полімеризації дуже малий. Це означає, що незначний вплив тепла повинен призводити до розшарування суміші полімерів. Розшарування може наступити і під час зміни співвідношення компонентів у суміші.

На границі області абсолютно нестабільних двофазних сумішей спостерігається умова:

$$\partial^2 \Delta G_m / \partial \varphi_1^2 = 0. \quad (1.5)$$

На відміну від рівняння (1.4), де визначається одна точка, у даному рівнянні встановлюються дві за заданої температури, фігуруючи як рівняння спінодалі:

$$(\chi_{12})_{sp} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{x_1(\varphi_1)_{sp}} + \frac{1}{x_2(\varphi_2)_{sp}} \right). \quad (1.6)$$

Крива розшарування (спінодаль) розділяє ділянку абсолютно нестійких сумішей та ділянку стійкого стану [23]. Перехід через спінодаль викликає стан достатньо стійкої суміші, яка за структурою є проміжною між однофазною та двофазною.

Ефективного суміщення полімерів можна досягти через їх розчини [24 - 26]. У цьому випадку молекулярно-хімічні параметри низькомолекулярного

компоненту (молекулярна маса, розмір та будова молекул, в'язкість тощо) будуть впливати на дифузію в полімерних системах.

Для суміші двох полімерів у низькомолекулярному розчиннику, зокрема пластифікаторі, рівняння концентраційної залежності ΔG_m має вигляд:

$$\Delta G_m = \frac{RTV}{V_s} \left(\varphi_3 \ln \varphi_3 + \frac{\varphi_1}{x_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{x_2} \ln \varphi_2 + \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2 + \chi_{13} \varphi_1 \varphi_3 + \chi_{23} \varphi_2 \varphi_3 \right), \quad (1.7)$$

де V - загальний об'єм суміші; V_s - мольний об'єм розчинника; φ_i - об'ємні долі компонента в суміші; χ_{13} і χ_{23} - параметр взаємодії полімерів 1 і 2 з розчинником.

У такій потрійній системі сумісність полімерів визначається параметрами взаємодії між полімерами χ_{12} та полімерів з пластифікатором χ_{13} і χ_{23} , які кількісно визначаються за допомогою віскозиметричних досліджень.

З рівняння (1.7) можна отримати рівняння бінодалі, якщо прийняти умову, що

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial^2 \varphi_1} \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial^2 \varphi_2} = \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial^2 \varphi_1 \partial^2 \varphi_2}. \quad (1.8)$$

Аналогічно для розчину отримуємо:

$$(\chi_{12})_{кр} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{x_1^{1/2}} + \frac{1}{x_2^{1/2}} \right)^2 \frac{1}{1 - \varphi_3}. \quad (1.9)$$

Використовуючи термодинамічну теорію суміщення полімерів можна наближено оцінити їх здатність до взаємного розчинення. Так, для регулярних розчинів

$$\chi_{12} = \frac{V_s}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (1.10)$$

де δ_1 і δ_2 - параметри розчинності полімерів.

Термодинаміка змішування пластифікованих систем є визначальним параметром для створення стабільних гомогенних сумішей [27]. З теорії розчинів Флорі-Хагінса: для ідеального розчинника $\chi=0,5$, для хорошого розчинника $\chi>0,5$, для поганого $\chi<0,5$. Для визначення параметра χ в системі ПВХ-пластифікатор одним з найбільш поширених є метод, заснований на тому, що температура

розчину кристалічного полімеру є нижчою, ніж температура плавлення індивідуального полімеру [28]. Отримані результати для системи ПВХ-пластифікатор ґрунтовані на зміні температури, за якої окремі зерна ПВХ зазнають золь-гель переходу.

Одним з визначальних процесів під час формування структури потрібної системи полімер(1)-полімер(2)-пластифікатор є набрякання полімеру. Молекули низькомолекулярного пластифікатора проникають у міжструктурний простір полімеру, викликаючи міжструктурне набрякання, або всередину структур у міжмолекулярний простір [29]. Внаслідок здатності макромолекул змінювати свою форму пластифікатор заповнює не лише простір між окремими ланками, але й збільшує радіуси полімерних клубків, не порушуючи щільності полімера, що призводить до збільшення об'єму і маси полімера. При цьому весь об'єм системи зменшується внаслідок орієнтації молекул пластифікатора.

Процес набрякання відбувається у дві стадії. На першій стадії проходить проникнення молекул пластифікатора у фазу полімера, під час якого виділяється теплова енергія. На другій стадії проходить подальше поглинання полімеру зі збільшенням його об'єму.

У потрібній системі (полімер(1)-полімер(2)-низькомолекулярна речовина (пластифікатор)) термодинамічні взаємодії включають взаємодії між сегментами одного полімеру, взаємодії між полімерами та низькомолекулярної речовини і взаємодії полімерів між собою. Всі вони є визначальними під час формування морфології суміші і безпосередньо впливають на властивості матеріалів, створених на її основі.

Крім методів визначення сумісності полімерної суміші, що базуються на термодинамічних характеристиках системи, одними з основних способів дослідження поведінки сумішей є віскозиметричні методи [30]. За їх допомогою можна ефективно та швидко визначити сумісність полімерів між собою. Вони не вимагають дорогого обладнання і є чутливими. Вони дозволяють точно відобразити зміни у сумісності полімерної суміші з різними молекулярними масами відповідних компонентів [31]. Значення в'язкості деяких подвійних

полімерних сумішей вказують, що в'язкість як сумісних, так і несумісних сумішей може бути визначена з відповідних значень складових компонентів [32].

Оскільки діестерфталатні пластифікатори мають найбільше технологічне значення [33, 34], під час розроблення пластифікованих ПВХ систем дослідження термодинаміки їх взаємодії з ПВХ має велику практичну цінність.

У роботах [35, 36] з допомогою різних методів визначення температури фазового розподілу розчинів ПВХ у пластифікаторі (ДБФ та ДОФ) побудовані фазові діаграми. Слід відзначити, існування верхньої критичної температури розчинення - 403К для ДОФ і 353К для ДБФ. З допомогою інтерференційного методу встановлено, що у системі ПВХ-ДОФ оптимальний діапазон концентрацій, під час якого система є гомогенною - від 0 до 0,6 об'ємних частин ДОФ, а верхня критична температура розчинення - 370 К [37].

Отже на морфологію, технологічні і експлуатаційні властивості матеріалів на основі сумішей полімерів має суттєвий вплив термодинамічна і технологічна сумісність між компонентами системи, що обумовлено характером міжмолекулярних та міжфазних взаємодій. На сумісність між ПВХ і полімерним модифікатором можна направлено впливати компонентним складом, умовами і технологічними режимами суміщення, природою модифікатора і пластифікатора.

1.2. Технологічні та фізико-хімічні закономірності модифікування ПВХ пластикатів

Серед безлічі переваг ПВХ [38] (важкозаймистість, придатність до повторного використання, стійкість до лугів та кислот) однією з найбільш суттєвих є його здатність до модифікування. Модифікування ПВХ може мати метою: регулювання фізико-механічних та пружно-пластичних властивостей; надання виробам підвищеної термо- і світлостійкості, а також здешевлення матеріалу. Воно дозволяє розширити спектр застосування пластикату у різноманітних галузях промисловості, а також підвищувати якість та довговічність виробів на його основі.

Серед напрямів модифікування полімерних матеріалів [39] найбільшого розвитку знайшли: створення сумішей полімеру з іншими добавками, в тому числі з іншими полімерами, структурне модифікування (зміна фізичної структури полімеру без зміни його молекулярної маси і хімічної будови), хімічне модифікування (зміна хімічної будови макромолекул полімеру). Створення сумішей полімеру з різноманітними добавками є найбільш технологічно простим та ефективним методом направлено впливу на властивості полімерних матеріалів.

Модифікування ПВХ внаслідок додавання інших компонентів у композицію пов'язане з морфологічними перетвореннями, формуванням нових надмолекулярних структур під впливом модифікатора.

Вибір того чи іншого модифікатора ПВХ, в першу чергу, залежить від необхідних властивостей матеріалів та виробів на його основі. Кінцеві технологічні та експлуатаційні характеристики матеріалу залежать від природи та вмісту відповідного модифікатора.

1.2.1. Фізико-хімічні методи модифікування полівінілхлоридних пластикатів полімерними додатками

Матеріали на основі суміші полімерів набувають широкого розповсюдження як ефективна альтернатива іншим матеріалам. Порівняно з розробленням нових матеріалів та процесів полімеризації виготовлення сумішей є менш тривалим процесом, менш ресурсозатратним і, як наслідок, більш економічно вигідним. Такі матеріали поєднують у собі властивості декількох полімерів.

Утворення сумішей полімерів зазвичай відбувається в процесі їх перероблення - в екструдерах, вальцях, термопластавтоматах тощо. Додатковою перевагою сумішей є те, що досягнення широкого спектру властивостей є можливим простою зміною складу суміші.

Полімерні суміші можуть бути гомогенними або гетерогенними. У першому випадку обидва компоненти суміші проникають один в одного і кінцеві властивості такого матеріалу зазвичай є усередненими властивостями компонентів. Гетерогенні суміші, у свою чергу, мають властивості окремих компонентів внаслідок утворення різноманітної морфології. Найбільш поширеними з них є дисперсія одного полімеру в матриці іншого та неперервна двохфазна морфологія. Тип морфології залежить від природи компонентів суміші, їх в'язкості та складу суміші.

Серед модифікаторів ПВХ найбільше використання мають термопласти і значно менше олігомери [40-44]: метилметакрилат-бутадієн-стирол; кополімер метилметакрилату, акрилонітрилу, бутадієну й стиролу; модифікований кополімер етилену і метакрилової кислоти; кополімер стиролу та малеїнового ангідриду, полівінілбутираль [45], поліметилметакрилат (ПММА) [46]. Модифікатори на основі акрилатних кополімерів переважно використовуються для зміцнення ПВХ. Висока атмосферостійкість цих систем дозволяє застосовувати ці полімери для зовнішнього застосування (зовнішня обшивка стін, віконні профілі тощо).

Модифікування ПВХ може проводитись спільною полімеризацією полімерного модифікатора та ПВХ в розчині. За такою технологією проводять модифікування акриловими кополімерами [47], а саме поліметилметакрилатом та поліетилакрилатом. Встановлено, що у суміші ПВХ та поліетилакрилату, виготовленої за технологією полімеризації в розчині, спостерігається сумісність між відповідними компонентами. Слід відзначити, що ПВХ та поліметилметакрилат, які утворюють сумісну систему за такою ж технологією, є двофазною системою, що свідчить про несумісність компонентів. Фазова рівновага в системі ПВХ-ПММА характеризується існуванням верхньої критичної температури розчинення [48], яка зі збільшенням молекулярної маси ПММА зростає.

Для підвищення термічної стійкості і зниження димоутворення ПВХ модифікують акриловими смолами, акрил- і метакрилбутадієнстиролом, хлорованим поліетиленом (ХПЕ) тощо [49]. ХПЕ застосовується для модифікування як суспензійного, так і емульсійного ПВХ. Суміші ПВХ/ХПЕ готують, попередньо змішуючи сухі компоненти з подальшим вальцюванням за температури 160 °С впродовж 60 с.

Суміші ПВХ з ХПЕ характеризуються високою текучістю розтопу і переробляються всіма відомими методами, а відповідні матеріали поряд з підвищеним опором до ударних навантажень мають високі діелектричні властивості, світло- і атмосферостійкість, стійкість до горіння на рівні показників для жорсткого ПВХ [50].

Кополімер бутадієну з метилакрилатом полегшує переробку жорсткого ПВХ і одночасно підвищує ударну міцність матеріалів. Він скорочує час плавлення полімеру, знижує в'язкість розтопу, запобігає розшаруванню маси під час течії розтопу в процесі екструзії, покращує однорідність матеріалу і якість його поверхні [51]. Ці модифікатори можуть бути використані і в пластифікованих композиціях для покращення технологічності процесу і якості отриманого матеріалу. Зазвичай вони додаються в кількості 3-10 % (мас.), а під час додавання до 40 % до ПВХ вони не впливають на термо- і світлостабільність.

Як модифікатори ПВХ також використовують кополімери етилену: етиленвінілацетат (ЕВА), кополімер етилен-етилакрилат-малеїновий ангідрид, етилен-етилакрилат-гліцидилдиметакрилат [52]. Ці продукти підвищують сумісність полімерів внаслідок наявності функціональних реакційно-здатних груп і використовуються для надання ударної стійкості матеріалам і виробам. ПВХ системи, модифіковані ЕВА та ХПЕ, відзначаються найбільшою різноманітністю під час перероблення порівняно з акриловими модифікаторами міцності [53].

Суміші ПВХ та ЕВА широко використовуються в промисловості та мають велику практичну та наукову цінність внаслідок складної моделі їх суміщення [54]. Між молекулами ПВХ та ЕВА відбуваються взаємодії двох типів: взаємодії алкільних одиниць з естерними та хлорованими одиницями та взаємодії між карбонільною групою ($C=O$) у ЕВА та групою ($CH-Cl$) у ПВХ. На змішуваність ПВХ та ЕВА впливають вміст вінілацетату у ЕВА, вміст ЕВА у суміші та температура. Встановлено, що сумісність між ПВХ та кополімером ЕВА досягається за вмісту ЕВА, меншого 0,25 мас.ч. та більшого 0,45 мас.ч [55].

Кополімери етилену з вінілацетатом покращують реологічні властивості розтопів, підвищують стійкість ПВХ до термомеханічної деструкції за тривалого перероблення. Деякі кополімери ЕВА застосовуються як пластифікатори ПВХ. Введення ЕВА дозволяє зменшити втрату маси під дією температури на 58 % [56]. ЕВА покращує сумісність ПВХ з наповнювачами, надає матеріалам з ПВХ стійкість до зміни кольору, атмосферостійкість, а також підвищену ударну міцність [57]. Не погіршуючи хімічної стійкості та стійкості до горіння, вони дають можливість отримувати матеріали різної жорсткості.

Модифікація каучуками виступає конкуруючим методом серед методів підвищення ударної міцності, відносного видовження та текучості полімерних матеріалів. Підвищення ударної міцності ймовірно відбувається завдяки поглинанню більшої кількості енергії внаслідок деформації за участі каучукових груп.

Широкого використання у промисловості знайшли суміші ПВХ з бутадієн-нітрильним каучуком (НБК). Каучуки суттєво підвищують стійкість ПВХ до

ударних навантажень, стійкість під час стискання та згину, покращують гнучкість за низьких температур та теплостійкість [58]. У присутності НБК також знижується вивільнення пластифікатора з ПВХ композиції. З допомогою синтетичних каучуків можна полегшити формування матеріалів, надати їм маслостійкості [59], проте необхідно враховувати можливість зниження термо- і світлостійкості. Слід відзначити, що НБК може виступати і як пластифікатор ПВХ.

Проведені дослідження [60, 61] з вивчення сумісності в системі ПВХ-НБК не дають однозначного висновку. Встановлено, що багато марок НБК (вміст акрилонітрилу 23-45%) змішуються з ПВХ у широкому діапазоні [62, 63]. Слід відзначити, що введення НБК підвищує еластомерний характер властивостей - підвищену стійкість до мастил, олив і розчинників, міцність під час розривання, опір до стирання, опір до згину, підвищену залишкову деформацію під час стискання і стійкість до мігрування і втрати летких компонентів. Наведені [64] реологічні та механічні дослідження сумішей ПВХ-НБК, наповнених глиною, показують зростання крутного моменту та міцності зі збільшенням вмісту глини внаслідок рівномірного розподілення нанонаповнювача та кращої взаємодії між частинками наповнювача та ПВХ-НБК матрицею.

Для підвищення міжфазних взаємодій, механічних властивостей та технологічності полімерних сумішей ПВХ-НБК використовують ряд речовин [65], серед яких: фталатний, бутадіоновий та малеїновий ангідриди. Встановлено [66], що малеїновий ангідрид в кількості 4 мас.ч підвищує сумісність між ПВХ та НБК та підвищує механічні властивості матеріалів на їхній основі. На основі СЕМ встановлено, що присутність малеїнового ангідриду підвищує міжфазні взаємодії між ПВХ та НБК, а отже їх сумісність.

На властивості сумішей ПВХ-НБК впливає вміст акрилонітрилу у НБК [67], оскільки від нього залежить розмір дисперсної фази, від якої, у свою чергу, залежить ступінь молекулярної взаємодії між ПВХ та НБК. Від дисперсності залежить міцність ПВХ-НБК сумішей [68]. Встановлено [69], що зі зростанням

вмісту акрилонітрилу до 34% також зростає термодинамічна сумісність суміші ПВХ-НБК.

Процес змішування ПВХ та НБК також впливає на властивості модифікованого матеріалу. Одночасне додавання каучука та пластифікатора збільшує стійкість ПВХ за низьких температур, не впливаючи на його жорсткість. Якщо каучук додавати до вже готової ПВХ пасти - такий ефект відсутній [70]. Це може бути пов'язано з гетерогенністю кінцевого матеріалу внаслідок формування агломератів у ПВХ пасти, що викликають анізотропію властивостей. Заміною частини пластифікатора ДОФ на НБК вдається підвищити міцнісні характеристики композиту з одночасним зменшенням пластифікуючої дії. Встановлено [71], що оптимальним механічним властивостям відповідають ПВХ матеріали з вмістом НБК 1-2 мас.ч.

НБК використовується як стабілізатор для систем ПВХ-епоксидований натуральний каучук [72]. Суміші ПВХ з епоксидованим натуральним каучуком, як і з НБК, утворюють сумісні системи. Епоксидований натуральний каучук виступає як пластифікатор, забезпечує високу міцність під час розривання та підвищену стійкість до масел [73-75].

Таким чином для модифікування ПВХ використовують полімери різної природи [40-47]: метилметакрилат-бутадієн-стирол; кополімер метилметакрилату, акрилонітрилу, бутадієну й стиролу; модифікований кополімер етилену і метакрилової кислоти; кополімер стиролу і малеїнового ангідриду, полівінілбутираль, поліметилметакрилат, хлорований поліетилен [49], кополімери етилену і вінілацетату; кополімери етилен-етилакрилат-малеїновий ангідрид і етилен-етилакрилат-гліцидилдиметакрилат [52], нітрин бутадієновий каучук [58] тощо. Такі полімерні модифікатори дозволяють підвищувати фізико-механічні [53, 57, 66], реологічні властивості [64], атмосферо- та термостійкість, надають технологічності під час перероблення [73-75].

1.2.2. Методи модифікування полівінілхлоридних композицій полістирольними пластиками

ПВХ може суміщатись з полістиролом (ПС) та його кополімерами безпосередньо під час перероблення внаслідок фізичного змішування, а також внаслідок розчинення компонентів у розчиннику (пластифікаторі). Причому може відбуватись розчинення як окремого компоненту, так і взаємне. Прикладом такого суміщення є роботи [76, 77], де ПВХ та полістирольний додаток суміщаються через спільний розчинник - тетрагідрофуран.

Високу ефективність як модифікатори технологічних та експлуатаційних властивостей ПВХ мають синтезовані за спеціальної схемою кополімери стиролу [78, 79]: акрилонітрилбутадієнстирол (АБС), ММА- стирол- хлоропрен, бутадієн-стирол-ММА; прищеплені кополімери бутадієн-стирол-ММА, що містять структурувальний агент - дивінілбензол, моно-, ди-, три- або тетраетиленглікольметакрилат, 1,3-бутиленглікольдиметакрилат.

АБС пластик характеризується широким різноманіттям складу, молекулярної структури, методів виробництва та перероблення. Як правило, він складається з двох фаз: полібутадієнового каучуку та стиролакрилонітрилового пластику (САН). Каучук рівномірно розподіляється у жорсткій САН матриці. АБС-пластики внаслідок поєднання міцнісних властивостей та негорючості каучуку, а також еластичності та термостабільності САН матриці [80] широко використовуються як модифікатори фізико-механічних та теплофізичних властивостей ПВХ [81, 82], що дозволяє підвищити технологічність та ударну стійкість ПВХ. При цьому ПВХ більше взаємодіє з САН, ніж з каучуком. З цього випливає, що взаємодія між САН та ПВХ є визначальною під час створення сумішей ПВХ-АБС. У свою чергу, взаємодія між САН та ПВХ залежить від вмісту акрилонітрилу у САН [83]. Встановлено, що САН добре суміщається з ПВХ за вмісту акрилонітрилу в діапазоні 12-26% мас. [84]. У деяких випадках для утворення стабільних гомогенних сумішей додатково вводять компатибілізатор [85].

Внаслідок модифікування ПВХ кополімером САН з додаванням компатибілізаторів вдається знизити проникність кисню, підвищити вогнестійкість та впливати на фізико-механічні показники [86]. Вміст полістиролу впливає також на текучість непластифікованого ПВХ матеріалу. Так, у роботі [87] наведено, що під час зростання вмісту полістиролу у суміші, спостерігається зниження значення текучості розтопу.

Під час розроблення сумішей ПВХ/АБС вміст та природу АБС-пластику обирають, оцінюючи його вплив на фізико-механічні властивості (твердість, міцність під час розривання), а також реологічні властивості розтопу [88]. Зазвичай використовуються суміші 95-75 % (мас.) ПВХ з 5-25 % (мас.) АБС. Переважно суміші ПВХ-АБС готують змішуванням у розтопі за температури 170-180 °С.

Суміші ПВХ-АБС є мікрогетерогенними системами, які відзначаються сумісністю компонентів [89, 90]. На основі досліджень ДСК встановлено сумісність компонентів суміші ПВХ-АБС [91] внаслідок специфічних взаємодій між САН та ПВХ, які було встановлено на підставі ІЧ спектроскопії. ІЧ спектри сумішей ПВХ-АБС вказують на існування зв'язку $C\equiv N$ 2237 cm^{-1} , який є характерним для акрилонітрилу АБС. Немодифікований ПВХ немає піка у цій ділянці спектру. У випадку взаємодії групи $C\equiv N$ з групою С-Н ПВХ не відбувається очікуваного зсуву позиції піка, проте зростає його інтенсивність [99]. Морфологія суміші ПВХ-АБС була досліджена з використанням СЕМ [92], на підставі чого підтверджено сумісність між ПВХ та САН фазою АБС, результатом чого є формування матриці. Еластомерний компонент рівномірно розподіляється в ній, проте міжфазна адгезія є слабкою, про що свідчить існування порожнин в матеріалі. Утворення сумісних систем ПВХ-АБС також було підтверджене за допомогою віскозиметричних досліджень [93]. Виявлено, що прищеплений до АБС малеїновий ангідрид підвищує сумісність між компонентами у суміші ПВХ-АБС [94]. Внаслідок цього вдається досягти утворення дрібніших частинок каучукової фази та кращого розподілення її в об'ємі.

Кополімери стиролу з акрилонітрилом та ПВХ підвищують його ударну міцність [95-97], у тому числі й прозорого матеріалу. Причому, чим вища молекулярна маса ПВХ, тим менше потрібно модифікатора для досягнення тієї ж ударної міцності. Слід відзначити, що під час модифікування пластифікованого ПВХ відбувається більш суттєве зростання міцнісних властивостей композиту [98]. Найвищої ударної стійкості досягається за співвідношення ПВХ:АБС=50:50. За подальшого збільшення вмісту АБС міцність різко знижується. Еластичність та відносне видовження ПВХ композиту монотонно знижуються зі збільшенням вмісту АБС. На основі віскозиметричних досліджень встановлено, що ПВХ та АБС суміщаються обмежено, внаслідок чого може відбуватись розділення фаз. Досліджено, що вміст АБС, за якого ймовірність розділення фаз є найвищою, становить 30-50%. Несумісність компонентів у суміші ПВХ-АБС пов'язана з існуванням двох температур склування: 79 °С та 107 °С [99]. Слід відзначити відсутність температури склування 123 °С, притаманної АБС пластику. На практиці повна сумісність модифікатора на основі каучука з ПВХ не завжди є бажаною для досягнення необхідних механічних властивостей [89].

На підставі термогравіметричного аналізу встановлено зниження рівня термоокисної деструкції суміші ПВХ-АБС за підвищених температур. Відомо, що деструкція ПВХ відбувається у 3 етапи: дегідрохлорування з утворенням ненасичених зв'язків; деструкція з утворенням компонентів з нижчою молекулярною масою; повна деструкція [100]. Деструкція АБС відбувається у два етапи, тоді як суміші ПВХ-АБС деструктують у 3 етапи [101]. Збільшення вмісту АБС у суміші ПВХ-АБС призводить до лінійного зниження втрати маси на першому етапі деструкції ПВХ (210-240 °С) [102]. За подальшої деструкції втрата маси лінійно зростає зі збільшенням вмісту АБС. Основні продукти розкладу АБС (стирол, HCN та ацетилен) виділяються після завершення дегідрохлорування ПВХ, що свідчить про відсутність їх взаємодії з ПВХ [103].

АБС пластик також використовується як модифікатор технологічних властивостей ПВХ композицій. Він пришвидшує час плавлення ПВХ і покращує його реологічні властивості. Зі збільшенням вмісту АБС час плавлення ПВХ різко

знижується і складає 65 с за вмісту модифікатора 5%, 43 с за 10% та 25 с за 15%, далі зменшення часу плавлення проходить незначно і становить 23 с за вмісту модифікатора 17%. Міцність розтопу еластичних ПВХ композицій з додаванням АБС-пластиків збільшується зі збереженням здатності матеріалу до термоформування.

Порівняно з пластифікованим ПВХ, ПВХ-АБС забезпечує підвищення характеристик теплового жолоблення, стійкість до хімічних реагентів (луги, кислоти), мігрування, екстракції. Суміші ПВХ/АБС також використовуються для атмосферостійкого верхнього шару профілів [104]. Виявлено зростання значень сорбції CO_2 і N_2 модифікованих ПВХ сумішей зі збільшенням вмісту АБС [105].

Суміші ПВХ-АБС, наповнені карбонатом кальцію, відзначаються підвищеним модулем пружності, вищою стійкістю до ударних навантажень та значною термічною стійкістю [106, 107]. На основі СЕМ досліджень зроблено висновок про рівномірний розподіл частинок наповнювача у полімерній матриці.

Недоліками модифікування АБС пластиками є мала ефективність відносно покращення текучості композиції і ударної міцності за низьких температур, а також зменшення термо- і світлостабільності ПВХ матеріалів.

Слід відзначити, що як ефективні модифікатори ПВХ використовуються кополімери метилметакрилату, бутадієну і стиролу (МБС) [108]. Ці модифікатори не погіршують термо- і світлостабільність ПВХ та дозволяють отримувати удароміцні, в тому числі і прозорі матеріали, що не біліють під час згину. Вони не тільки суттєво збільшують ударну в'язкість ПВХ матеріалів за кімнатної і низьких температур, але і покращують зовнішній вигляд виробів, зменшують усадку матеріалів, покращують технологічність під час перероблення [109]. Встановлено вплив МБС на міцність ПВХ матеріалів [110]. Виявлено збільшення поглинання енергії удару зі збільшенням розміру частинок МБС.

Модифікування суміші ПВХ-ХПЕ (100/10) дрібнодисперсним полістиролом призводить до незначного зменшення міцності під час розривання та до суттєвого зростання ударної міцності та реологічних показників [111].

Модифікуванням ПВХ полістиролом та полі(стирол-ко-метилметакрилатом) дозволяє отримувати матеріали з підвищеною термостабільністю та видовженням під час розривання [112]. Показано суттєве підвищення механічних властивостей під час модифікування таких сумішей прищепленими кополімерами на основі бутадієн-стирольних пластиків [113]. Під час введення до ПВХ кополімеру стиролу, що містить малеїновий ангідрид, встановлено деяке підвищення сумісності компонентів, внаслідок чого відбувається зростання фізико-механічних властивостей [114].

Кополімери на основі стиролу можуть також використовуватися як сполучний агент для виробництва ПВХ композитів, наповнених натуральним волокном [115]. Їх використання дозволяє уникнути спаду міцнісних властивостей ПВХ композиту внаслідок наповнення волокнистим наповнювачем [116].

Отже, як модифікатори ПВХ активно використовуються полістирольні пластики, серед яких високу ефективність як модифікатори технологічних та експлуатаційних властивостей мають: ПС; кополімери стиролу [78, 79]; метилметакрилату, бутадієну та стиролу [95-97]. Введенням таких модифікаторів вдається ефективно впливати на морфологію [91], реологічні [110-111] та експлуатаційні (фізико-механічні, теплофізичні і електрофізичні властивості, термостійкість тощо) [112-114] характеристики, що дозволяє розширити спектр використання ПВХ матеріалів різноманітного призначення, до яких ставляться особливі вимоги.

1.3. Особливості одержання композиційних полівінілхлоридних матеріалів

Одним з поширених способів направлено впливу на властивості полімерних матеріалів, зокрема і ПВХ, є створення полімерних композитів [117]. Природою та вмістом різноманітних за функціональним призначенням компонентів вдається змінювати в широких межах фізико-механічні, теплофізичні, технологічні властивості ПВХ матеріалів, зокрема пластифікованих, а також об'єднати унікальні властивості, які притаманні наповнювачам та полімерній матриці [118-120].

На морфологію наповнених ПВХ матеріалів, а також на їхні технологічні і експлуатаційні характеристики впливає вміст, природа та дисперсність наповнювача. Слід відзначити, що під час збільшення розміру частинок наповнювача відбувається незначне зменшення текучості [121].

Як наповнювачі ПВХ матеріалів широке застосування мають: кальцій карбонат [129], силікати і сульфати лужноземельних металів [122], тальк, скляні волокна [123, 124], титан діоксид [125], різноманітні види глини [126], філіти [127] тощо. Неорганічні дрібнодисперсні наповнювачі на основі кальцій карбонату і силікату поряд з підвищенням міцності, теплостійкості, діелектричних властивостей також дозволяють зменшити вартість сировини [128].

Зміною вмісту та розміру частинок CaCO_3 вдається впливати на механічні властивості ПВХ композитів [130]. Під час зменшення розміру частинки $< 1\text{ мкм}$ відбувається стрімке зростання ударної міцності матеріалу, проте модуль пружності з підвищенням вмісту наповнювача зростає. Виявлено зростання значення модуля пружності на 16 % за підвищення вмісту наповнювача від 0 до 20 мас.ч. Встановлено, що зі збільшенням концентрації нанорозмірного CaCO_3 та температури вальцювання від 160 °C до 180 °C ПВХ матеріалу зменшується середній розмір агломератів наповнювача та середня відстань між частинками, а вміст окремих частинок наповнювача збільшується [131]. У неластифікованих ПВХ матеріалах розмір агломератів кальцій карбонату менший, ніж в

пластифікованих, що свідчить про те, що у жорсткому ПВХ руйнування агломератів проходить інтенсивніше, ніж у пластифікованому, що може бути обумовлено меншою відстанню між частинками наповнювача у непластифікованому ПВХ порівняно з пластифікованим. Причому чим вища температура перероблення, тим відстань між частинками є меншою. Так, за 160 °С відстань між частинками становить 0,9-1,4 мкм, а за 180 °С - 0,6-0,9 мкм. Використання нанорозмірного CaCO_3 підвищує фізико-механічні та реологічні властивості наповнених ПВХ матеріалів [132-135], а також стійкість до світлодеструкції [136]. Оптимальні результати спостерігаються під час використання CaCO_3 з розміром частинок 9 нм [137].

Для забезпечення максимальної дії наночастинок CaCO_3 використовують оброблення поверхні наповнювача стеариною кислотою та поверхнево-активними речовинами [138]. Це забезпечує кращий розподіл частинок наповнювача та його технологічну сумісність з ПВХ. Отже регулюванням вмісту та розміру частинок наповнювача CaCO_3 вдається досягти необхідних механічних властивостей матеріалу, а також знизити його вартість.

Наповнювачі на основі CaCO_3 впливають також на термічну стабільність ПВХ матеріалів. За їхньої присутності максимальна температура дегідрохлорування зміщується в бік вищих значень, а також знижується втрата маси ПВХ матеріалу за підвищених температур [139]. Встановлено [140] зменшення текучості ПВХ під час збільшення вмісту CaCO_3 . Також CaCO_3 істотно знижує виділення діоксинів під час спалювання ПВХ [141].

Сучасною тенденцією розроблення матеріалів з новими властивостями є використання нанорозмірних наповнювачів для полімерних матеріалів, у тому числі й жорсткого та пластифікованого ПВХ [142]. Поліпшення властивостей полімерного матеріалу у присутності нанонаповнювача пов'язано з великою поверхневою площею наночастинок та високою міжфазною взаємодією з полімером.

Серед нанорозмірних наповнювачів широке використання має SiO_2 . Внаслідок полярної природи ПВХ і великої питомої площі поверхні SiO_2

відбувається утворення міцних міжфазних зв'язків між наповнювачем та полімерною матрицею [143]. Органо-неорганічна природа нанокмпозиційних матеріалів поєднує у собі переваги неорганічного наповнювача (жорсткість, термічна стійкість) та полімеру (гнучкість, пластичність, технологічність перероблення). Якщо частинки наповнювача рівномірно розподілені та утримуються в полімерній матриці, наповнення нанодисперсним SiO_2 полімерних композиційних матеріалів суттєво підвищує їх жорсткість та міцність.

Додавання нано- SiO_2 до пластифікованого ПВХ підвищує модуль Юнга на 19,8 % та міцність під час розривання, проте знижує еластичність матеріалу [144]. На основі експериментальних досліджень визначено [145], що оптимальний вміст SiO_2 становить 3%.

Для наповнення полімерних матеріалів, зокрема ПВХ, застосовують карбонові нанотрубки. Вони мають ряд суттєвих переваг: малу вагу, високу пружність та видовження під час розривання, високу електро- і термопровідність [146]. Нанопорошки на основі цинк оксиду, легovanого кадмієм [147] дозволяють виготовляти прозорі ПВХ матеріали, що відзначаються високою стійкістю до УФ випромінювання [148].

Введення нанорозмірного монтморилоніту збільшує значення модуля пружності та частково знижує міцність та видовження під час розривання. Додатки на основі монтморилоніту застосовують також під час виготовлення з ПВХ виробів медичного призначення. Так, введенням кристалічного фіолетового та монтморилоніту в ПВХ вдається забезпечити рівномірне розподілення діючого компоненту та рівномірне його виділення в процесі використання медичного засобу [149].

Під час наповнення ПВХ каоліном вдається підвищити водостійкість, теплостійкість, діелектричні та механічні властивості [150]. Використання наповнювачів на основі побічних продуктів хімічного перероблення деревної сировини [151-152] дозволяє ефективно впливати на технологічні та експлуатаційні властивості ПВХ композитів.

Введенням металовмісних сполук, зокрема: цинк гідроксиданатів [153], цинк боратів та цинк та алюміній тригідратів [154]; кальцій, цинк, алюміній та плумбум стеаратів [155]; цинк хлориду, оксидів металів змінної валентності (Cu_2O , CuO , MoO_3 , Fe_2O_3) [156], досягається підвищення термо- та вогнестійкості ПВХ композитів.

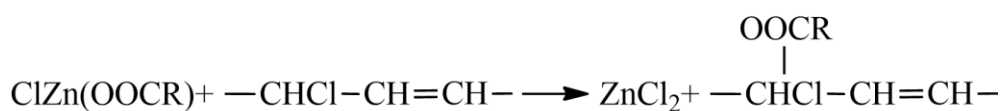
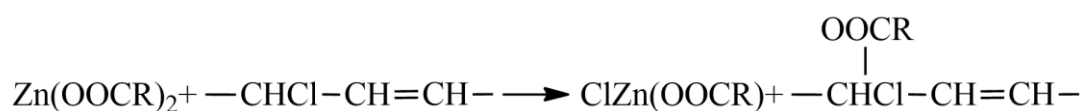
Використання сумішей порошків металів як наповнювачів для ПВХ [157] дозволяє отримувати матеріали з різною електро- і теплопровідністю. Порівняльним аналізом впливу Cu_2O , CuO , MoO_3 , Fe_2O_3 на термодеструкцію, вогнестійкість та димоутворення встановлено, що купрум оксиди проявляють ефективнішу стабілізуючу дію. Було досліджено [158], що комплекси купруму (I) можуть зменшувати димоутворення ПВХ матеріалів.

Нанокompозити на основі ПВХ та нанодисперсного ZnO можуть широко використовуватись під час виготовлення покриттів, пластиків, волокон тощо. Він є одним з мультифункціональних неорганічних наповнювачів, який завдяки малому розміру, великій площі питомої поверхні та сильним міжфазним взаємодіям відзначається багатьма істотними перевагами: хімічною стабільністю, високим коефіцієнтом світлопропускання, високою каталітичною активністю, ефективною антибактеріальною дією та інтенсивним поглинанням ультрафіолетового та інфрачервоного випромінювання. Введення нанодисперсного ZnO у ПВХ підвищує його структурні, механічні та термічні властивості. Ефективність нанодисперсного ZnO як наповнювача ПВХ була підтверджена рядом досліджень (ІЧ спектроскопія, СЕМ, ДСК, ТГА) [159]. Частинки ZnO рівномірно розподіляються в об'ємі полімерної матриці ПВХ і підвищують температуру склування матеріалу.

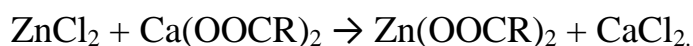
Виявлено, що суміш цинк борату і алюміній тригідрату виступає ефективним антипіреном ПВХ матеріалів, зменшуючи їхню горючість та димоутворення [160]. Ферум та кобальт хлориди також впливають на поведінку ПВХ під дією УФ випромінювання, спиняючи розрив ланцюга ПВХ за короткотривалого опромінення, але пришвидшуючи цю реакцію за тривалого [161]. З використанням спектроскопії було встановлено лінійне зростання

швидкості деструкції та вплив різноманітних стабілізаторів (кальцій стеарат, цинк стеарат та цинк хлорид) на неї [162]. Встановлено переваги цинк гідроксиданату порівняно з іншими антипіренами (стибій триоксид, цинк борат, цинк гідроксиданат, амоній октамолібдат) [163]. Показано, що магній та алюміній гідроксид, вкритий цинк гідроксиданатом знижує горючість ПВХ матеріалу та димоутворення [164].

Сьогодні спостерігається активна заміна шкідливих свинцевовмісних стабілізаторів [165] на екологічні суміші металовмісних сполук на основі Ca/Zn, Ba/Zn та Ca/Ba/Zn [166-171]. Такі стабілізатори характеризуються рівномірним розподілом у ПВХ, технологічністю перероблення матеріалу, а також є нетоксичними [172]. Механізм дії таких стабілізаторів на прикладі Ca/Zn [173] полягає у заміщенні лабільних атомів хлору на стійкіші карбоксилатні групи:



Таким чином запобігається подальшій деструкції, проте ZnCl_2 , який утворюється внаслідок реакції естерифікації знову спричиняє стрімку деструкцію. Цей недолік ліквідується введенням Ca, внаслідок чого відбувається обмінна реакція та регенерація вихідної речовини:



Утворений CaCl_2 , на відміну від ZnCl_2 , не спричиняє подальшої деструкції. Для запобігання утворенню ZnCl_2 на початкових стадіях до Ca/Zn стабілізаторів додають короткодійний костабілізатор N-феніл-3-ацетилпіролідин-2,4-діон [174].

ПВХ матеріали, в складі яких присутні добавки на основі Ca/Zn модифікаторів, не відзначаються погіршенням оптичних та механічних властивостей [175]. Оптимальне співвідношення Ca:Zn для досягнення ефективної термічної стабілізації становить 2:3 та 4:1 у випадку необхідності тривалого збереження початкового кольору матеріалу та збільшення терміну експлуатації.

Для оптимізації перероблення в склад комплексних Ca/Zn модифікаторів вводять кальцій стеарат [176]. Зі збільшенням концентрації кальцій стеарату підвищуються технологічні параметри перероблення, а саме збільшення текучості модифікованого ПВХ. У випадку спіненого ПВХ введення Ca та Zn стеаратів призводить до підвищення спінення, проте знижуються розміри пор та їх розподіл в об'ємі матеріалу [177].

Отже, проведений огляд літератури показав, що сьогодні підвищена увага приділяється таким методам фізичного модифікування ПВХ, як суміщення з полімерами різної природи [10-13], зокрема полістирольними пластиками [78, 79], та створення композиційних матеріалів з дрібнодисперсними наповнювачами [153-156]. Використання цих методів дозволяє ефективно впливати на морфологію ПВХ матеріалів і направлено регулювати їхні технологічні та експлуатаційні властивості в широкому діапазоні. 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 та міжфазних взаємодій, що залежать від компонентного складу, умов і технологічних параметрів суміщення, природи модифікатора і пластифікатора [18-19].

Створення композиційних матеріалів на основі ПВХ і дрібнодисперсних наповнювачів різної природи, зокрема силікатних, призводить до підвищення фізико-механічних [145], теплофізичних властивостей, термо- [146], вогне- [148] та світлостійкості [161], технологічності перероблення у виробі [166-171].

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

2.1. Характеристика вихідних матеріалів

1. Полівінілхлорид.

Для досліджень використовували ПВХ марки Lacovyl PB1156, характеристики якого наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Властивості полівінілхлориду

№ з/п	Показник	Значення
1	Константа Фікентчера	66
2	Насипна густина, кг/м ³	530-610
3	Індекс в'язкості, мл/г	110
4	Сипучість 150 г матеріалу, с	20
5	Вміст води і летких, %	0,3
6	Вміст вінілхлориду, %	≤ 1
7	Залишок після сита:	
	250 мкм, % не більше	1
	63 мкм, % не більше	95

2. Пластифікатори

Для досліджень використовували пластифікатори – дибутилфталат (ДБФ), діоктилфталат (ДОФ), діізонілфталат (ДІНФ), основні характеристики яких наведені в табл. 2.2.

Властивості пластифікаторів

№ з/п	Показник	Пластифікатор		
		ДБФ	ДОФ	ДІНФ
1	Молекулярна формула	$C_{16}H_{22}O_4$	$C_{24}H_{38}O_4$	$C_{26}H_{42}O_4$
2	Молекулярна маса, г/моль	273	390	420
3	Густина, кг/м ³	1045	984	975
4	Динамічна в'язкість за 25 °С, мПа·с	20-30	80-85	100-150
5	Температура кипіння, °С	340	385	440
6	Температура топлення, °С	-35	-50	-40
7	Динамічна в'язкість, мПа·с	21	81	100-110

3. Полістирольні модифікатори

Як полімерний модифікатор було використано суспензійний та удароміцний полістирол, АБС пластик, основні характеристики яких наведені в табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Властивості полістирольних модифікаторів

№ з/п	Показник	Полістирол суспензійний	Полістирол удароміцний	АБС пластик
1	Густина, кг/м ³	1050	1050	1020-1060
2	Насипна густина, кг/м ³	550-650	550-560	650
3	Температура топлення, не менше, °С	160-170	210	165-180
4	Міцність під час розтягування, не менше, МПа	40	21	26

4. Полімер-силікатний композит

Для одержання полімер-силікатних матеріалів використовували методику [178], згідно якої водний розчин натрієвого рідкого скла (Na-РС) з концентрацією

1 моль/л та модулем $n = 2,8$ (ГОСТ 13078-81) очищали фільтруванням від механічних домішок сажі, колоїдних частинок SiO_2 та Si. Як полімерні модифікатори використовували ПВС 16/1 і ПВП високої очистки з молекулярною масою 28 000. Хлориди металів (Cu, Ba, Zn) використовували марки ч.д.а. Попередньо готували розчини ПВС та ПВП в Na-PC, на які діяли хлоридами металу (барію, цинку або купрум). Одержаний осад фільтрували, вакуумували та ретельно промивали дистильованою водою для видалення йонів Cl^- та Na^+ , після чого сушили у вакуум-сушарці за 80-90 °C.

5. Наповнювач на основі полістиролу і оксиду заліза.

Як наповнювачі також використовували відходи лазерних тонерів марки Canon 5000 на основі полістиролу та ферум оксиду, з розміром частинок $0,5 \pm 0,05$ мкм та вмістом полістиролу 56 ± 3 %.

2.2. Методики експериментів

2.2.1. Методика модифікування ПВХ полістирольними пластиками

Пластифікований матеріал виготовлявся на основі ПВХ, модифікованого полістирольним модифікатором. Розчинення полістирольного модифікатора відбувалося за температури 373 К впродовж 1 год. Після розчинення отриманий розчин полістирольного модифікатора суміщався з ПВХ, а також проводилось желювання та набрякання ПВХ пластикату за температури 363 К або 403 К впродовж 40 хв.

2.2.2. Методика виготовлення дослідних зразків з модифікованих ПВХ пластикатів

Зразки з пластикату, який був попередньо модифікований полістирольним пластиком отримували вальцюванням за температури 423 К або екструдкуванням в

екструдері типу Cellier (режим процесу екструзії: температура циліндра – 403-423 К; температура головки 428-443 К; частота обертання шнека 12 – 20 об/хв.).

Для приготування композиційних матеріалів дрібнодисперсні ПММ або ПСН попередньо змішували з ПВХ у змішувачі барабанного типу МШЛ-1.

2.2.3. Методика дослідження вивільнення пластифікатора

Ступінь вивільнення пластифікатора оцінювали за різницею маси пластифікованих ПВХ матеріалів з використанням повітряного термостату типу ТВЛ-К з точністю регулювання температури $\pm 0,5\text{C}$. Для цього зразки витримували між смужками фільтрувального паперу впродовж 24 год за температури: 100°C . Через кожні 30 хв зразки зважували на вагах типу “Radwag” WPS-110/C/1.

Ступінь вивільнення пластифікатора, що мігрував із зразків, розраховували як відношення різниці маси зразка до і після вивільнення пластифікатора (Δm , г), до початкової маси пластифікатора в матеріалі (m_0 , г).

$$Q = \frac{\Delta m}{m_0} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

2.2.4. Методика дослідження змочування ПВХ поверхні пластифікатором

Змочування ПВХ поверхні пластифікатором визначали за крайовим кутом змочування. Крайовий кут змочування θ або $\cos \theta$ визначали як кут між дотичною, проведеною до поверхні краплі рідини, і поверхнею твердого тіла (θ відраховували від дотичної в сторону рідкої фази). Дотичну проводили через точку дотику фаз: твердої фази (ПВХ), рідкої фази (пластифікатор або розчин полімерного модифікатора у пластифікаторі).

Зразок поміщали на столик-тримач і вмикали лампу освітлення. Лампу вмикали лише на час вимірювання. З допомогою мікрошприца наносили краплю пластифікатора з розчиненим полістирольним модифікатором на поверхню

досліджуваного матеріалу. Геометричні розміри краплі фіксували з допомогою фотокамери Canon. Отримане цифрове зображення обробляли з допомогою комп'ютерної програми та визначали кут змочування.

Рівноважний крайовий кут (θ) визначали з умови механічної рівноваги на лінії трифазного контакту за основними розмірами крапель рідини, нанесеної на поверхню: висотою (h) і діаметром (d) основи краплі. Значення $\cos \theta$ розраховували за формулою:

$$\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}. \quad (2.2)$$

2.2.5. Методика проведення віскозиметричних досліджень

Віскозиметричні дослідження розчинів полімерів у пластифікаторі проводили з використанням віскозиметра ВПЖ, встановленого вертикально в водяний термостат за 25°C згідно ГОСТ 18249-72. Перед кожним вимірюванням проводили термостатування не менше, ніж 15 хв. Модифіковані ПВХ композиції були приготовані з різним вмістом компонентів.

За результати вимірювання приймали середнє арифметичне з п'яти вимірів, причому розкид значень не перевищував 0,4 с.

Відносну в'язкість розчинів полімерів розраховували за формулою:

$$\eta_{відн} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (2.3)$$

де η , τ і η_0 , τ_0 – відповідно в'язкість і час витікання розчину і розчинника.

Питому в'язкість розраховували за формулою:

$$\eta_{пит} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{відн} - 1 \quad (2.4)$$

Для визначення характеристичної в'язкості будували графіки $\eta_{пит}$ – C і екстраполяцією на нульову концентрацію визначали характеристичну в'язкість $[\eta]$.

2.2.6. Методика проведення реологічних досліджень

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

Індекс течії n , визначали з графічної залежності $lg\tau - lg\dot{\gamma}$ для двох діапазонів швидкостей зсуву: 5-50с⁻¹ і 50-450с⁻¹.

Значення границі текучості ($\tau_{sp.}$) визначали з графічної залежності $\tau = f(\dot{\gamma})$ і екстраполяції її до $\dot{\gamma}_0$.

Використовуючи модель Кесона:

$$\sqrt{\tau} = k\sqrt{\dot{\gamma}} + \sqrt{\tau_0} \quad (2.5)$$

з графічної залежності $\tau^{1/2} = f(\dot{\gamma}^{1/2})$ визначали значення границі текучості ($\tau_{sp.}$).

2.2.7. Методика визначення показника текучості розтопу

Визначення показника текучості розтопу (ПТР) ПВХ матеріалів проводили згідно ISO 1133-1:2011 на віскозиметрах капілярного типу “ИИРТ-М” з використанням вантажів (100 Н) та стандартного капіляру діаметром 2,095±0,005 мм. Перед початком випробувань екструзійну камеру термостатували впродовж 15 хв за температури 448 К, яка регулювалась за допомогою двоканального мікропроцесорного електричного регулятора РЕ-202 з точністю ± 0,4 К.

ПТР розраховували за формулою:

$$ПТР = 600 \cdot \frac{m}{t}, \quad (2.6)$$

де m – маса екструдату, г;

t – час витікання екструдату, с.

2.2.8. Метод визначення тенденції до виділення гідроген хлориду за високої температури композитів на основі ПВХ

Дослідження тенденції до виділення хлориду водню за високої температури композитів на основі ПВХ проводили згідно EN ISO 182-2:1999.

Зразки для досліджень вирізали з листів товщиною 0,5 мм на квадрати, довжина сторін яких складала близько 2 мм.

Досліджувані ПВХ матеріали поміщали в пробірку так, щоб вона була заповнена на 50 мм. Кожну пробірку струшували, щоб частинки не утворювали компактної маси або не прилипали до стінок. Масляну баню розігрівали до 453 К. Пробірку занурювали в неї до рівня верхнього краю зразка.

З допомогою аргону HCl, що виділявся внаслідок термодеструкції ПВХ пропускали через 0,1 молярний розчин NaCl. Кількість виділеного HCl, а отже і ступінь деструкції ПВХ, оцінювали за зміною рН розчину.

2.2.9. Методика визначення фізико-механічних показників

Фізико-механічні властивості зразків модифікованого ПВХ: границю міцності під час розривання, границю текучості під час розтягування, міцність під час розтягування, відносне видовження під час розривання визначали згідно ГОСТ 11262-80, використовуючи розривну машину TIRA Test 2200. Метод заснований на розтягуванні досліджуваного зразка з визначеною швидкістю деформації. Для дослідження використовували стандартні зразки.

Перед дослідженням на зразки наносили необхідні мітки згідно інструкції - мітки не повинні погіршувати якість зразків та викликати розрив у місці мітки. Товщину та ширину зразків визначали в трьох місцях: в середині та на відстані 5 мм від міток. З отриманих значень обчислювали середні арифметичні величини, за якими обчислюють поперечний переріз.

Під час дослідження вимірювали навантаження та видовження зразка: безперервно, в момент досягнення границі текучості та в момент руйнування

зразка. Значення міцності під час розривання (σ_p) та відносне видовження під час максимального навантаження (ε_{op}) обчислювали згідно формул:

$$\sigma_p = \frac{F_p}{A_0}; \quad (2.7)$$

де F_p – навантаження під час якого зразок зруйнувався, Н; A_0 – початковий поперечний переріз зразка, мм².

$$\varepsilon_{op} = \frac{\Delta l_{op}}{l_0} \cdot 100; \quad (2.8)$$

де Δl_{op} - зміна розрахункової довжини зразка в момент досягнення максимального навантаження, мм; l_0 – початкова розрахункова довжина зразка, мм.

2.2.10. Методика визначення поверхневої твердості

Поверхневу твердість досліджуваних зразків визначали за конічною точкою текучості на консистометрі Хеплера, використовуючи індентор у вигляді сталюого конуса з кутом загострення $58^{\circ} 08'$ під вантажем 5,0 кг протягом 60 с.

Конічну точку текучості (поверхневу твердість F) (Н/м²) обчислювали за формулою:

$$F = \frac{4G}{\pi S^2} \quad (2.9)$$

де G – навантаження, Н; S – глибина проникнення, мм.

2.2.11. Методика дослідження пружно-пластичних властивостей зразків

Дослідження проводили на 5 зразках, які були пластинами з гладкою поверхнею шириною не менше, ніж 15 мм та товщиною не менше, ніж 5 мм, на приладі ТШР-76 згідно ISO7619. Зразок поміщали на столик приладу, підводили зразок впритул до сталюї кульки діаметром 5 мм та прикладали навантаження. Через 30 с навантаження знімали. Вдавлювання кульки в зразок проводили в двох

місцях кожного зразка, відстань від краю зразка до центра відбитка кульки та між центрами відбитків кульки повинна бути не менше 7,5 мм. Глибину вдавлення кульки вимірювали з допомогою індикатора.

2.2.12. Термомеханічний аналіз зразків

Термомеханічний аналіз проводили на консистометрі Хеплера, використовуючи зразки досліджуваних полімерів у вигляді таблетки товщиною 4-5 мм. Вимірювання деформації від температури проводили через кожні 2 °С за допомогою штока площею 23,7 мм² і навантаження 5,0 кг.

Деформацію зразків ε розраховували згідно формули:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{h} \cdot 100\% = \frac{l - l_0}{h} \cdot 100\% \quad (2.10)$$

де l_0 – покази індикатора без навантаження, мм;

l – покази індикатора після 10 с під навантаженням, мм;

h – висота таблетки.

2.2.13. Стандартні методики інструментальних досліджень

Під час виконання роботи були використані такі стандартні методики інструментальних досліджень:

- методика проведення термічного аналізу:

термічний аналіз зразків проводили на дериватографі Q-1500D системи “F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey” з реєстрацією аналітичного сигналу втрати маси та теплових ефектів за допомогою комп’ютера. Зразки аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 5 °С/хв в атмосфері повітря. Маса зразків становила 200 мг. Еталонною речовиною був алюмінію оксид.

- методика проведення ІЧ спектроскопічних досліджень:

модифікований ПВХ пластикат та композити на його основі досліджували ІЧ спектрами пропускання в інтервалі 400-2000 см⁻¹ на приладі “SPECORD 70”.

- методика рентгенографічних досліджень:

рентгенографічні дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН-4-07. Використовували опромінювальні лампи з мідним анодом і Ni-фільтром. Дослідження проводилися в області кутів 2 θ від 40 до 380, тривалість вимірювального кроку становила 0,10, час вимірювання імпульсів 8 с [179].

- методика сканувальної електронної мікроскопії:

сканувальну електронну мікроскопію одержаних матеріалів проводили на растровому електронному мікроскопі РЕМ-106И, використовуючи зразки з мідним напиленням.

2.2.14. Методика статистичної обробки результатів досліджень

Для визначення та одержання величини, яка була б найбільш наближеною до точного значення, визначали величину стандартного відхилення результатів вимірювань по 5-10 дослідженнях за формулою:

$$S = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \sum x^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x)^2}{N-1}} \quad (2.11)$$

де x – середньоарифметичне значення величини; x_i - окреме значення величини; N – кількість окремих показників, що входять у розрахунок.

Для визначення достовірності дослідних даних визначали коефіцієнт варіації за формулою:

$$V = \frac{S}{x} \cdot 100\% \quad (2.12)$$

Результати досліджень вважали достовірними, якщо значення коефіцієнта варіації було менше 10 %. Розрахунки проводили в програмі Microsoft Excel версії 2013 з графічним відображенням результатів.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ І ТЕХНОЛОГІЧНИХ ЧИННИКІВ НА ПРОЦЕС МОДИФІКУВАННЯ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНИХ ПЛАСТИКАТІВ ПОЛІСТИРОЛЬНИМИ ПЛАСТИКАМИ

Часто можливість застосування ПВХ матеріалів обмежена їх недоліками: низькою стійкістю до термо- і термоокисною деструкції, малою стійкістю до ударних навантажень, особливо за мінусових температур, деформацією за тривалої дії постійного навантаження, високою в'язкістю розтопу непластифікованих композицій, поганою формованістю, вивільненням пластифікатора з матеріалу під час експлуатації виробів тощо [2].

Для усунення недоліків ПВХ використовують ряд методів: структурно-механічне модифікування; полімераналогічні перетворення макроланцюгів, суміщення ПВХ зі спеціальними додатками в процесі перероблення; створення композитів з нанорозмірними наповнювачами [7].

Сьогодні існує велика кількість речовин різної природи, що використовуються як модифікатори ПВХ матеріалів. Вони дозволяють надавати виробам на основі ПВХ необхідного для конкретного використання комплексу експлуатаційних властивостей залежно від природи та вмісту компонентів. Серед таких модифікаторів широке використання знайшли полімери, в тому числі й на основі полістиролу. Їх введення дозволяє надавати ПВХ не тільки властивостей, які притаманні окремим компонентам суміші, а й нових, що, насамперед, зумовлено наявністю міжфазних областей різного типу.

Введенням модифікатора до полівінілхлоридних матеріалів їм можна надавати високі фізико-механічні показники; підвищену спорідненість до компонентів композиції; хороші гнучкість і еластичність; добру ударну в'язкість; наперед задані пружно-пластичні властивості. Найрозповсюдженішим є суміщення ПВХ з модифікаторами в процесі перероблення.

3.1. Встановлення технологічної і термодинамічної сумісності компонентів в пластифікованих полівінілхлоридних матеріалах, модифікованих полістирольними пластиками

Основною характеристикою, що визначає як кінцеві властивості полімерного матеріалу, так і технологічність перероблення сировини, є сумісність компонентів (технологічна та термодинамічна). Оскільки більшість полімерів не сумісні між собою, їх суміші є багатофазними системами, у яких внаслідок утворення перехідних областей між окремими фазами може спостерігатись вигідніше поєднання властивостей, що доволі легко піддаються регулюванню співвідношенням компонентів. Під час введення у ПВХ інших полімерів виникає ряд труднощів, пов'язаних з рівномірним розподіленням модифікатора у композиції, що, насамперед, обумовлено різними реологічними та теплофізичними характеристиками ПВХ і полімерного модифікатора. Слід відзначити, що введення деяких полімерних модифікаторів, зокрема полістирольних, можливе з їх розчину у пластифікаторі з подальшим суміщенням з ПВХ, внаслідок чого досягається рівномірне розподілення модифікатора у композиції. При цьому відбувається і зміна характеру міжмолекулярних і міжфазних взаємодій, що також впливає на сумісність компонентів, насамперед, полімерних.

3.1.1. Віскозиметричні дослідження міжмолекулярних взаємодій у системі ПВХ – діестерфталатний пластифікатор – полістирольний модифікатор

Вивчення міжмолекулярних взаємодій в розчинах полімерів, особливо сумішей полімерів, має значний теоретичний та практичний інтерес з огляду на їхній вплив на сумісність між полімерами.

Незважаючи на широке розповсюдження модифікованих пластифікованих ПВХ матеріалів є багато суперечливих тверджень щодо фазових особливостей та термодинаміки взаємодій компонентів у таких системах [181].

Ефективність полімерних модифікаторів та їхній вплив на морфологію і властивості ПВХ матеріалу визначаються сумісністю компонентів і обумовлені

характером міжмолекулярних взаємодій між ними. Для трикомпонентних ПВХ матеріалів енергія Гібса (G_{123}) змішування ПВХ з полімерним модифікатором в присутності пластифікатора з врахуванням міжмолекулярних взаємодій між компонентами виражається формулою:

$$\Delta G_{123} = \frac{RTV}{V_3} \left(\varphi_3 \ln \varphi_3 + \frac{\varphi_1}{x_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{x_2} \ln \varphi_2 + \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2 + \chi_{13} \varphi_1 \varphi_3 + \chi_{23} \varphi_2 \varphi_3 \right), \quad (3.1)$$

де V – загальний об'єм суміші; V_3 – мольний об'єм розчинника (пластифікатора); $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$, – об'ємні долі відповідно ПВХ (1) і модифікатора (2) та пластифікатора (3) в суміші; χ_{13} і χ_{23} – параметр взаємодії відповідно ПВХ (1) і модифікатора (2) з пластифікатором (3).

Сумісність полімерів у такій системі визначається параметрами взаємодії між полімерами χ_{12} та полімерів з пластифікатором χ_{13} і χ_{23} , які кількісно встановлюються на підставі віскозиметричних досліджень.

Слід відзначити, що одним з найважливіших чинників, які впливають на стабільність модифікованих пластикатів та характер міжмолекулярних взаємодій між ПВХ і полімерним модифікатором, є сольватація пластифікатора макромолекулами ПВХ. Під час змішування ПВХ з пластифікаторами міжмолекулярні взаємодії призводять до сольватації макромолекул, тобто до міцного утримування молекул пластифікатора біля макроланцюгів, що призводить до “зв'язування” пластифікатора. Проникаючи у клубки полімеру пластифікатор утримується там завдяки полярній взаємодії (первинна сольватація). Навколо первинних сольватованих оболонок утворюються вторинні, слабше зв'язані з полімером оболонки, в яких молекули пластифікатора рухливіші. В'язкість шарів, розташованих між первинно сольватованими областями і визначає в'язкість суміші.

Поряд з цим, здатність ПВХ до розчинення в діестерфталатному пластифікаторі визначається здебільшого наявністю в його складі електронно-донорних, а також ароматичних груп, які мають π -електрони. Електрони здатні переходити на незаповнені d-орбіталі атомів хлору молекул ПВХ, тим самим утворюючи електронно-донорно-акцепторні комплекси.

Таким чином, сумісність компонентів у потрібній полімерній системі (ПВХ – полімерний модифікатор – діестерфталатний пластифікатор) визначається структурними особливостями розчинів ПВХ, вивчення яких може бути поділене на дві групи. Перша група стосується вивчення поведінки макромолекул в дуже розбавлених розчинах, друга – властивостей і структури концентрованих розчинів, до яких, перш за все, відносяться пластифіковані модифіковані композиції.

Для встановлення характеру міжмолекулярних взаємодій та сумісності компонентів досліджено вплив фізико-хімічних і технологічних чинників на процес модифікування полівінілхлоридних пластикатів полістирольними пластиками. Використовуючи метод капілярної віскозиметрії встановлено залежність питомої в'язкості ($\eta_{\text{пит.}}$) розбавлених розчинів ПВХ від вмісту ПВХ та природи діестерфталатного пластифікатора. Одержані результати зміни в'язкості наведені на рис. 3.1.

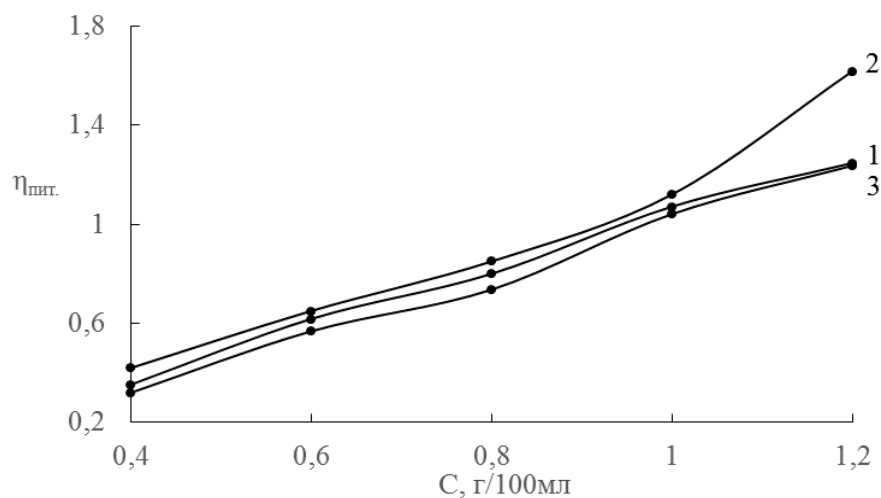


Рис. 3.1. Вплив природи діестерфталатного пластифікатора та вмісту ПВХ на питому в'язкість розчинів ПВХ. Температура, К: 1, 2 – 298; 3 – 323.

Пластифікатор: 1 – ДБФ; 2 – ДОФ; 3 – ДІНФ.

Визначено, що в'язкість ПВХ розчинів залежить від природи діестерфталатного пластифікатора. Розчини ПВХ у ДОФ мають дещо вищу в'язкість, ніж у ДБФ. Дослідження з ДІНФ проводилась за вищої температури, оскільки за температури 298 К розчинність полімерного модифікатора є обмеженою.

Також підвищення в'язкості розчинів, може бути наслідком формування надмолекулярних утворень – асоціатів. З підвищенням концентрації макромолекули починають стикатися між собою, під час чого можлива зміна їхніх розмірів та конформацій.

Здатність макромолекул до утворення асоціатів залежить від хімічної будови полімеру і пластифікатора та присутності груп, здатних до диполь-дипольних або водневих зав'язків; доступності цих груп; стереорегулярності макромолекул; природи пластифікатора; концентрації полімеру; молекулярної маси полімеру; температури. Слід відзначити, що асоціація може бути викликана також і дисперсійними взаємодіями між макромолекулами [29].

За погіршення розчинних якостей пластифікатора можливе зростання часу життя асоціатів, тобто тепловий рух менше їх руйнує. За досить малої термодинамічної сумісності між ПВХ та пластифікатором можуть утворюватися частинки не флуктуаційної природи, тобто колоїдні частинки з поверхнею розділу частинка – середовище. Термодинамічні властивості пластифікатора впливають не лише на ступінь асоціації, але й на розміри макромолекул та на їх гнучкість. З покращенням розчинної здатності пластифікатора ступінь набрякання макромолекулярного клубка збільшується і він розширюється, що проявляється у збільшенні в'язкості. У концентрованіших розчинах пластифікатор більше впливає і на конформацію макромолекул і на ступінь асоціації [34]. Ступінь асоціації залежить також від температури, тому що її зміна впливає на структуру розчинів, а отже і на їх властивості. Дуже чутливим параметром до зміни структури є в'язкість, яка з підвищенням температури спадає за експоненційним законом і зміна якої обумовлена руйнуванням структури під впливом теплового руху.

Таким чином, структура утвореної після змішування компонентів ПВХ суміші впливає на технологічні та експлуатаційні властивості, а введення додаткових компонентів дозволить направлено впливати на неї [182].

Під час модифікування полімерних матеріалів додатками полімерної природи однією з основних причин зміни властивостей є взаємодія компонентів на міжфазній границі. Під час змішування двох різних за природою полімерів,

зазвичай, утворюється двофазна суміш, яка є колоїдною системою, властивості якої залежать від розміру та кількості частинок дисперсної фази [19]. Разом з тим, принциповою відмінністю сумішей полімерів від традиційних композицій полімер-наповнювач є можливість обмеженого розчинення одного полімеру в іншому та утворення, за певного складу, гомогенної системи.

Для встановлення характеру міжмолекулярних взаємодій у багатокомпонентних ПВХ системах у присутності ПСС був використаний віскозиметричний метод, який базується на визначенні в'язкості розведених розчинів складу ПВХ – ПСС – пластифікатор залежно від співвідношення компонентів.

На рис. 3.2 наведено вплив вмісту полістирольного модифікатора та концентрації суміші на кінематичну в'язкість розчину полімерів у пластифікаторі.

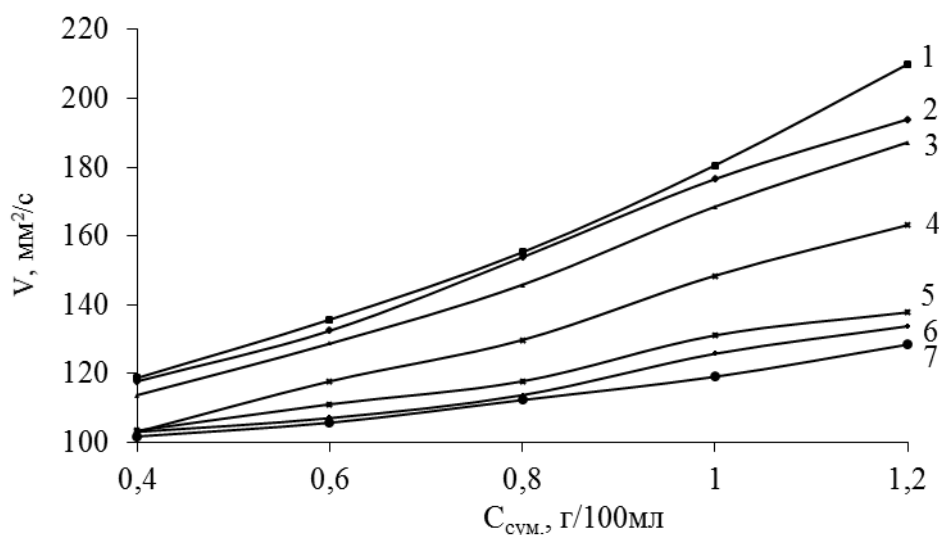


Рис. 3.2. Кінематична в'язкість розчинів сумішей ПВХ-ПСС у діоктилфталаті залежно від їх концентрації і співвідношення.

Співвідношення ПВХ:ПСС, мас.ч.: 1 – 100:0; 2 – 95:5; 3 – 90:10; 4 – 80:20;
5 – 20:80; 6 – 5:95; 7 – 0:100.

Одержані залежності значень питомої в'язкості розчинів полімерів від їхньої концентрації та співвідношення ПВХ – ПСС наведені на рис. 3.3.

Як бачимо, для розчинів полімерів, які містять ПСС до 20 мас.ч. спостерігається стрімке зменшення значення питомої в'язкості.

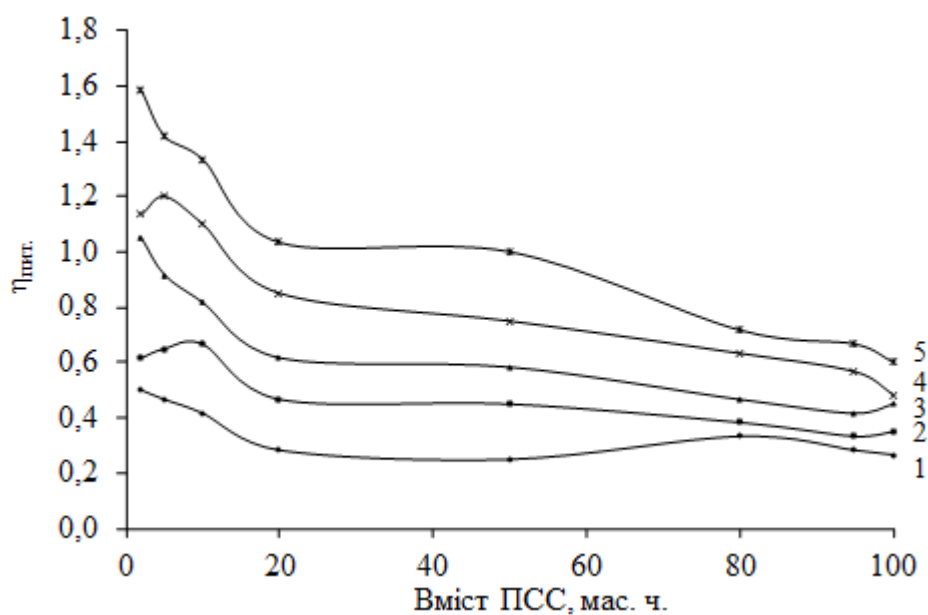


Рис. 3.3. Залежність значення питомої в'язкості системи ПВХ – ПСС – ДОФ від вмісту ПСС у розчині.

Концентрація полімерів у розчині (г/100мл): 1 – 0,4; 2 – 0,6; 3 – 0,8; 4 – 1,0; 5 – 1,2.

Слід відзначити, що для більш концентрованих розчинів зміна величини питомої в'язкості проявляється більше. Такий характер залежностей, швидше за все, обумовлений перерозподілом міжмолекулярних взаємодій в системі ПВХ – ДОФ під дією макромолекул ПСС. Під час цього макромолекули ПСС беруть активну участь у взаємодіях як з макромолекулами ПВХ, так і молекулами пластифікатора, утворюючи асоціати з молекулами ДОФ дещо меншого розміру.

Вочевидь, зниження значення в'язкості пов'язане з обмеженою здатністю ПВХ утворювати агломерати у присутності ПСС модифікатора. Таке мікророзшарування системи, а також поділ на фази окремих компонентів призводить до появи надлишкового вільного об'єму, який локалізується у міжфазних областях.

Слід відзначити, що під час використання як полістирольного модифікатора УПМ (рис. 3.4) спостерігається зростання значення питомої в'язкості ПВХ-вмісних систем зі збільшенням вмісту УПМ.

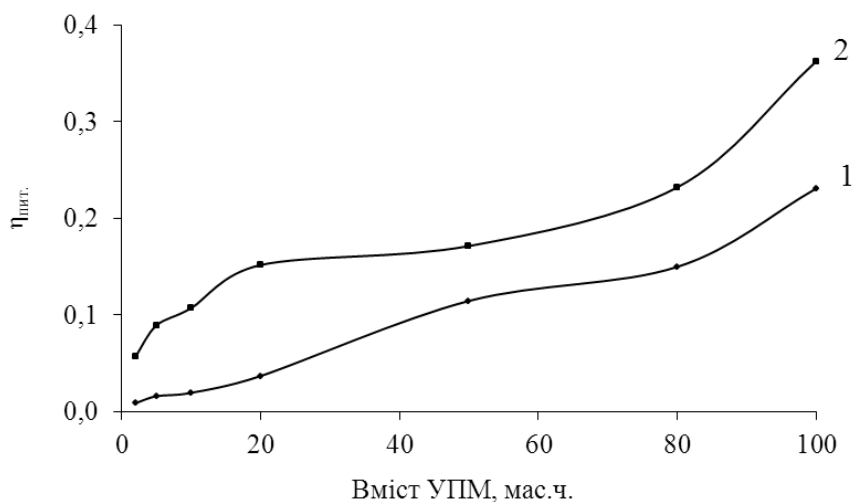


Рис. 3.4. Залежність значення питомої в'язкості системи ПВХ – УПМ – ДОФ від вмісту УПМ у розчині.

Концентрація полімерів у розчині (г/100мл): 1 – 0,4; 2 – 1,2.

Проте в'язкість таких композицій є нижчою, ніж в'язкість систем, які не містять УПМ. У присутності УПМ зростання значення в'язкості може бути спричинене присутністю еластичних бутадієнових груп в УПМ, які проникаючи у міжструктурний простір, зменшують тим самим вільний об'єм.

У розбавлених розчинах за малого вмісту полістирольного модифікатора довголанцюгові молекули полімерів мало взаємодіють між собою, проте під час збільшення концентрації розчину молекули здатні переплітатись між собою та утворювати сітчасту структуру, що призводить до міжмолекулярних взаємодій та формування флуктуаційної сітки різного ступеня щільності залежно від співвідношення компонентів.

Ступінь “щільності структури” (S) матеріалу був кількісно оцінений за відношенням ефективних в'язкостей зсуву модифікованих і немодифікованих ПВХ матеріалів на підставі капілярної віскозиметрії. Показник “щільності структури” дозволяє зробити висновок про конформаційні перетворення макромолекул під впливом полістирольного модифікатора та формування спільної флуктуаційної сітки.

Вплив вмісту полістирольного модифікатора на відношення “щільності структури” ПВХ пластикату наведено на рис. 3.5.

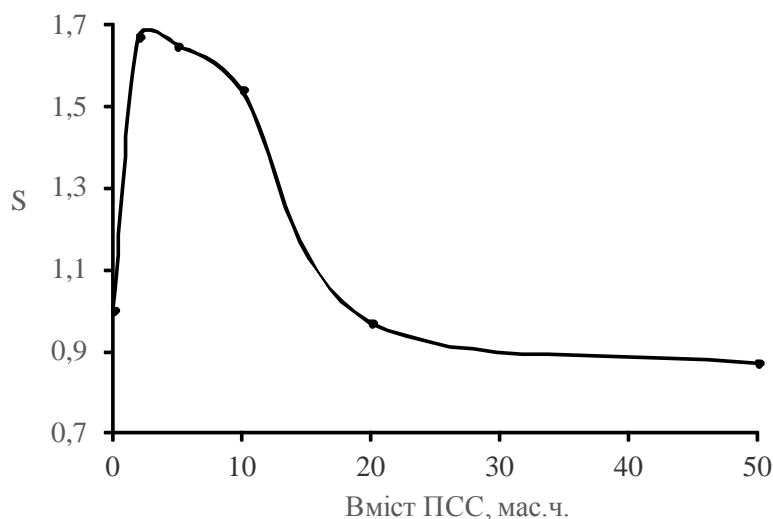


Рис. 3.5. Вплив вмісту ПСС на “щільність” структури модифікованого ПВХ матеріалу

Найбільші значення відносної щільності структури досліджуваних полімерних композицій спостерігаються за вмісту ПСС < 20 мас.ч. Очевидно, це пов’язано з тим, що за такого вмісту ПСС його макромолекули та макромолекули ПВХ можуть переплітатися між собою з утворенням спільної флуктуаційної сітки. При цьому стан енергетичного мінімуму молекул або їх сегментів може зберігатись, так як під час будь-якого часткового розтягування спіральний фрагмент молекули може встигнути відрелаксувати одночасно з загальною течією всієї маси.

3.1.2. Фотоколориметричні дослідження міжмолекулярних взаємодій у системі ПВХ – полістирол суспензійний -- діоктилфталат

Характер міжмолекулярних взаємодій в багатокомпонентній полімерній системі наближено також можна оцінити на підставі фотоколориметричних досліджень. Фотоколориметричний метод також дозволяє оцінити термодинамічні параметри міжмолекулярної взаємодії в розчинах полімерів, оскільки розсіювання світла обумовлено особливостями фазового стану системи.

Встановлені на підставі фотоколориметричних досліджень залежності оптичної густини розчинів ПВХ і ПСС у пластифікаторі від співвідношення полімерів та їх концентрації в розчині також підтверджують зміну характеру міжмолекулярних взаємодій в системі ПВХ – пластифікатор під впливом макромолекул ПСС, а також конформаційні зміни та перегрупування макромолекул полімерів [185]. Результати фотоколориметричних досліджень наведені на рис. 3.6.

На підставі досліджень встановлено, що співвідношення полімерів у розчині пластифікатора має відчутний вплив на оптичні характеристики досліджуваних систем. Слід відзначити, що мінімальні значення оптичної густини спостерігаються за вмісту полістирольного модифікатора 20-90% відносно ПВХ.

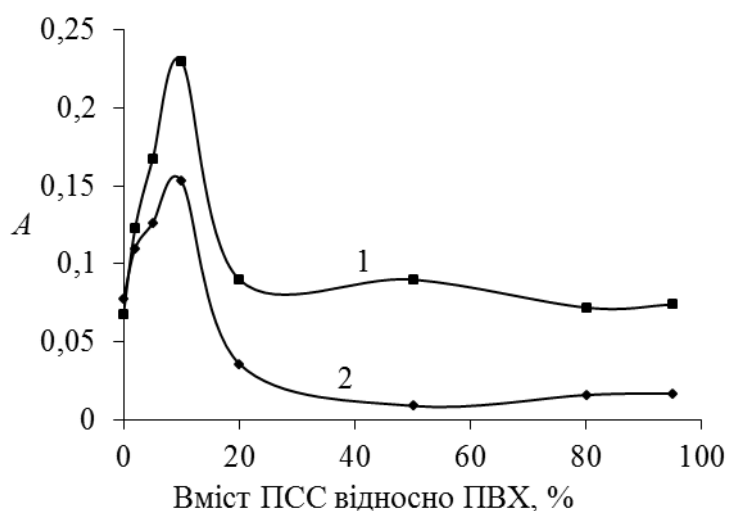


Рис. 3.6. Залежність оптичної густини системи ПВХ – ПСС – ДОФ від вмісту ПСС розчині.

Концентрація розчину полімерів у пластифікаторі, г/100 мл: 1 – 1,2; 2 – 0,4.

Швидше за все, це спричинено конформаційними змінами макромолекул з можливістю перегрупування сегментів і зміною міжмолекулярних взаємодій переважно гідрофобного характеру. Зниження оптичної густини за вмісту ПСС до 20 % може бути спричинено впорядкованим розташуванням молекул полімеру та пластифікатора, зменшенням їх рухливості і як наслідок зменшенням вільного об'єму. Така поведінка відбувається внаслідок підвищення міжмолекулярних взаємодій полімерної матриці та полістирольного модифікатора. Це може

свідчити про мікротелеутворення або мікрофазний розподіл внаслідок нерозчинних мікрочастинок колоїдних розмірів.

Виникнення піку оптичної густини, може бути пов'язано з ефектом “антипластифікації”. Цей ефект є результатом одночасного впливу декількох факторів: зменшення вільного об'єму полімера, взаємодії між полярними групами полімера та пластифікатора та виникнення впорядкованості макромолекул у присутності невеликої кількості пластифікатора відносно ПВХ [33]. Внаслідок цього зменшується або повністю припиняється молекулярна рухливість. Причому величина вільного об'єму знижується внаслідок чого зростають взаємодії між полярними групами ПВХ та пластифікатора.

Зменшення вільного об'єму полімера під час введення в нього пластифікатора, що виразно проявляється у вигляді неадитивності питомого об'єму суміші полімеру та пластифікатора, є широко відомим явищем і не є специфічними для антипластифікації. Зменшення вільного об'єму може бути обумовлено сильними взаємодіями між компонентами або зміною щільності упаковки полімерних ланцюгів.

Додавання невеликої кількості пластифікатора підвищує рухливість макромолекул, в результаті чого збільшується жорсткість та пришвидшується формування крупних надмолекулярних утворень.

У випадку зміни співвідношення компонентів в композиції, може відбуватися інверсія фаз, тобто перехід дисперсної фази в неперервну. Інверсія фаз переважно спостерігається під час переважання одного з компонентів. У цьому випадку полімер, вміст якого в суміші є меншим, також здатний утворювати неперервну фазу. Здатність до інверсії фаз залежить від в'язкопружності компонентів, умов змішування тощо. Інверсія фаз має велике значення для формування властивостей сумішей полімерів.

3.1.3. Дослідження сумісності модифікованих полівінілхлоридних композицій залежно від природи полімерного модифікатора і діестерфталатного пластифікатора на підставі теорії Флорі – Хагінса – Крігбаума

Кількісна оцінка сумісності полімервмісної потрійної системи, зокрема полівінілхлорид – полімерний модифікатор – пластифікатор, базується на припущенні, що зближення макромолекул викликає їх взаємне відштовхування. У цьому випадку значення в'язкості розчину суміші полімерів знижується нижче величини, розрахованої згідно значень в'язкості чистих компонентів за принципом адитивності. У цей же час, якщо існує взаємодія між полімерами, то утворюються сформовані асоціати обидвох типів макромолекул і в'язкість підвищується.

З рівняння Хагінса питома в'язкість залежно від концентрації становить

$$\eta_{\text{sum}} = [\eta]c + bc^2, \quad (3.4)$$

де $[\eta]$ – характеристична в'язкість; b – параметр пов'язаний з константою Хагінса за допомогою рівняння

$$b = k[\eta]^2, \quad (3.5)$$

де k' – константа Хагінса.

Для потрійної системи ПВХ – полістирольний модифікатор – пластифікатор рівняння питомої в'язкості будемо мати вигляд:

$$\eta_{\text{sum.sum.}} = [\eta]_{\text{sum.}}(c_1 + c_2) + b_{\text{sum.}}(c_1 + c_2)^2, \quad (3.6)$$

де c_1 і c_2 – концентрації відповідних полімерів у суміші, $[\eta]_{\text{sum.}}$ – характеристична в'язкість суміші; $b_{\text{sum.}}$ – параметр пов'язаний з константою Хагінса суміші $k_{\text{sum.}}$

$$b_{\text{sum.}} = k_{\text{sum.}}[\eta]_{\text{sum.}}^2. \quad (3.7)$$

Молекулярні взаємодії між компонентами зображуються виразом $b_{\text{sum.}}(c_1 + c_2)^2$, що складається з трьох компонентів: $b_{11}c_1^2$, $b_{22}c_2^2$ і $2b_{12}c_1c_2$, які відповідають взаємодії окремих полімерів з пластифікатором та між собою.

Таким чином, питома в'язкість потрійної полімерної системи становить

$$\eta_{\text{sum.sum.}} = [\eta]_1c_1 + [\eta]_2c_2 + b_{11}c_1^2 + 2b_{12}c_1c_2 + b_{22}c_2^2. \quad (3.8)$$

На підставі експериментальних віскозиметричних досліджень можна встановити експериментальний параметр сумісності b'_{12}

$$b_{\text{сум.}} = b_{11}c_1^2 + b_{22}c_2^2 + 2b'_{12}c_1c_2, \quad (3.9)$$

де $b_{\text{сум.}}$ – параметр, який характеризує взаємодію компонентів.

Якщо вважати, що макромолекули ПВХ не взаємодіють з полістирольним модифікатором, тоді

$$b_{\text{сум.}} = b_{11}c_1^2 + b_{22}c_2^2 + 2b_{11}^{1/2}b_{22}^{1/2}c_1c_2. \quad (3.10)$$

Таким чином, теоретичний параметр взаємодії компонентів можна встановити з рівняння

$$b_{12} = (b_{11}b_{22})^{1/2}, \quad (3.11)$$

а сумісність компонентів можна оцінити на підставі параметра сумісності Δb

$$\Delta b = b'_{12} - b_{12}. \quad (3.12)$$

Додатне значення Δb дозволяє стверджувати про переважаючу взаємодію між різнорідними макромолекулами, тобто про існування в розчині змішаних асоціатів макромолекул, натомість від'ємне – між однорідними, тобто про існування гомоасоціатів.

Залежність параметра сумісності ПВХ з ПСС та УПМ в присутності пластифікатора ДОФ від компонентного складу наведена на рис. 3.7.

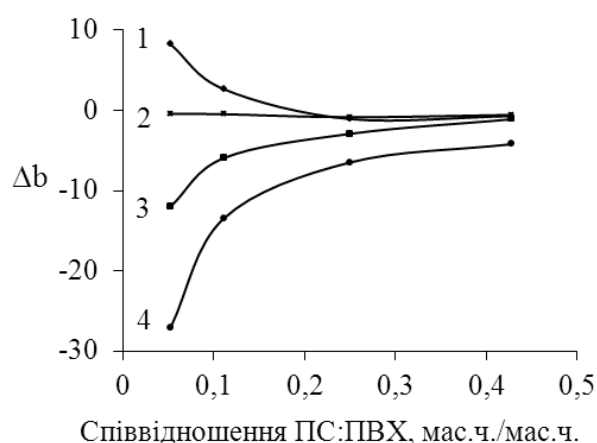


Рис. 3.7. Залежність параметра сумісності Δb від співвідношення полістирольного модифікатора і ПВХ в діоктилфталаті.

Полістирольний модифікатор: 1,2 – ПСС; 3,4 – УПМ.

Концентрація полімерів, г/100 мл: 1, 4 – 0,4; 2, 3 – 1,2.

Як бачимо, суттєві зміни значення параметра сумісності спостерігаються за вмісту полістирольного модифікатора 5-15 % мас. [183]. У композиціях, які характеризуються вмістом ПВХ 90 – 95 % відносно ПСС, спостерігаються додатні значення Δb , що свідчить про притягання між різнорідними макромолекулами ПВХ і ПСС та існування змішаних асоціатів, а отже і про більшу сумісність між компонентами системи. Під час збільшення вмісту ПСС, а також за більшої концентрації полімерів у ДОФ, значення Δb спадає та сягає мінімального за вмісту полістирольного модифікатора 20 %. Під час використання як полімерного модифікатора УПМ зі збільшенням вмісту модифікатора до 20 % мас. відносно ПВХ спостерігається зростання значення Δb , що свідчить про деяке підвищення термодинамічної сумісності між ПВХ і модифікатором [184].

На рис. 3.8 наведена залежність параметра сумісності Δb від концентрації полімерів у розчині, їх співвідношення та природи пластифікатора.

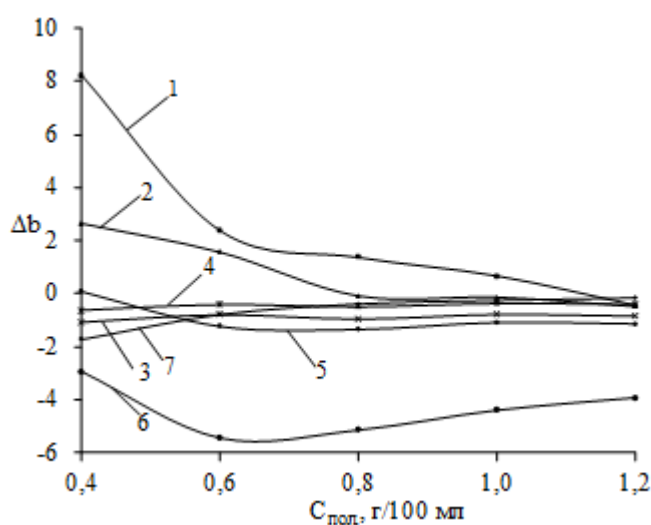


Рис. 3.8. Залежність параметра сумісності Δb від концентрації полімерів у системі ПВХ –ПСС– пластифікатор, їх співвідношення та природи пластифікатора: 1 – 6 – ДОФ; 7 – ДБФ.

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.

Слід відзначити, що найвідчутніші взаємодії у системі ПВХ–ПСС– пластифікатор спостерігаються за малих концентрацій полімерів у розчині пластифікатора та за незначного вмісту одного з полімерів відносно іншого.

Для композицій, які характеризуються співвідношенням ПВХ до ПСС 95:5 та 90:10 мас.ч. одержані додатні значення Δb , які свідчать про притягування між різнорідними макромолекулами ПВХ і ПСС та існування змішаних асоціатів, а, отже і про більшу сумісність між компонентами системи. При цьому природа діестерфталатного пластифікатора не суттєво впливає на сумісність ПВХ і ПСС у розчині.

3.1.4. Дослідження змочуваності пластифікатором полівінілхлоридних матеріалів у присутності полістирольного модифікатора

Однією з основних особливостей полімерних сумішей є низький міжфазний натяг на межі розділу двох компонентів внаслідок подібності значень поверхневого натягу більшості полімерів. Інша особливість полягає в утворенні в них стабільних дисперсних систем в результаті емульгації. Нестабільність межі розділу підсилюється через присутність в кожному з компонентів полімергомологів різної молекулярної маси і поверхневого натягу, різниці молекулярних розмірів різних фракцій, присутністю в полімерах низькомолекулярних поверхнево-активних додатків, до яких можуть відноситися також і низькомолекулярні фракції.

Дослідження, спрямовані на встановлення впливу природи пластифікатора і полімерного модифікатора, який в ньому розчинений, на змочуваність ПВХ поверхні, проводились за крайовим кутом змочування θ , що є характеристикою гідрофільності (гідрофобності) поверхні матеріалу. Одержані результати наведені в табл. 3.1.

Як бачимо, значення кута змочування пластифікатором полівінілхлоридної поверхні та роботи адгезії W_a значною мірою залежать від природи пластифікатора та розчиненого в ньому полімерного модифікатора [186].

Таблиця 3.1

Змочуваність полівінілхлоридної поверхні розчинами полімерних модифікаторів у діестерфталатних пластифікаторах

Пластифікатор	Модифікатор, %		$\cos \theta$	Робота адгезії W_a , мДж/м ²
	ПСС	АБС		
ДБФ	-	-	0,7254	58,66
	2	-	0,8099	61,54
	5	-	0,8972	64,50
	10	-	0,8359	62,42
	-	2	0,7512	59,54
	-	5	0,9407	65,98
	-	10	0,8815	63,97
ДОФ	-	-	0,9175	61,74
	2	-	0,9790	63,72
	5	-	0,9264	62,03
	10	-	0,9330	62,24
ДІНФ	-	-	0,8340	56,85
ДБФ+ДІНФ	2	-	0,9079	59,14
	5	-	0,9052	59,06
	10	-	0,9583	60,71
	-	2	0,8077	56,04
	-	5	0,7372	53,85

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.

Такі зміни в значеннях змочуваності поверхні особливо яскраво простежуються з результатів досліджень, наведених на рис. 3.9 і 3.10.

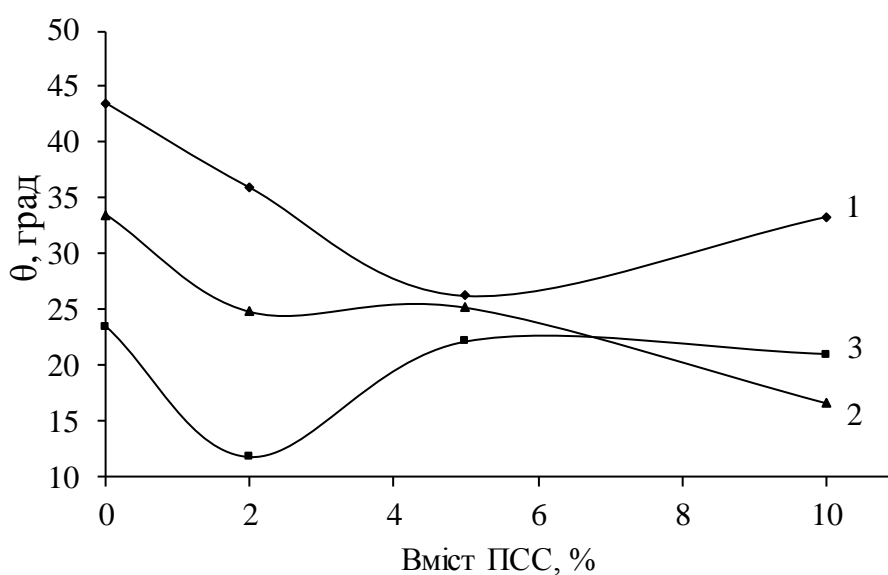


Рис. 3.9. Вплив вмісту ПСС в пластифікаторі на кут змочування ПВХ поверхні:
Пластифікатор: 1 – ДБФ; 2 – ДОФ; 3 – ДБФ:ДІНФ = 1:1.

Зниження значення кута змочування пластифікатора до ПВХ поверхні під час введення полімерного модифікатора, зокрема ПСС, дозволяє зробити висновок про підвищення сумісності компонентів у системі. Для пластифікаторів лінійної будови: ДБФ і ДОФ спостерігається екстремальний характер залежності кута змочування від вмісту ПСС в пластифікаторі з мінімальними значеннями за 1,5 – 3 % мас. і 4 – 6 % мас. відповідно.

Слід відзначити дещо інший характер впливу ПСС на залежність значення кута змочування полівінілхлоридної поверхні сумішшю пластифікаторів ДБФ і

ДІНФ від вмісту ПСС, а саме, відчутне його зниження зі збільшенням вмісту полімеру, що свідчить про підвищення сумісності компонентів в таких системах.

У цей же час, використання як полімерного модифікатора АБС пластику призводить до збільшення крайового кута змочування ПВХ поверхні сумішшю пластифікаторів ДБФ і ДІНФ зі збільшенням вмісту модифікатора (рис. 3.10).

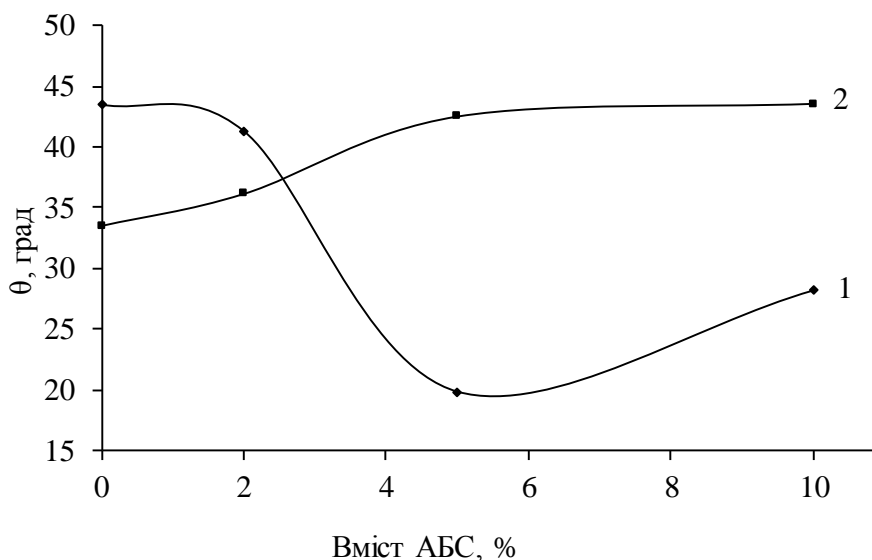


Рис. 3.10. Вплив вмісту АБС пластику в пластифікаторі на кут змочування ПВХ поверхні. Пластифікатор: 1 – ДБФ; 2 – ДБФ : ДІНФ = 1:1.

Поряд з цим, під час збільшення вмісту АБС пластику в ДБФ спостерігається подібний ефект, як і у випадку використання модифікуючого додатку ПСС – екстремальний характер залежності з мінімальними значеннями за 4 – 6 мас.% вмісту полімеру. Це, очевидно, свідчить про однотипний вплив полімерного модифікатора незалежно від його природи на сумісність компонентів системи ПВХ – пластифікатор у випадку використання ДБФ.

Як бачимо (рис. 3.11), незалежно від природи полімерного модифікатора під час використання ДБФ максимальні значення роботи адгезії спостерігаються за вмісту модифікатора 5 % мас.

У випадку ДІОФ ці значення зсуваються в сторону менших значень вмісту модифікатора – 2 % мас. При цьому композиції з ДБФ відзначаються більшими значеннями роботи адгезії.

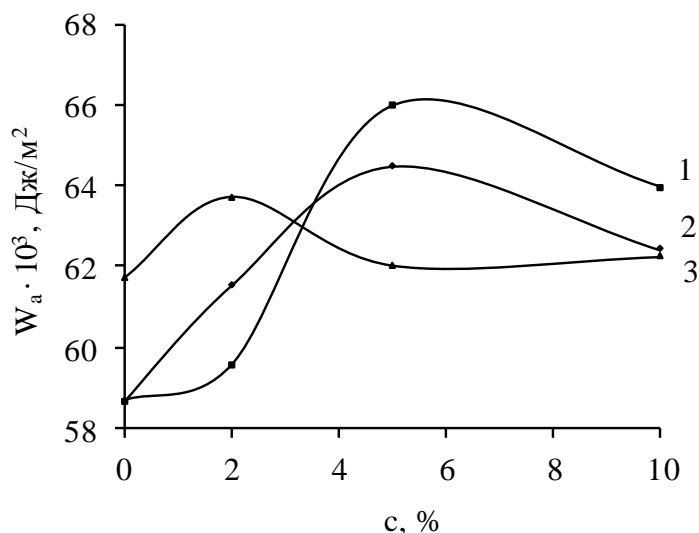


Рис. 3.11. Вплив вмісту полімеру-модифікатора у пластифікаторі на значення роботи адгезії на межі ПВХ – розчин пластифікатора:

1, 2 – ДБФ; 3 – ДОФ. Полістирольний модифікатор: 1, 3 – ПСС; 2 – АБС.

Такі особливості процесу змочування ПВХ поверхні досліджуваними пластифікаторами свідчать про суттєвий вплив природи та вмісту полімерного модифікатора на сумісність ПВХ і пластифікатора та, швидше за все, пов'язані зі зміною термодинамічних характеристик системи.

Слід відзначити, що незалежно від природи пластифікатора змочуваність поверхні зростає від більш гідрофобної політетрафторетиленової до менш гідрофобної полівінілхлоридної (рис. 3.12).

Поряд з цим, найбільше значення змочуваності спостерігається під час використання ПВХ поверхні та ДОФ. У цьому випадку введення ПСС в пластифікатор сприяє найбільш суттєвому збільшенню показника змочуваності.

Розглядаючи модифіковані полімери як мікрогетерогенні системи, в яких зміни поверхневих сил є визначальними, підсилюючу дію модифікаторів можна пояснити зниженням вільної поверхневої енергії під час змочування. Збільшення роботи руйнування модифікованих систем може бути пов'язано з руйнуванням зв'язків між компонентами полімерної матриці, що призводить до оборотного збільшення вільної поверхневої енергії.

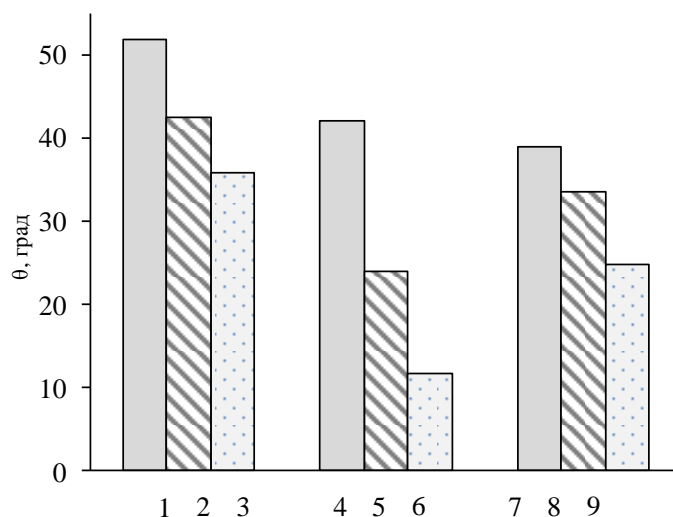


Рис. 3.12. Вплив типу основи на кут змочування поверхні пластифікаторами:

1-3 – ДБФ; 4-6 – ДОФ; 7, 8 – ДІНФ; 9 – ДБФ : ДІНФ = 1:1.

3, 6, 9 – Модифікатор ПСС (2 мас. %);

Основа: 1, 4, 7 – політетрафторетилен; 2, 3, 5, 6, 8, 9 – ПВХ.

На підставі виявлених фізико-хімічних закономірностей модифікування пластифікованих ПВХ матеріалів обґрунтовано метод одержання модифікованих ПВХ пластикатів з рівномірним розподілом компонентів. Схематичне зображення модифікованого ПВХ пластикату наведено на рис. 3.13.

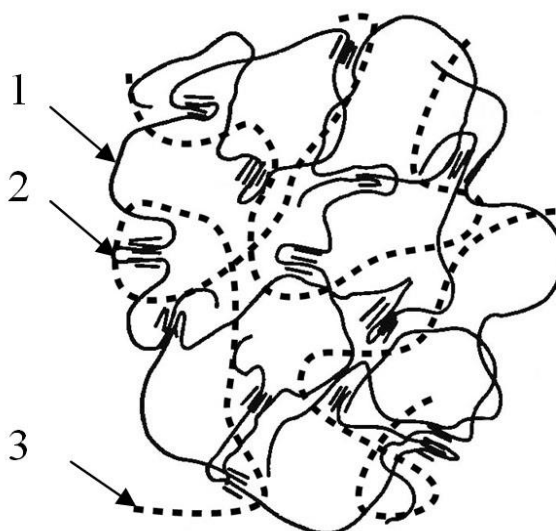


Рис. 3.13. Схематичне зображення модифікованого ПВХ пластикату:

1 – макромолекули ПВХ; 2 – поперечні «зшивки» кристалітів ПВХ;

3 – полістирольний модифікатор.

Таким чином, фізичне модифікування ПВХ пластикатів полістирольними додатками різної природи, яке включає попереднє розчинення модифікатора в діестерфталатному пластифікаторі з подальшим суміщенням з ПВХ, дає можливість рівномірно розподілити модифікатор; підвищує сумісність між компонентами досліджуваних матеріалів. Встановлено, що найсуттєвіші зміни у молекулярній структурі ПВХ матеріалу відбуваються за вмісту полістирольного модифікатора 5-10% мас.

3.2. Вплив природи полістирольного модифікатора на реологічні властивості пластифікованих полівінілхлоридних матеріалів

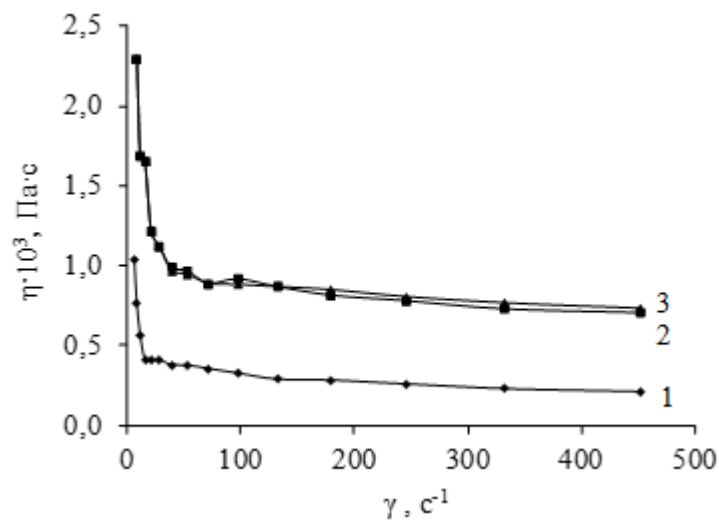
Реологічні властивості є визначальними на усіх етапах виготовлення полімерних матеріалів – від розроблення до їхнього перероблення у кінцеві продукти. Ці властивості є основними під час формування полімерних матеріалів. Вони визначають поведінку ПВХ матеріалу в процесі перероблення, а також і на окремих його стадіях, насамперед желювання [189]. Перероблення ПВХ матеріалів відбувається під час деформації, яка супроводжується структурними перетвореннями та змінами реологічних властивостей полімерів. Реологічні властивості, отримані за різних температур та напружень зсуву, для полімерів різних молекулярних мас та полімерних систем різного складу, дають можливість використовувати обґрунтовані методи розрахунку технологічних режимів перероблення, прогнозувати оптимальні умови, розраховувати та конструювати більш досконале обладнання для перероблення.

Поряд з цим, процес перероблення ПВХ полягає у переведенні дисперсних частинок у готовий сформований виріб. Таке перетворення порошку ПВХ у гомогенізований матеріал відбувається під час желювання - поступовому розпаді первинної структури ПВХ та формуванні нової макромолекулярної структури матеріалу, яка буде визначати технологічні та експлуатаційні властивості.

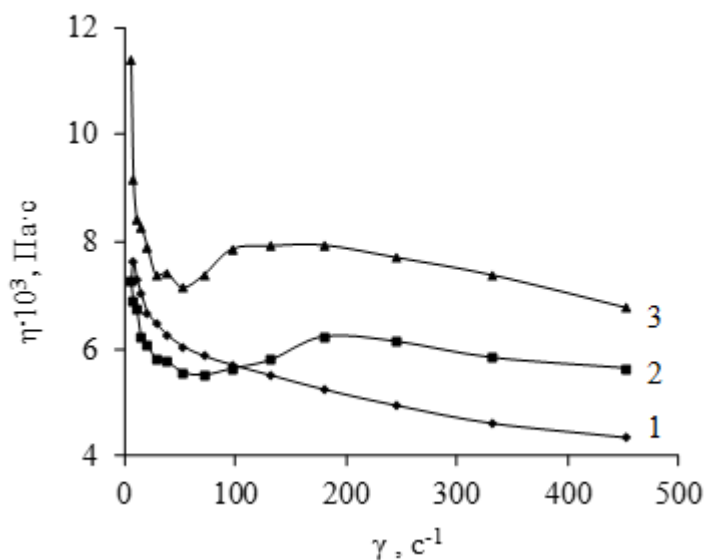
Слід відзначити, що під час желювання та перероблення ПВХ пластикатів відбувається розчинення частинок полімеру у пластифікаторі. За рахунок різниці геометричних і структурних параметрів частинок ПВХ їхня здатність до розчинення відрізняється і не всі частинки розчиняються одночасно. У подальшому фаза розчиненого ПВХ стає матрицею, в якій розподілена відносно невелика кількість частинок. Одночасно з розчиненням ПВХ у пластифікаторі полімерні частинки набрякають у ньому. Залежно від складу системи процеси розчинення або набрякання можуть домінувати один над одним. Такі зміни приведуть до зміни в'язкісних і реологічних характеристик матеріалу.

3.2.1. Криві течії модифікованих ПВХ пластикатів

Для встановлення впливу природи полістирольного модифікатора та процесу желювання на в'язкість пластифікованих ПВХ композицій були проведені реологічні дослідження, результати яких наведені на рис. 3.14.



а)



б)

Рис. 3.14. Залежність в'язкості модифікованих ПВХ композицій від швидкості зсуву. *а* – без желювання, *б* – після желювання ($t = 1$ год, $T = 363$ К).

Склад композиції (мас.ч.): 1 – ПВХ:ДОФ = 20:80;

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

Як бачимо, досліджувані системи є неньютонівськими рідинами, оскільки для них залежність в'язкості від швидкості зсуву є нелінійною. Зниження в'язкості зі збільшенням швидкості зсуву пов'язано зі зміною внутрішньої структури композиції під час течії. При цьому проходить зміна орієнтації макромолекул в потоці, зміна форми макромолекул та їх деформація, а також частковий або повний розпад асоціатів макромолекул, тобто зміна середньостатистичного об'єму рівноважних структур, які виникають та розпадаються в концентрованих розчинах полімерів внаслідок міжмолекулярної взаємодії.

Слід відзначити, що процес желювання призводить до суттєвого збільшення значень в'язкості у всьому досліджуваному діапазоні швидкостей зсуву незалежно від природи полістирольного модифікатора. Таке збільшення значення в'язкості ПВХ пластифікованих композицій після желювання, очевидно, обумовлено набряканням ПВХ у пластифікаторі та утворенням щільнішої флуктуаційної сітки між макромолекулами ПВХ між собою та модифікатора. Як бачимо, спостерігається суттєве зниження значення в'язкості композицій, як до, так і після желювання за швидкостей зсуву в діапазоні $30-60 \text{ c}^{-1}$. Саме за цих швидкостей зсуву, очевидно, і відбувається часткове руйнування флуктуаційної сітки, що 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 $\approx 80-120 \text{ c}^{-1}$. Швидше за все, це обумовлено перерозподілом міжмолекулярних взаємодій гідрофобного характеру між макромолекулами ПВХ та полімерного модифікатора. Збільшення в'язкості також може бути пов'язане зі зменшенням рухливості макромолекул внаслідок впорядкування ПВХ структури під дією полімерного модифікатора.

Слід відзначити, що природа полістирольного модифікатора не впливає на залежність в'язкості від швидкості зсуву для композицій, які не піддавались желюванню (рис.3.18, *a*). У цей же час ПСС більшою мірою впливає на залежність значень в'язкості композицій, що піддавались желюванню, від

швидкості зсуву, ніж удароміцний, в структурі якого містяться гнучкі каучукоподібні сегменти.

Оскільки ПВХ пластикати переробляють в широкому інтервалі напружень і швидкостей зсуву, співвідношення між якими характеризує вплив на технологічні характеристики матеріалу під час перероблення, для досліджуваних матеріалів побудовані залежності у вигляді кривих течії пластифікованих ПВХ матеріалів залежно від природи модифікатора і умов желювання, які наведені на рис. 3.15.

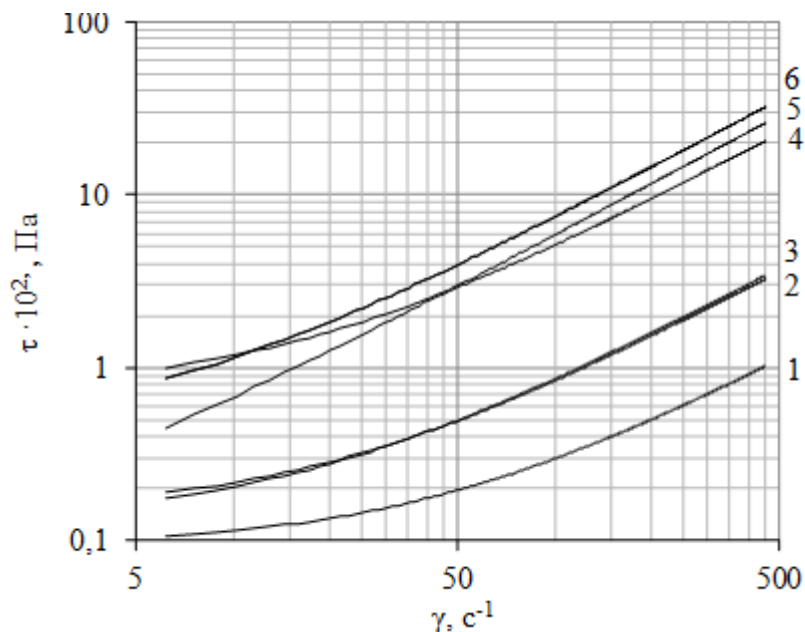


Рис. 3.15. Криві течії модифікованих ПВХ композицій.

Склад композиції (мас.ч.): 1,4 – ПВХ:ДОФ = 20:80;

2,3,5,6 – ПВХ: ДОФ:ПС(УПМ) = 16:80:4.

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

Полістирольний модифікатор: 1,4 – без модифікатора; 2,5 – УПМ; 3,6 – ПСС.

Введення полістирольного модифікатора незалежно від його природи, призводить до зростання значень напруження зсуву [187]. Після стадії желювання значення напружень зсуву закономірно зростають. Як бачимо, характер кривих течії модифікованих матеріалів, які не піддавались желюванню, є подібним як в неньютонівській, так і в ньютонівській області течії. Слід відзначити, що для немодифікованих композицій, які піддавались желюванню, характер кривих течії є подібним до модифікованих желюваних композицій. Для них спостерігаються відчутні зміни напруження від швидкості зсуву, особливо в області швидкостей

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 модифікованих желюваних пластикатів, швидше за все, обумовлений перерозподілом міжмолекулярних взаємодій між макромолекулами ПВХ і модифікатора під час желювання та утворенням флуктуаційної сітки, у вузлах якої частина кристалітів ПВХ заміщена на сегменти макроланцюгів модифікатора.

Особливості течії полімерних матеріалів характеризуються індексом течії n , який визначений з графічної залежності $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$ для двох діапазонів швидкостей зсуву: $5\text{-}50 \text{ с}^{-1}$ і $50\text{-}450 \text{ с}^{-1}$ (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Індекс течії модифікованих ПВХ пластикатів

№ з/п	Склад композиції, мас.ч.				n	
	ПВХ	ДОФ	ПСС	УПМ	Без желювання	Після желювання
1	20	80	-	-	0,77*	0,88
					0,61**	0,84
2	16	80	4	-	0,53	0,88
					0,86	0,97
3	16	80	-	4	0,53	0,90
					0,84	1,00

* - швидкість зсуву $5\text{-}50 \text{ с}^{-1}$; ** - швидкість зсуву $50\text{-}450 \text{ с}^{-1}$.

Криві течії модифікованих ПВХ композицій характеризуються двома різними областями, які відрізняються між собою залежністю напруження зсуву від швидкості зсуву. Слід відзначити, що в діапазоні швидкостей зсуву $5\text{-}50 \text{ с}^{-1}$ для композицій, що не піддавались желюванню, спостерігається зниження значення індексу течії для всіх композицій, а в діапазоні $50\text{-}450 \text{ с}^{-1}$ – зростання, що очевидно, обумовлено перерозподілом міжмолекулярних взаємодій і їх впливом на характеристики флуктуаційної сітки та різним характером впливу модифікатора в різних областях швидкостей зсуву. У діапазоні швидкостей зсуву $50\text{-}450 \text{ с}^{-1}$ модифіковані ПВХ композиції, що не піддавались желюванню, мають вищі значення індексу течії незалежно від природи модифікатора [188].

Після стадії желювання модифіковані ПВХ композиції відзначаються зростаннями значення індексу течії незалежно від природи полістирольного модифікатора. Слід відзначити, що в діапазоні швидкостей зсуву до 50 c^{-1} для модифікованих композицій, які не піддавались желюванню, спостерігається зниження значення індексу течії з 0,77 до 0,53, а в діапазоні $50\text{-}450 \text{ c}^{-1}$ – зростання, що, очевидно, обумовлено перерозподілом міжмолекулярних взаємодій і їх впливом на характеристики флуктуаційної сітки та різним характером впливу модифікатора в різних областях швидкостей зсуву. В інтервалі швидкостей зсуву $50\text{-}450 \text{ c}^{-1}$ 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 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. Під час стадії желювання, внаслідок впливу температури макромолекули полістирольного модифікатора проникають у набряклі ПВХ агломерати, призводячи до морфологічних змін у ПВХ.

3.2.2. Вплив полістирольного модифікатора на параметри моделі Кесона для ПВХ пластикатів

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

Вплив структуроутворення на реологічні властивості ПВХ композицій можна врахувати з допомогою границі текучості τ_{cp} , яка характеризує властивості в'язко-пластичності. За нижчого значення границі текучості деформація структури (але

не течії) не можлива. Для кількісного аналізу реологічних кривих, а саме для визначення границі текучості була використана модель Кесона [190]

$$\sqrt{\tau} = k\sqrt{\gamma} + \sqrt{\tau_0}, \quad (3.13)$$

де τ – напруження зсуву, τ_0 – граничне напруження, k – кесоновий коефіцієнт в'язкості, γ – швидкість зсуву.

Характер поведінки системи, яка описується моделлю Кесона, визначається переважно трьома механізмами: спочатку розпадом просторової структури, яка визначає псевдопластичність; подальшим руйнуванням дрібніших структурних елементів, наслідком чого є нелінійна залежність в'язкості; а також орієнтацією асиметричних агрегатів. При цьому стан системи характеризується кесоною в'язкістю. Визначення цих параметрів з точних реологічних вимірювань дозволяє відслідковувати структурні характеристики композицій. Зручність моделі Кесона полягає в тому, що її параметрам можна надати фізичний зміст.

Значення τ_{sp} визначали з графічної залежності $\tau^{1/2} = f(\gamma^{1/2})$ (рис. 3.16) екстраполяцією її до γ_0 .

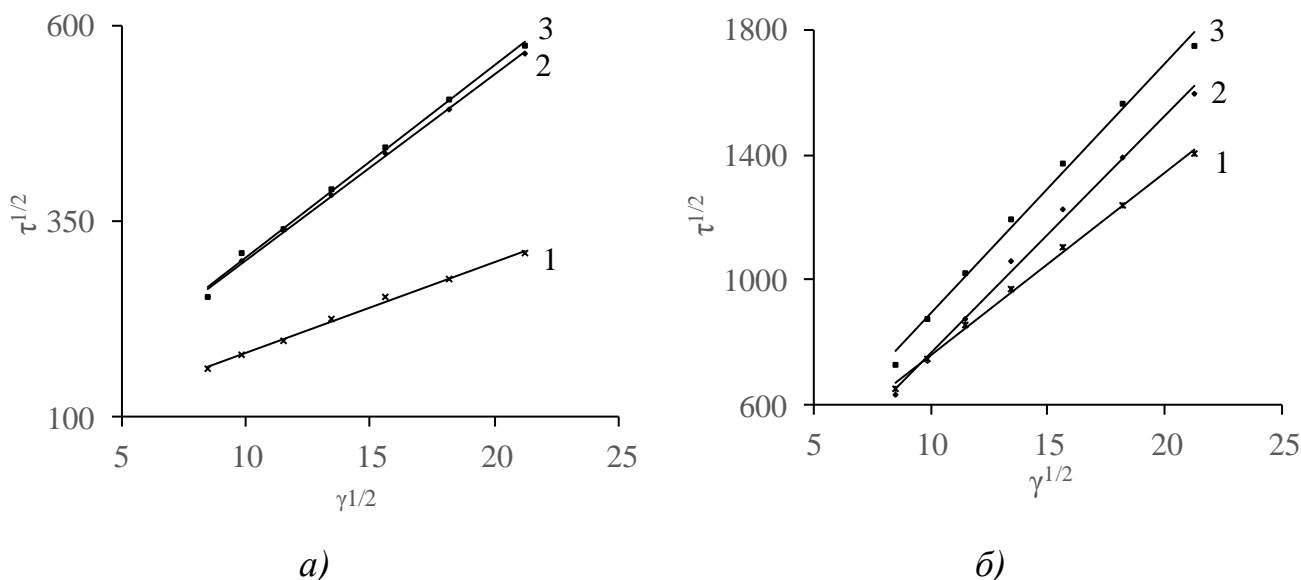


Рис. 3.16. Графіки залежності $\tau^{1/2}=f(\gamma^{1/2})$ для ПВХ пластикатів модифікованих різними додатками: *а* – без желювання; *б* – матеріали після стадії желювання.

Модифікатор: 1 – відсутній; 3 –ПСС; 2 – УПІМ.

Отримані значення параметрів моделі Кесона для модифікованих ПВХ пластикатів наведені в табл. 3.3.

Реологічні параметри модифікованих ПВХ композицій

№ з/п	Склад композиції, мас.ч.				Параметри моделі Кесона			
					Без желювання		Після желювання	
	ПВХ	ДОФ	ПСС	УПМ	$\tau_{гр.}$, Па	k, Па · с	$\tau_{гр.}$, Па	k, Па · с
1	20	80	-	-	9,3	0,12	73,2	0,59
2	16	80	4	-	14,6	0,25	42,6	0,80
3	16	80	-	4	13,2	0,24	39,5	0,76

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

Встановлені залежності зміни границі текучості ПВХ композицій, модифікованих термопластичними полістирольними додатками дозволяють прогнозувати зміни технологічних параметрів перероблення пластифікованих матеріалів на основі ПВХ. ПСС у більшій мірі, ніж УПМ, підвищує значення в'язкості композицій на основі пластифікованого ПВХ під час желювання, що є наслідком перерозподілу міжмолекулярних взаємодій з утворенням щільнішої флуктуаційної сітки за участю різнорідних макромолекул. Виявлено, що полістирольний модифікатор впливає на характер кривих течії ПВХ композицій, а також на індекс течії та границю текучості.

3.2.3. Вплив полістирольного модифікатора і температури желювання на показник текучості розтопу ПВХ пластикатів

У процесі перероблення розтопів полімерів, які є нелінійними в'язкопружними рідинами, відбувається їхня течія в каналах складної геометрії в неізотермічних умовах, через що реологічні властивості розтопів модифікованих ПВХ матеріалів мають велике практичне значення для вибору оптимальних умов перероблення.

З реологічної точки зору суміші полімерів можна прирівняти до дисперсії рідких частинок, які деформуються. Реологічна поведінка визначається структурою дисперсії, формою та орієнтацією дисперсної фази, а також взаємодіями між частинками. Сумісна течія або екструзія двох полімерів – в загальному випадку нестабільні течії, чутливі до вхідних умов. Якщо в початковий момент міжфазна границя розділу не знаходиться в тому самому положенні, яке випливає із співвідношення в'язкостей та відносної швидкості течії двох компонентів, то вона буде дуже швидко переміщатись в це положення.

Показник текучості розтопу (ПТР) умовна величина, яка характеризує поведінку полімеру у в'язкотекучому стані під час перероблення його у виробі. ПТР використовується для порівняльної характеристики сировини та вибору способу і режиму перероблення.

Дослідження впливу полістирольного модифікатора на ПТР ПВХ пластикату залежно від температури желювання матеріалу наведені на рис. 3.21.

Як видно підвищення температури желювання та введення ПСС модифікатора призводить до збільшення значення ПТР. У цьому випадку можливе формування більш однорідної структури з повним розпадом агломератів ПВХ, за відсутності яких текучість розтопу зростає.

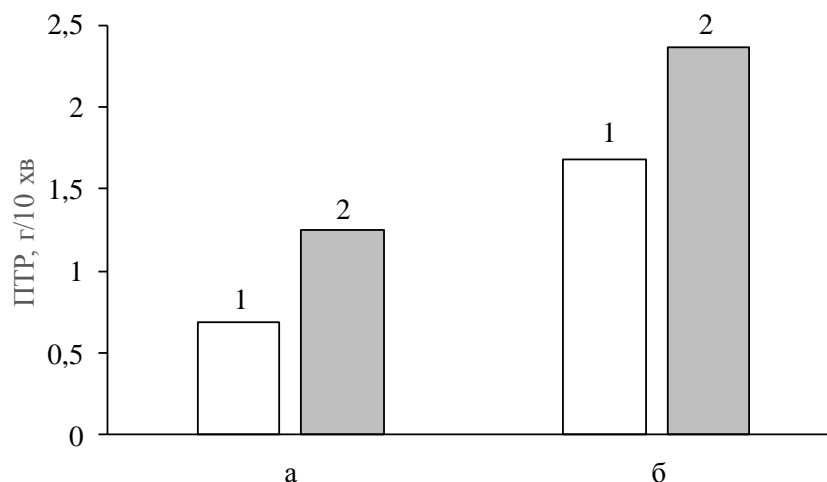


Рис. 3.21. ПТР модифікованого ПВХ пластикату залежно від температури желювання, К: *а* – 363; *б* – 403. Вміст ПСС, мас.ч.: 1 - 0; 2 - 2,8.

Також причиною підвищення текучості, а, отже, зниження в'язкості може бути неоднорідне розподілення концентрацій компонентів та виникнення під час розшарування додаткового вільного об'єму, локалізованого у міжфазних областях. Ці області внаслідок механізму розділу характеризуються меншою щільністю, тобто підвищеним вільним об'ємом. Таким чином причиною зниження в'язкості може бути формування нової фази.

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.

3.3. Розроблення принципової технологічної схеми процесу одержання модифікованого ПВХ матеріалу

На підставі встановлених фізико-хімічних і технологічних закономірностей модифікування ПВХ полістирольними пластиками розроблена принципова технологічна схема процесу одержання модифікованого ПВХ матеріалу (рис. 3.22) згідно якої процес виробництва пластикату складається з таких стадій: підготовка сировини, розчинення полістирольного модифікатора у пластифікаторі, змішування компонентів, екструзія, гранулювання, пакування.

Згідно цієї схеми ПВХ з ємності 1 через барабаний живильник 2 пневмотранспортом подається в бункер-циклон 3, а звідти на сито 4, після чого в другу камеру двостадійного змішувача 10. У першу камеру двостадійного змішувача 9 з вагової ємності 7 через фільтр поступає пластифікатор, а полістирольний модифікатор з ємності 8 через барабаний живильник пневмотранспортом подається в бункер-циклон 3, а звідти – у першу камеру двостадійного змішувача 9. Розчинення полістирольного модифікатора відбувається за 373К впродовж 0,75-1 год для ПСС та 2-2,5 год для УПМ. Після розчинення суміш потрапляє в другу камеру двостадійного змішувача 10, де відбувається її суміщення з ПВХ, а також желювання та набрякання ПВХ пластикату за 363К впродовж 0,5-1 год. Після стадії желювання пластикат проходить через дробарку 11 в екструдер 12. Режим процесу екструзії: температура 403-423 К; температура головки 428-443 К; частота обертання шнека 12-20 об/хв. Після гомогенізації через щілинну головку матеріал перетискується у вигляді нескінченно довгої стрічки пластикату, поступає на пневмосушарку 13 і транспортером неперервно подається в дробарку-гранулятор 14. Гранульований ПВХ матеріал після просіювання на вібраційному ситі 4 подається на зважування та пакування.

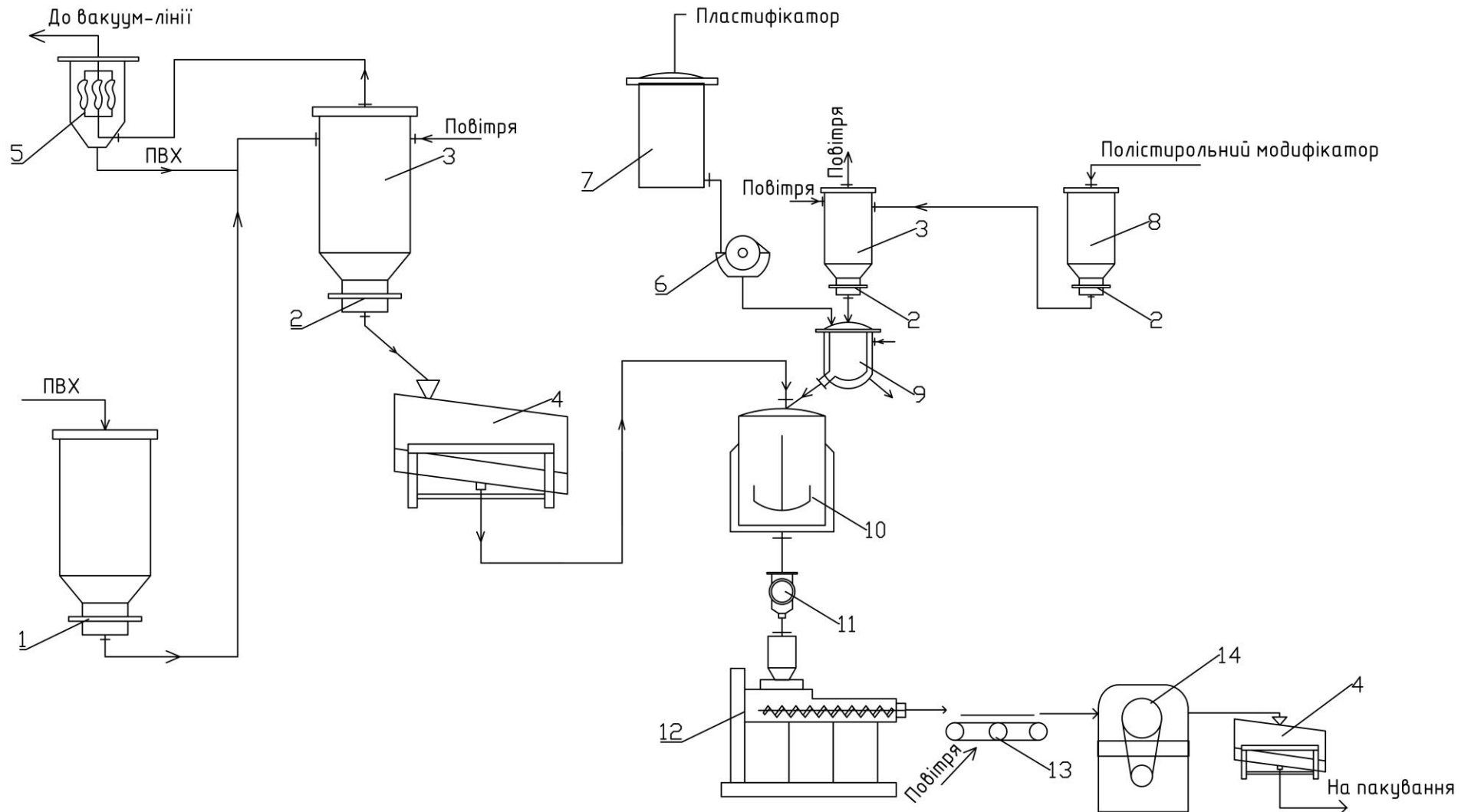


Рис. 3.22. Принципова технологічна схема процесу виготовлення модифікованого ПВХ матеріалу: 1 – ємність для ПВХ; 2 – барабанний живильник; 3 – бункер циклон; 4 – вібраційне сито; 5 – фільтр рукавний; 6 – фільтр; 7 – ємність для пластифікатора; 8 – ємність для полістирольного модифікатора; 9 – перша камера двостадійного змішувача; 10 – друга камера двостадійного змішувача; 11 – дробарка; 12 – екструдер; 13 – пневмо-сушка; 14 – дробарка-гранулятор.

Для проведення процесу модифікації ПВХ за розробленою технологічною схемою встановлені норми технологічного режиму, які наведені в табл. 3.4.

Таблиця 3.4

Норми технологічного режиму

№ з/п	Найменування операції	Склад сировини	Тривалість операції, год	Температура, °С	Тиск МПа
1	Приготування сировини: а) змішування полістирольного модифікатора з пластифікатором; б) розчинення модифікатора.	ДОФ Полістирольний модифікатор	0,1	293±5	0,1
			0,5-0,8	373±5	
2	Модифікування: а) змішування ПВХ з розчином модифікатора; б) желювання та набрякання.	ДОФ ПС ПВХ	1	293±5	0,1
			0,67	363±1	0,1
3	Гранулювання або вальцювання	ПВХ пластикат	0,2	403±1; 423±1 413±1	0,1

Для виготовлення модифікованого ПВХ матеріалу розроблений тимчасовий технологічний регламент (додаток 1).

Пріоритетність технологічних розробок підтверджено патентами України на модифіковану ПВХ композицію [191] та спосіб її виробництва [192].

Отже, фізичне модифікування ПВХ пластикатів полістирольним модифікатором (ПСС, АБС, УПМ), яке включає попереднє розчинення модифікатора в діестерфталатному пластифікаторі з подальшим суміщенням з ПВХ, дає можливість рівномірно розподілити модифікатор в об'ємі матеріалу внаслідок підвищення технологічної сумісності між компонентами, що особливо проявляється за вмісту модифікатора в суміші з ПВХ до 10-15 мас.ч. і обумовлено перерозподілом міжмолекулярних взаємодій в системі ПВХ– ПС – пластифікатор, зміною термодинамічних характеристик системи та підвищенням змочуваності поверхні частинок ПВХ діестерфталатним розчином полістирольного модифікатора. Одержані додатні значення параметра сумісності, свідчать про притягання між різнорідними макромолекулами ПВХ і ПС та існування змішаних асоціатів між ними. При цьому природа діестерфталатного пластифікатора суттєво не впливає на сумісність ПВХ і полістирольного модифікатора у розчині.

Встановлено вплив природи полістирольного модифікатора на фізико-хімічні закономірності процесу желювання ПВХ пластикатів. Виявлено, що ПСС в більшій мірі, ніж УПМ підвищує значення в'язкості композицій на основі пластифікованого ПВХ під час желювання, що є наслідком утворення щільнішої флуктуційної сітки за участі різнорідних макромолекул, у вузлах якої частина кристалітів ПВХ заміщена на сегменти макроланцюгів модифікатора. Це також позначається на менш відчутному прояві аномалії в'язкості для жельованих модифікованих пластикатів порівняно з нежельованими.

Виявлено, що полістирольний модифікатор впливає на характер кривих течії ПВХ композицій, на індекс течії та границю текучості. Зміни в цих реологічних характеристиках модифікованих ПВХ композицій, очевидно, пов'язані з впливом макромолекул полістирольного модифікатора на набрякання макромолекул ПВХ, а також заповненням об'єму, що утворився внаслідок розпаду агломератів ПВХ, сегментами макромолекул модифікатора.

Вплив полістирольного модифікатора на реологічні властивості досліджуваних матеріалів підтверджується різним характером залежностей ПТР від вмісту модифікатора, а також від температури желювання ПВХ матеріалу.

Так, значення ПТР модифікованих матеріалів, стадія желювання яких відбувалась за вищої температури, є більшим. Це може свідчити про повніше руйнування агломератів ПВХ та досягнення однорідності матеріалу.

На підставі встановлених фізико-хімічних закономірностей суміщення ПВХ з полістирольним модифікатором в присутності діестерфталатних пластифікаторів обґрунтовано технологічні режими модифікування ПВХ полістирольним пластиком, розроблено тимчасовий технологічний регламент і проведено промислову апробацію модифікованих ПВХ матеріалів для виготовлення виробів конструкційного призначення, зокрема на ТДВ “СтрийАвто”.

РОЗДІЛ 4

ВСТАНОВЛЕННЯ ВЗАЄМОЗВ'ЯЗКУ МОРФОЛОГІЇ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНИХ ПЛАСТИКАТИВ

Полімерні модифіковані матеріали, які поряд з основним полімером містять високомолекулярний модифікатор, відзначаються широкими можливостями впливу природи і вмісту як полімерного модифікатора, так і наповнювача на морфологію матеріалу, і тим самим, на комплекс технологічних і експлуатаційних властивостей.

4.1. Морфологічні особливості модифікованих полівінілхлоридних пластикатів

У зв'язку з цим, цікаво було б виявити вплив ПС модифікаторів на морфологічні 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 вироби.

З допомогою полімерних модифікаторів можна впливати на формування в об'ємі ПВХ матеріалу рівноважнішої структури з меншим вмістом залишкових напружень, здатної витримувати великі деформаційні навантаження. На рис. 4.1 наведено показник “щільності структури” (S) модифікованого ПВХ залежно від технологічних параметрів желювання та природи полістирольного модифікатора за різної швидкості зсуву. Ступінь “щільності структури” матеріалу був кількісно оцінений за відношенням ефективних в'язкостей зсуву модифікованих і немодифікованих ПВХ матеріалів на підставі ротаційної віскозиметрії.

Виявлено, що ПСС та УПМ відзначаються подібним впливом на “щільність структури” ПВХ композицій (рис. 4.1). Встановлено, що під час збільшення швидкості зсуву відбуваються структурні перетворення про що свідчить зростання “щільності структури”

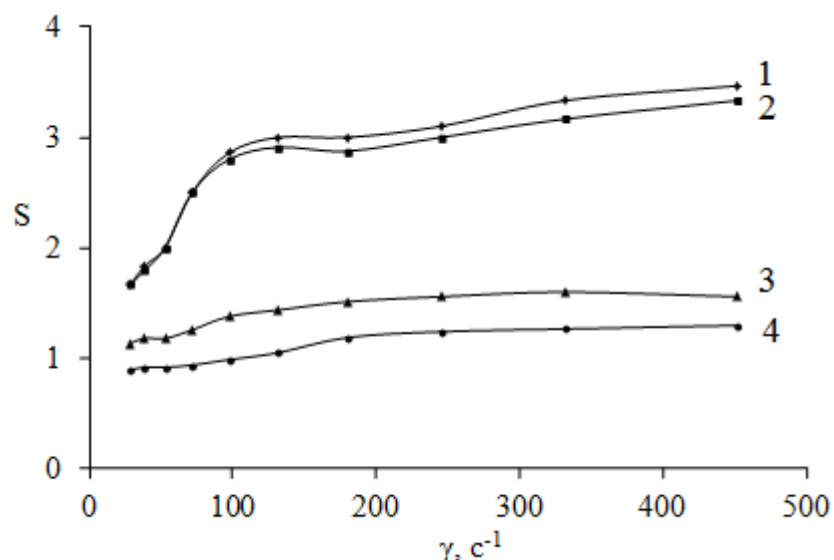


Рис. 4.1. Вплив природи полістирольного модифікатора на “щільність структури” модифікованої ПВХ композиції

(ПВХ:ДОФ:полістирольний модифікатор = 20:80:4).

1, 2 – без желювання; 3, 4 – желювання за 363 К впродовж 1 год.

Модифікатор: 1, 3 – ПСС; 2, 4 – УПМ.

Слід відзначити, що у випадку модифікування ПСС структурні перетворення відбуваються за нижчої швидкості зсуву, ніж для УПМ. Така відмінність під час використання УПМ може бути пов'язана з додатковою присутністю бутадієнового каучука. Очевидно, що впорядкування таких груп, яке супроводжується розплутуванням ланцюгів макромолекул під час збільшення швидкості зсуву буде відбуватись повільніше, про що свідчать отримані результати.

Характер впливу процесу желювання полягає у перетворенні ПВХ пластика-ту з суспензії частинок ПВХ у рідкому пластифікаторі в однорідну масу. При цьому технологічні параметри процесу желювання впливатимуть на морфологію ПВХ матеріалів як модифікованих, так і немодифікованих.

Встановлено, що ПВХ композиція, яка не була желювана, за невеликих швидкостей зсуву піддається структурним змінам, про що свідчать значення в'язкості. Слід відзначити, що після желювання відбувається урівноваження залишкових напружень у структурі полімеру та остаточне формування флуктуаційної сітки. Під час подальшого збільшення швидкості зсуву, очевидно, відбувається завершення структурних перетворень.

Значно менший вплив швидкості зсуву і ПС модифікатора, незалежно від його природи, на значення S для желюваних композицій, очевидно, обумовлений формуванням за підвищених температур щільнішої флуктуаційної сітки з переважаючими вузлами зачеплень між макромолекулами ПВХ.

Слід відзначити, що морфологія ПВХ пластикатів, яка в значній мірі визначається сумісністю компонентів, залежить від природи модифікатора і пластифікатора, їх вмісту та технологічних параметрів процесу перероблення (рис. 4.2).

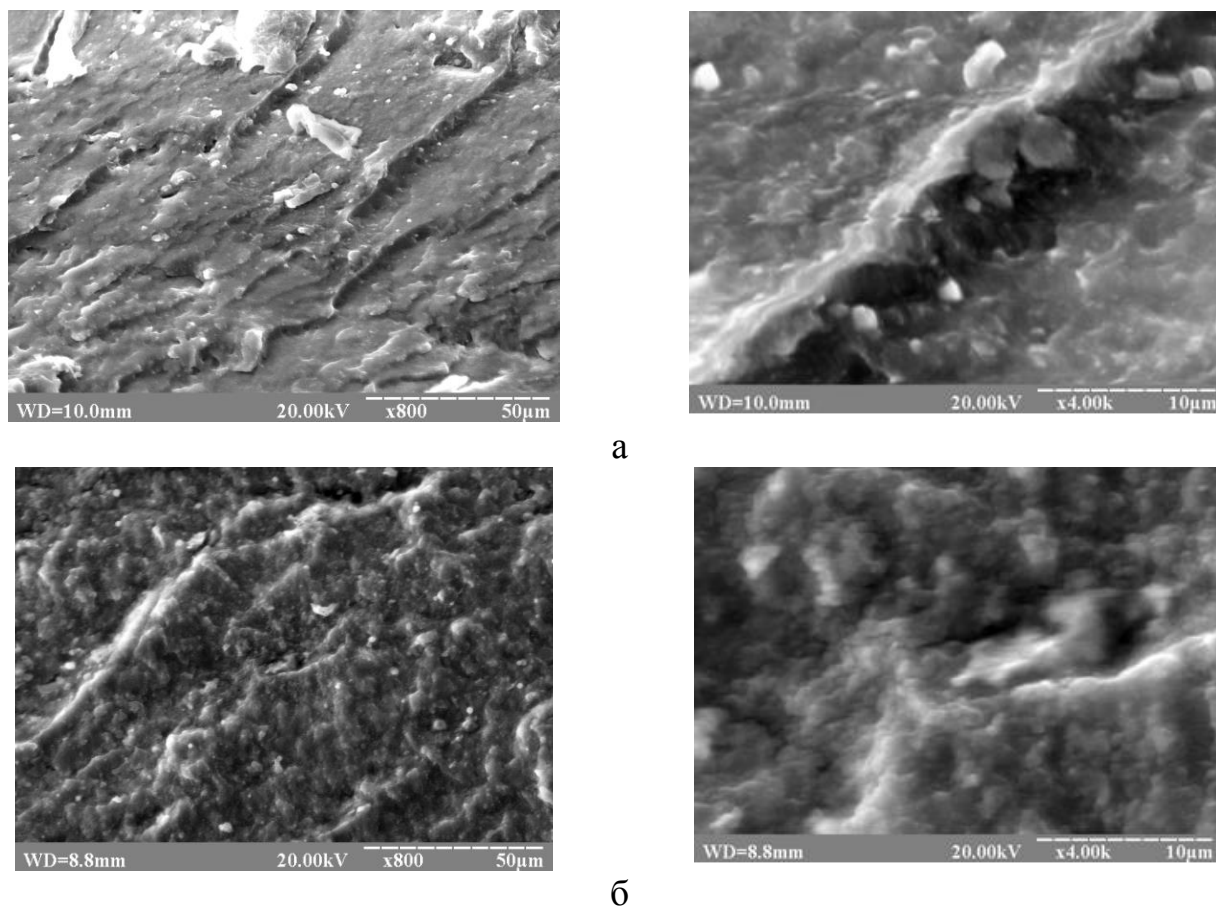


Рис. 4.2. СЕМ фотографії сколу модифікованого ПВХ матеріалу після желювання за 363К (ПВХ:ДОФ=100:30).

Модифікатор (2,8 мас.ч.): а – без модифікатора; б – ПСС.

З СЕМ фотографій можна ідентифікувати окремі частинки, проте очевидною є переважаюча присутність агломератів (4.2, а), які, набрякаючи у пластифікаторі утворюють спільну флуктуаційну сітку з макромолекулами полістирольного модифікатора (4.2, б).

За температури желювання 403К спостерігаються суттєві зміни у морфології матеріалу (рис. 4.3).

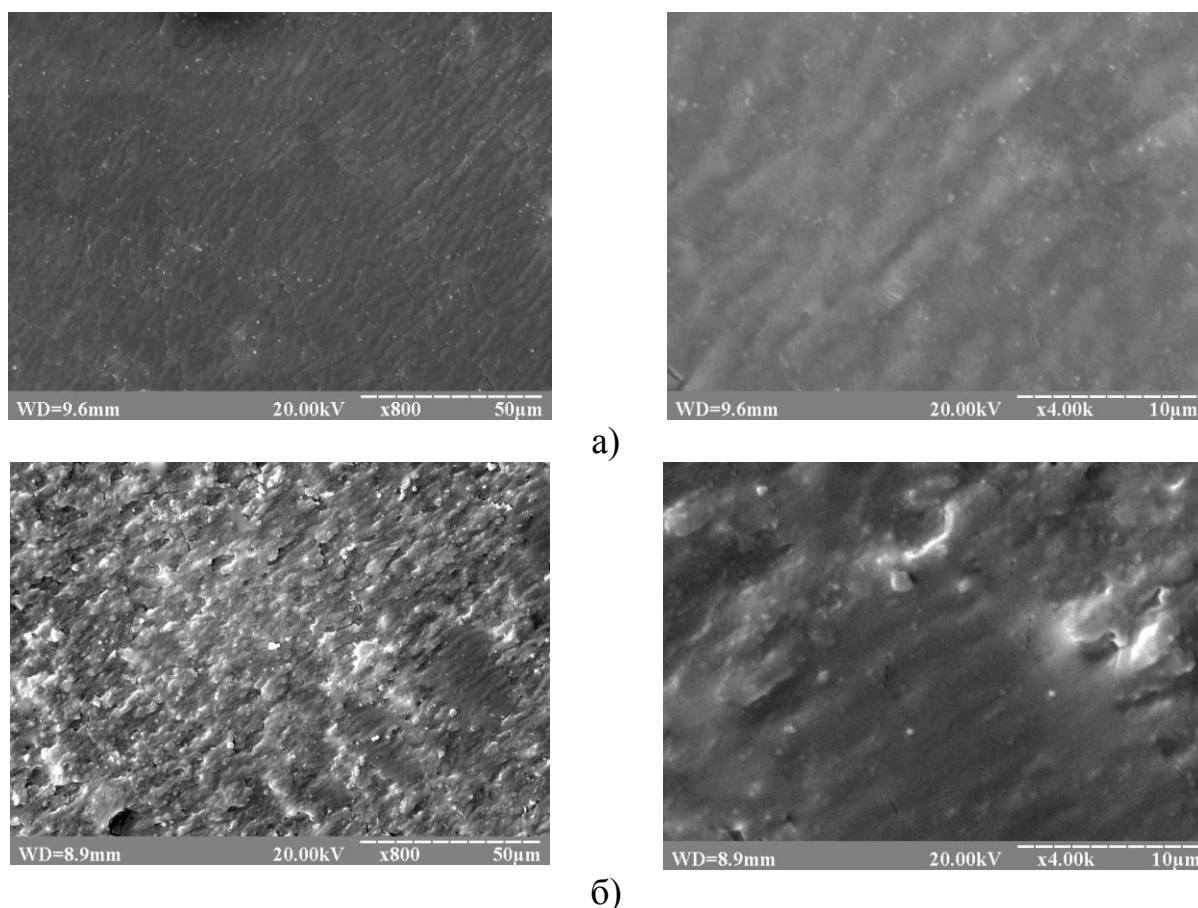


Рис. 4.3. СЕМ фотографії сколу модифікованого ПВХ матеріалу після желювання за 403К (ПВХ:ДОФ=100:30).

Модифікатор (2,8 мас.ч.): а – без модифікатора; б – ПСС.

За вищої температури желювання більша частина ПВХ розчиняється у пластифікаторі, і деякі частинки набрякають під дією пластифікатора. Зникають межі агломератів та відбувається гомогенізація матеріалу з деяким його структурюванням внаслідок часткового розчинення ПВХ у пластифікаторі. Структуроутворення в таких системах в процесі желювання пов'язане з тим, що в процесі фазового розподілу виникають напруження між фазами полімеру, які мають різний вміст пластифікатора.

Для встановлення структурних змін у модифікованих ПВХ пластикатах та впливу на них природи і вмісту полістирольного модифікатора були також проведені рентгенографічні дослідження, результати яких наведені на рис. 4.4.

Нечіткі розмиті області свідчать про збереження аморфної структури ПВХ матеріалу. Дифракційні криві полівінілхлоридних матеріалів мають два виражених аморфних гала за кутів розсіювання $\approx 22^\circ$ та 36° .

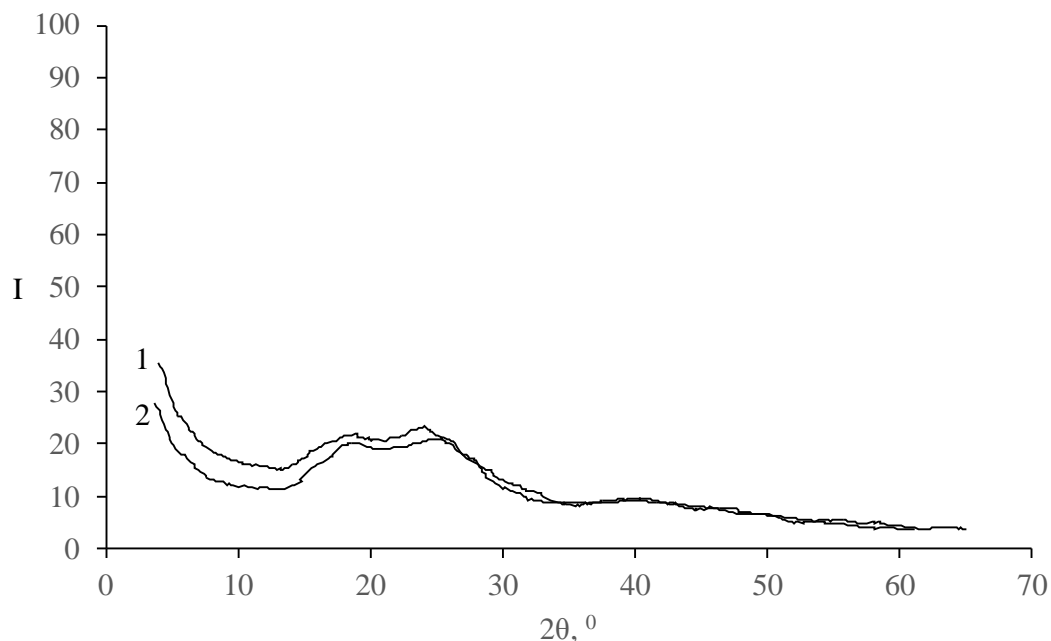


Рис. 4.4. Рентгенограми ПВХ пластикату (ПВХ:ДОФ = 100:30, мас.ч.).

1 – без модифікатора; 2 – модифікатор ПСС.

Деяка впорядкованість структури проявляється завдяки коротким відрізкам ланцюга, про що свідчать незначні кристалічні піки за кутів розсіювання в областях $17-19^\circ$ та $24-25^\circ$. Очевидно, в макроланцюгах ПВХ часто зустрічаються приєднання «голова до голови», чим сильно ускладнюється їх здатність до кристалізації.

Для виявлення впливу природи полістирольного модифікатора та міжмолекулярних взаємодій на морфологічні зміни ПВХ пластикату були проведені ІЧ спектроскопічні дослідження. На рис. 4.5 наведені ІЧ спектри модифікованого полістирольними додатками ПВХ пластикату.

Для пластифікованих ПВХ матеріалів характерними є смуги поглинання валентних коливань зв'язків $C=O$ (1730 см^{-1}) і $C-O$ (1280 см^{-1}) естерної групи

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C} \end{array}$ пластифікатора. Міжфазні і міжмолекулярні взаємодії, зокрема між макромолекулами ПВХ і пластифікатора підтверджуються різним за величиною зміщенням характерних смуг поглинання, які відповідають коливанням $C-Cl$ макромолекул ПВХ ($1440-1465\text{ см}^{-1}$) і π -електронів бензольного кільця пластифікатора в області $695-735\text{ см}^{-1}$ залежно від природи модифікатора.

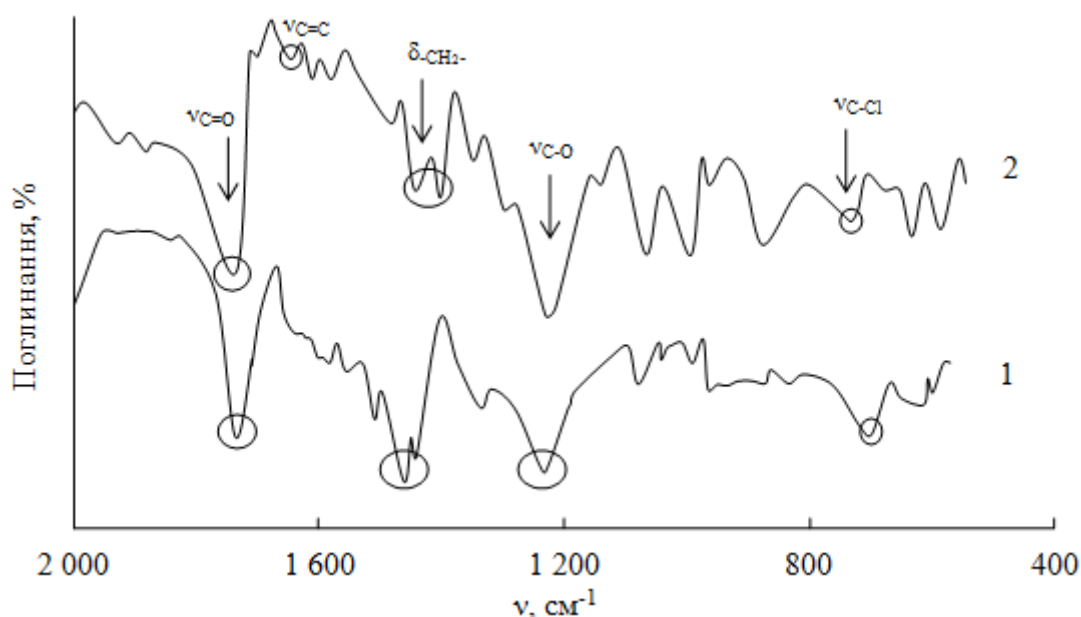


Рис. 4.5. ІЧ-спектри модифікованого ПВХ матеріалу (ПВХ:ДОФ=100:30).

Полістирольний модифікатор (2,8 мас.ч.): 1 – ПСС; 2 - УПМ.

При цьому атом гідрогену ПВХ, активований електронегативним атомом хлору, що знаходиться біля сусіднього карбонового атому, здатний брати участь у водневих зв'язках. Атом хлору виступає акцептором електронів, надаючи їм свої незаповнені 3d-орбіталі. Слід відзначити, що смуги поглинання бензольного кільця ($1440-1600\text{ cm}^{-1}$) відповідають як ПСС, так і пластифікатору. Під час використання як модифікатора УПМ смуги поглинання $1620-1680\text{ cm}^{-1}$ відповідають зв'язку С=C бутадієнового каучука. Виявлені закономірності свідчать про зростання міжмолекулярних взаємодій у системі ПВХ–пластифікатор більшою мірою в присутності ПСС, ніж УПМ.

Таким чином, досліджено вплив природи полістирольного модифікатора на “щільність структури” ПВХ матеріалів за різної швидкості зсуву. Виявлено, що під час модифікування ПСС структурні зміни у макромолекулярному просторі відбуваються за нижчої швидкості зсуву, ніж для УПМ. Підвищену сумісність ПВХ з ПСС, порівняно з УПМ, підтверджено результатами СЕМ. Встановлено, вплив температури желювання на морфологію ПВХ матеріалів – за підвищення температури желювання відбувається більша гомогенізація матеріалу з утворенням щільнішої флуктуаційної сітки.

4.2. Встановлення впливу природи та вмісту полістирольного модифікатора на ступінь вивільнення діестерфталатних пластифікаторів з модифікованих полівінілхлоридних матеріалів

Пластифікатор з матеріалу виробу може виділятися внаслідок випаровування, мігрування та екстракції. Швидкість втрати пластифікатора в першому наближенні зворотно пропорційна товщині виробу і подвоюється під час підвищення температури на 7 °С [193].

Надмірне виділення пластифікатора, поряд зі зміною технологічних властивостей, призводить до погіршення експлуатаційних властивостей виробів. Зниження концентрації пластифікатора призводить до посилення взаємодії ланок макромолекул ПВХ між собою. Це ускладнює зсувну деформацію пластикату та збільшує його жорсткість та крихкість, знижує ресурс матеріалу під час механічного навантаження.

Переважно вироби з ПВХ є погонажними, для яких характерною є велика площа поверхні. У зв'язку з цим видалення пластифікатора з поверхні має переважаюче значення, оскільки шлях, який повинна пройти молекула пластифікатора під час переходу з об'єму виробу на його поверхню, є незначний.

Зміна морфології під впливом полістирольного модифікатора буде впливати на фізико-хімічні властивості ПВХ матеріалів, а саме на вивільнення діестерфталатного пластифікатора з об'єму матеріалу [194].

Результати досліджень з встановлення впливу природи та вмісту полістирольного модифікатора на процес вивільнення пластифікатора з ПВХ матеріалів наведені на рис. 4.6.

Як бачимо, попереднє розчинення ПСС чи АБС пластику у пластифікаторі незалежно від його природи призводить до суттєвого зниження значення ступеня вивільнення пластифікатора.

Слід відзначити, що найменші значення вивільнення пластифікатора спостерігаються у випадку ДІНФ, а найвищі – для ДБФ, що очевидно пов'язано, як з молекулярною масою пластифікатора, так і його спорідненістю з ПВХ.

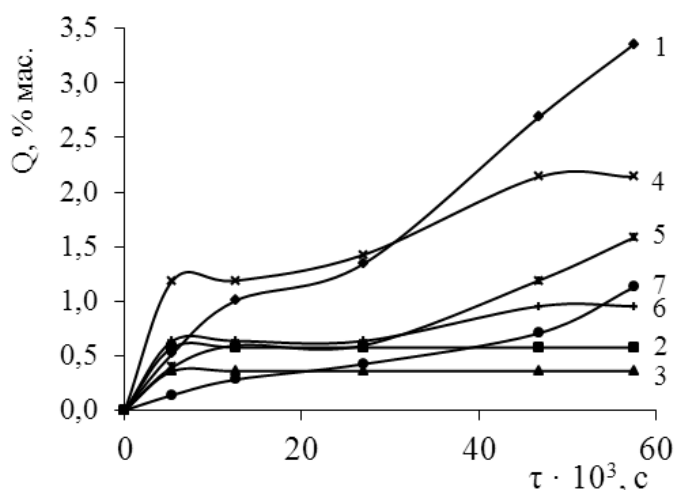


Рис. 4.6. Кінетика вивільнення пластифікатора з ПВХ матеріалів залежно від природи пластифікатора: 1,5,6 –ДБФ; 2,7 –ДОФ; 3 –ДІНФ; 4 – ДБФ:ДІНФ=(1:1) і полімерного модифікатора: 5 – АБС; 6,7 –ПСС. Вміст пластифікатора – 23%; вміст модифікатора– 2,1 %.

Зі збільшенням вмісту пластифікатора в ПВХ відносно значення його вивільнення зростає (рис. 4.7).

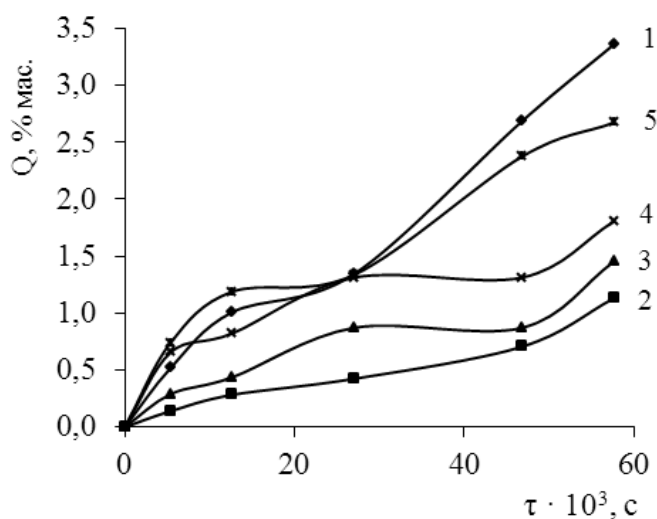


Рис. 4.7. Кінетика вивільнення ДБФ з ПВХ матеріалів залежно від компонентного складу. Пластифікатор, %: 1 - 3 – 23; 4 – 44; 5 –51. ПСС, %: 1 – 0; 2 – 2,1; 3 – 3,1; 4 – 6,6; 5 – 7,4.

Як бачимо (рис. 4.8), на граничне значення вивільнення суттєвий вплив має природа пластифікатора та полімерного модифікатора, який попередньо в ньому розчинений, та його вміст (рис. 4.9).

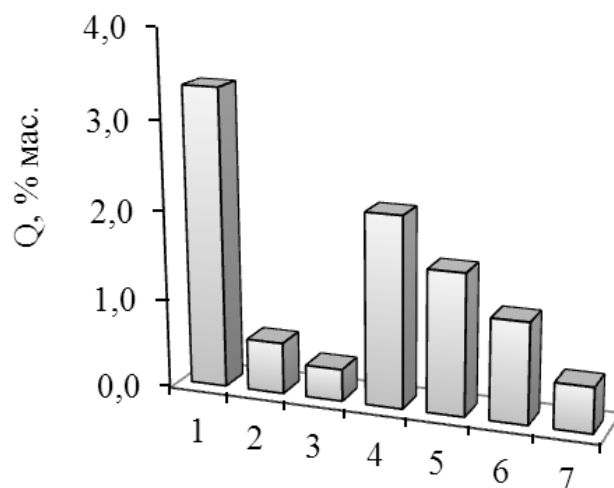


Рис. 4.8. Граничні значення мігрування пластифікатора (24 год. / 363К) з ПВХ матеріалів залежно від природи пластифікатора: 1,5,6 –ДБФ; 2,7 –ДОФ; 3 –ДІНФ, 4 – ДБФ:ДІНФ=(1:1) і полістирольного модифікатора: 5 – АБС; 6,7 – ПСС. Вміст пластифікатора – 23%; вміст модифікатора– 2,1 %.

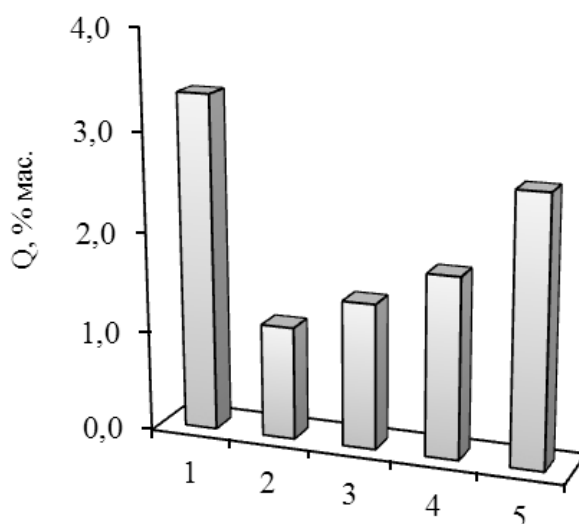


Рис. 4.9. Вплив вмісту ПСС на граничні значення вивільнення ДБФ з ПВХ пластикату. Вміст ДБФ, %: 1 - 3 – 23; 4 – 44; 5 –51.
Вміст ПСС, %: 1 – 0; 2 – 2,1; 3 – 3,1; 4 – 6,6; 5 – 7,4.

Вплив полімерного модифікатора, який розчинений в пластифікаторі, найбільше проявляється за більшого вмісту пластифікатора в ПВХ композиції [195]. Зниження ступеня вивільнення пластифікатора з модифікованих матеріалів є, очевидно, наслідком підвищення його сумісності з ПВХ під дією полістирольного модифікатора завдяки формуванню впорядкованішої структури макромолекул та зниження вільного об'єму, на що була звернута увага в п. 3.1.1.

4.3. Фізико-механічні властивості модифікованих ПВХ пластикатів [196]

Морфологічні зміни в модифікованих ПВХ матеріалах значною мірою впливають на їхні фізико-механічні та теплофізичні властивості [197].

У табл. 4.1 наведені пружно-пластичні властивості модифікованих матеріалів залежно від природи полістирольного модифікатора та пластифікатора.

Таблиця 4.1

Вплив природи полістирольного модифікатора та пластифікатора на пружно-пластичні властивості ПВХ матеріалів

№ з/п	Вміст компонента, мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ					S, %	P, %	H, МПа
	Модифікатор			Пластифікатор				
	ПСС	УПМ	АБС	ДОФ	ДБФ			
1	–	–	–	30	–	40,8	59,2	62,2
2	2,8	–	–	30	–	59,0	41,0	101,2
5	–	2,8	–	30	–	54,8	45,2	14,9
6	–	–	–	–	30	42,5	57,5	7,1
7	2,8	–	–	–	30	48,3	51,7	60,1
8	–	2,8	–	–	30	35,9	64,1	13,1
9	–	–	2,8	–	30	52,5	47,5	22,2
10	4,2	–	–	–	30	84,6	15,4	19,6
11	13,4	–	–	–	90	80,1	19,9	6,3
12	17,6	–	–	–	120	83,4	41,0	4,6

Слід відзначити, що пружність ПВХ матеріалів з підвищенням вмісту модифікатора збільшується і при цьому зростає число твердості, що особливо проявляється за більшого вмісту пластифікатора. Так, для композицій на основі ДБФ збільшення вмісту ПСС у 1,5 рази призводить до збільшення значення числа твердості з 13,1 МПа до 19,6 МПа, а числа пружності з 48,3 % до 84,6 %. Аналогічний вплив спостерігається під час використання як модифікатора ПВХ матеріалів АБС пластику [198].

Збільшення вмісту модифікатора дає можливість підтримувати на високому рівні пружні характеристики ПВХ пластикатів навіть за суттєвого (у 4 рази) збільшення вмісту пластифікатора; при цьому число пружності становить $\approx 80 - 84\%$ [199, 200].

Такі особливості пружно-пластичних властивостей модифікованих ПВХ пластикатів, очевидно, пов'язані зі зменшенням рухливості молекул пластифікатора під впливом полімерного модифікатора та утворенням щільної флуктуційної сітки за участі полістирольних макромолекул [201].

Встановлено вплив природи пластифікатора та модифікатора на значення поверхневої твердості пластифікованих ПВХ матеріалів (рис. 4.10).

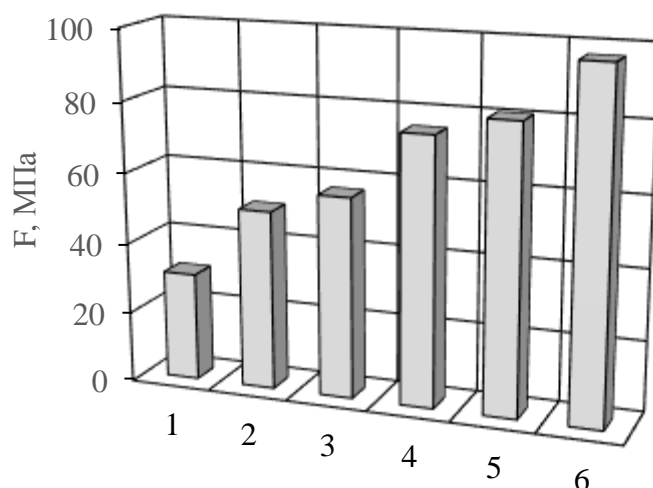


Рис. 4.10. Залежність поверхневої твердості модифікованих ПВХ матеріалів (ПВХ:пластифікатор:ПМ = 100:30:2,8) від природи пластифікатора та полістирольного модифікатора. Пластифікатор: 1-3 – ДБФ; 4,5 – ДОФ.

Модифікатор: 2,5 – ПСС; 3 – АБС; 6 – УПМ.

Композиції, пластифіковані ДОФ, відзначаються більшою поверхневою твердістю, ніж пластифіковані ДБФ, що очевидно, пов'язано з формуванням щільнішої флуктуційної сітки. Введення ПСС призводить до підвищення значення поверхневої твердості незалежно від природи пластифікатора. ПВХ матеріали, модифіковані АБС-пластиком, мають більшу поверхневу твердість.

На рис. 4.11 наведено вплив вмісту полістирольного модифікатора та пластифікатора на поверхневу твердість ПВХ матеріалів.

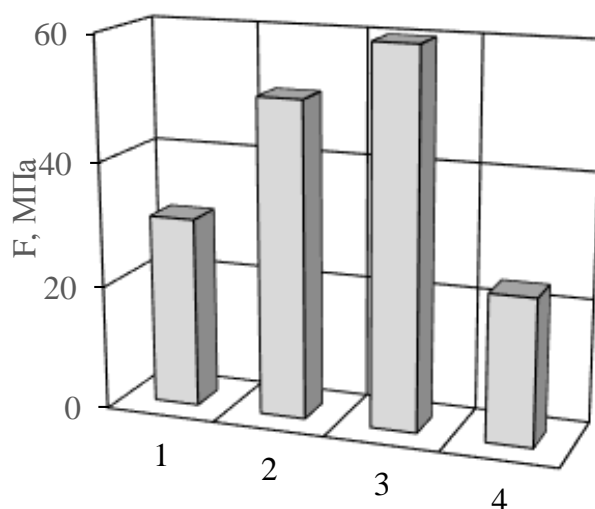


Рис. 4.11. Залежність поверхневої твердості модифікованих ПВХ матеріалів від вмісту модифікатора. Вміст компонентів, мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ:

ДОФ: 1-3 – 30; 4 – 90. ПСС: 1 – 0; 2 – 2,8; 3 – 4,2; 4 – 13,4.

Для композицій на основі ДБФ збільшення вмісту ПСС у 1,5 рази призводить до збільшення значення поверхневої твердості на 20 %. Аналогічний вплив спостерігається за використання як модифікатора ПВХ матеріалів АБС пластику. У присутності полістирольного модифікатора відбувається збільшення міцності внаслідок зменшення вільного об'єму системи. Це призводить до обмеженої молекулярної рухливості, збільшення щільності молекулярної упаковки і, як наслідок, збільшення міцності матеріалу, що може свідчити про існування додаткових фізичних зав'язків між компонентами.

Отже, виявлено, що направлене введення полістирольного модифікатора дозволяє отримувати ПВХ матеріали з регульованими пружно-пластичними властивостями. Так, зі збільшенням вмісту модифікатора зростає значення числа пружності ПВХ матеріалів у 1,5-2 рази. Під час суттєвого збільшення вмісту пластифікатора з пропорційним збільшенням вмісту модифікатора вдається підтримувати на високому рівні значення числа пружності, що пов'язано зі зменшенням рухливості молекул пластифікатора під впливом модифікатора, а також ущільненням флуктуаційної сітки. Модифіковані ПВХ матеріали відзначаються підвищеною поверхневою твердістю, причому з підвищенням вмісту ПСС значення поверхневої твердості зростає.

4.4. Теплофізичні властивості модифікованих ПВХ пластикатів [202]

Важливою характеристикою полімерних матеріалів є зміна їх властивостей від температури. Точна інформація про температурні переходи ПВХ матеріалів, зокрема про температуру склування і температуру топлення, дозволяє встановити необхідний температурний інтервал, за якого матеріал має достатню механічну міцність і може застосовуватися з практичною метою.

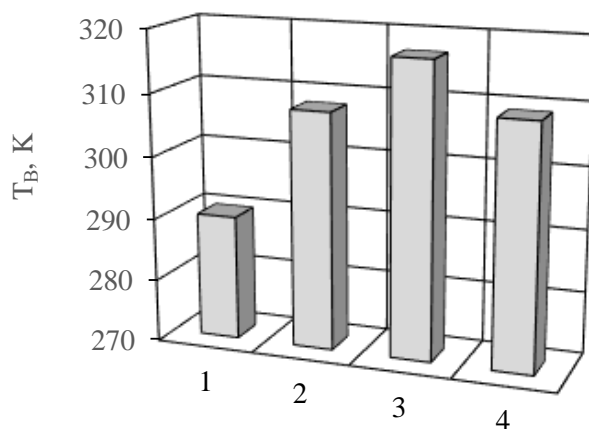
Як відомо склування є релаксаційним процесом, тому важливу роль під час формування структури матеріалу відіграють релаксаційні явища, які залежать від швидкості деформації пластифікованого полімеру і значною мірою проявляються в діапазоні температур між температурою склування і температурою, під час якої припиняється дрібномасштабний рух бічних замісників у ланцюгу полімера.

На температуру склування великий вплив має конфігурація та конформація молекул пластифікатора. Зі збільшенням молекулярної маси пластифікатора, коли гнучкість макромолекул постійна, пластифікуюча дія знижується.

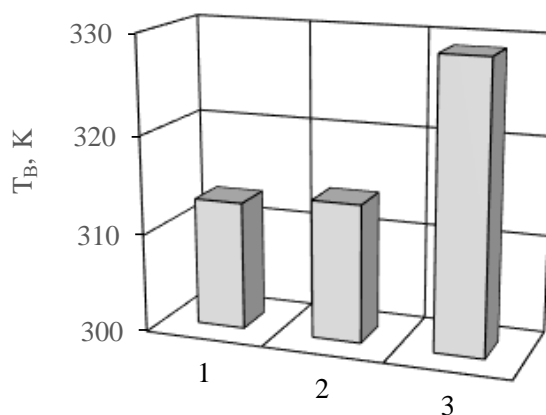
Під час склування пластифікованої полімерної композиції виникають області, в яких полімер та пластифікатор розташовані впорядковано. Це пов'язано з тим, що під час зниження температури склування в полімері зазвичай фіксується нерівноважна структура, тоді як під час склування пластифікованого полімеру, де рухливість макромолекул зазвичай висока, фіксується більш рівноважна структура, що проявляється в більш впорядкованому розташуванні ланцюгів полімеру. У склоподібному стані збільшення концентрації пластифікатора призводить до збільшення впорядкованості і, як наслідок, підвищення ефективності міжмолекулярної взаємодії.

Таким чином, попередньо розчинений у пластифікаторі полістирольний модифікатор у пластифікованій системі, очевидно, буде призводити до більш щільного пакування макромолекул та їх впорядкованості, що виражається у підвищенні міцності, а також збереженні пружності за підвищеного вмісту пластифікатора.

Знайти граничну температуру, до якої зберігається необхідна міцність полімерного матеріалу, можна за допомогою теплостійкості за Віка. Вплив природи пластифікатора та полістирольного модифікатора на теплостійкість за Віка ПВХ пластикатів простежується з результатів, наведених на рис. 4.12.



а)



б)

Рис. 4.12. Значення теплостійкості за Віка модифікованих ПВХ пластикатів залежно від природи пластифікатора та полістирольного модифікатора.

Пластифікатор: а – ДБФ; б – ДОФ.

Модифікатор (2,8 мас.ч.): 1 – відсутній; 2 – ПСС; 3 – УПМ; 4 – АБС.

Зростання значення теплостійкості за Віка під час використання пластифікаторів спостерігається в ряду: ДБФ - ДОФ - ДІНФ. Використання суміші пластифікаторів ДБФ і ДІНФ призводить до усереднення значень теплостійкості за Віка. Полістирольний модифікатор підвищує значення теплостійкості за Віка ПВХ пластикатів на основі ДБФ на 15 – 20 К [203].

Зміна температури склування та температури текучості пластифікованих систем має великий вплив на їхні властивості, що дозволяє розширити температурну область високоеластичного стану полімерів. Крім того, зниження температури склування, а особливо температури текучості полегшує переробку полімерних матеріалів.

Для вивчення молекулярної рухливості та релаксаційних процесів в полімерах найчастіше використовують термомеханічний метод. Термомеханічні властивості полімерів тісно пов'язані з гнучкістю макромолекул і характером їх надмолекулярних структур. Їх зручно описувати з допомогою термомеханічної кривої, яка характеризує деформацію, що розвивається за певний час за різних температур в умовах заданого статичного напруження.

Встановлено вплив природи полістирольного модифікатора на термомеханічні властивості ПВХ пластикатів (рис. 4.13).

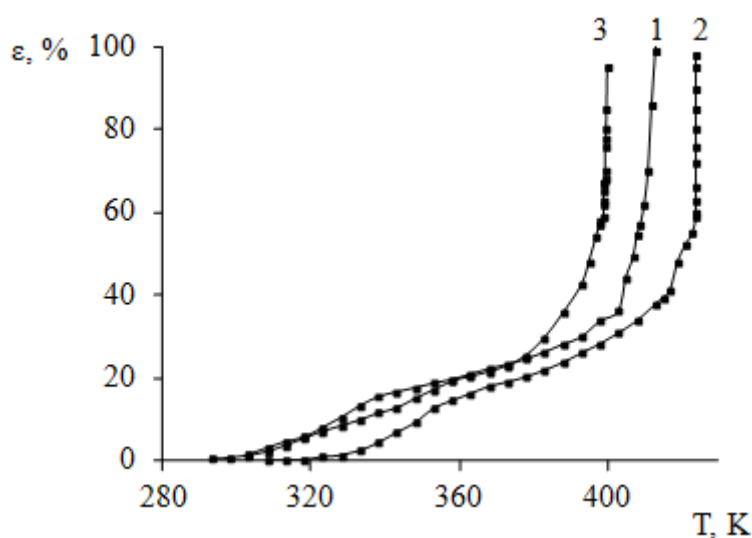


Рис. 4.13. Вплив природи полістирольного модифікатора на термомеханічні властивості модифікованих ПВХ пластикатів. Модифікатор (2,8 мас. ч.):
1 – відсутній; 2 – ПСС; 3 – УПМ.

Згідно загальноприйнятих понять температура склування відповідає температурі, за якої починає проявлятися рухливість сегментів полімерних ланцюгів. Адгезійна та адсорбційна взаємодії під впливом модифікаторів можуть відобразитися на цій характеристиці полімерного матеріалу, оскільки призводять до ефективного зростання кількості вузлів у просторовій сітці полімера.

Оскільки температура склування не є термодинамічною точкою, а її положення залежить від швидкостей проходження релаксаційних процесів у полімері під час зміни температури і пов'язане з початком появи рухливості ланцюга, то отримані дані вказують на зміну релаксаційної поведінки композиції внаслідок утворення фізичних зв'язків між макромолекулярною структурою ПВХ та полістирольного модифікатора. Підвищення температури склування свідчить про помітне обмеження рухливості ланцюгів, еквівалентному зниженні їх гнучкості в результаті утворення додаткових зв'язків або зміни конформації макромолекул. Причому обмеження рухливості тим більше, чим більше число молекул полімера приймає участь у взаємодіях.

Виявлено, що модифіковані ПВХ пластикати, залежно від природи полістирольного модифікатора, відзначаються різними теплофізичними властивостями. ПВХ пластикат за температури 403К відзначається різким зростанням деформації, що свідчить про підвищення текучості та перехід у в'язкотекучий стан. Матеріал, модифікований ПСС, під час підвищення температури до 403К залишається у високоеластичному стані, про що свідчать нижчі, порівняно з немодифікованим матеріалом, значення деформації. Інша картина спостерігається під час модифікування ПВХ УПМ. Такі матеріали відзначаються зростанням деформації за температури 383К, що може бути пов'язано з присутністю еластичних бутадієнових груп.

Зростання теплофізичних характеристик дозволяє використовувати отримані матеріали за підвищених температур зі збереженням фізико-механічних властивостей. Встановлено, що природа пластифікатора і модифікатора впливає на теплофізичні властивості ПВХ пластикатів такі як теплостійкість за Віка та термомеханічні властивості. Зростання значення теплостійкості за Віка спостерігається під час використання пластифікаторів в ряду: ДБФ - ДОФ - ДНФ. Використання суміші пластифікаторів ДБФ і ДНФ призводить до усереднення значень теплостійкості за Віка. Полістирольний модифікатор підвищує значення теплостійкості за Віка ПВХ пластикатів на основі ДБФ на 15 – 20 К.

4.5. Міцнісні властивості модифікованих ПВХ пластикатів

Міцність полімерних матеріалів характеризує здатність протидіяти руйнуванню під дією зовнішніх сил та внутрішніх напружень. Міцність полімерів залежить не лише від розміру молекул, від їх конфігурації та розташування, а також від наявності міжмолекулярних взаємодій, а в модифікованих матеріалах – і від природи і сумісності компонентів.

Присутність макромолекул полістирольного модифікатора призводить до підвищення механічної міцності полівінілхлоридних пластикатів (рис. 4.14).

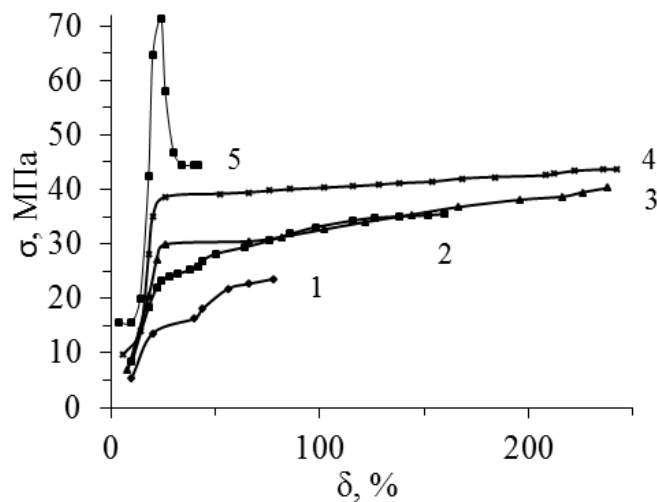


Рис. 4.14. Діаграма розтягу модифікованих ПВХ матеріалів (ПВХ:ДБФ = 100:30).

Модифікатор: 1 – відсутній; 2, 3 – ПСС; 4 – АБС; 5 – УПМ.

Вміст модифікатора, мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ: 2, 4, 5 – 2,8; 3 – 4,2.

Внаслідок модифікування ПВХ полістирольними пластиками зростають значення міцності під час розривання (σ_p) модифікованих матеріалів. Збільшення вмісту ПСС у 1,5 рази призводить до зростання значення міцності під час розривання на 8 МПа та відносного видовження на 80 %. Під час введення АБС відбувається зростання міцності під час розривання у 2 рази та відносного видовження під час розтягування у 3 рази, що є наслідком ущільнення молекулярної структури та перерозподілу міжмолекулярних зв'язків. Слід також відзначити, що УПМ призводить до появи границі текучості і значного

зменшення відносного видовження під час розривання, що обумовлено присутністю каучукових ланок УПМ. При цьому на початковій стадії напруження зростає пропорційно видовженню. Після досягнення умовної межі текучості незалежно від природи модифікатора спостерігається різке припинення зростання напруження.

У табл. 4.2 наведені значення міцності під час розривання (σ_p) та відносного видовження під час розтягування ($\epsilon_{вр}$) модифікованих ПВХ матеріалів.

Таблиця 4.2

Вплив природи та вмісту полістирольного модифікатора на міцнісні характеристики ПВХ пластикатів
(ПВХ:ДБФ:полістирольний модифікатор = 100:30:2,8(4,2))

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

Внаслідок модифікування ПВХ полістирольними пластиками лінійної будови зростають значення міцності під час розривання та відносного видовження під час розтягування.

Підвищення міцності модифікованого ПВХ матеріалу, очевидно, є наслідком впорядкування макромолекул та утворення щільнішої флуктуаційної сітки за участі полістирольного модифікатора. Причиною ефекту взаємопідсилення може бути знижена енергія когезії міжфазного шару, що обумовлює високі швидкості проходження в ньому релаксаційних процесів. Під час зустрічі мікротріщини з міжфазним шаром можливе погашення сконцентрованих в її вершині перенапружень, що очевидно дозволить їй рухатися міжфазними шарами.

Отже, на підставі проведених досліджень встановлено, що на морфологію та властивості модифікованих полістирольними додатками ПВХ пластикатів значною мірою впливають природа і вміст полімерного модифікатора та пластифікатора, а також технологічні параметри процесу перероблення, зокрема стадії желювання. 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 каучукові. При цьому, макромолекули полістирольного модифікатора утворюють спільну флуктуаційну сітку з ПВХ.

Введення полімерного модифікатора в ПВХ пластикат призводить до зменшення ступеня мігрування пластифікатора, що особливо проявляється для матеріалів з більшим вмістом (80-84%) пластифікатора. Найменші значення ступеня мігрування пластифікатора спостерігаються у випадку ДІНФ, а найвищі – для ДБФ, що очевидно пов'язано, як з молекулярною масою пластифікатора, так і його спорідненістю з ПВХ та полістирольним модифікатором.

Встановлено вплив природи та вмісту полістирольного модифікатора на фізико-механічні (поверхнева твердість, пружно-пластичні властивості), теплофізичні (термомеханічні властивості, теплостійкість за Віка) та фізико-хімічні (ступінь вивільнення пластифікатора) властивості ПВХ матеріалів. Зі збільшенням вмісту полістирольного модифікатора (ПСС) зростає поверхнева твердість на 40-60 %, теплостійкість за Віка на 15-20 К, значення числа пружності композитів у 1,2-1,5 рази та міцності під час розривання на 8 МПа та відносного видовження на 80 %.

Таким чином, фізичне модифікування ПВХ матеріалів полістирольними пластиками різної природи дозволить отримувати вироби з регульованими пружно-пластичними властивостями та підвищеними експлуатаційними характеристиками, що призведе до розширення сфер використання ПВХ пластикатів під час виготовлення виробів різноманітного призначення.

РОЗДІЛ 5

ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕР- НЕОРГАНІЧНИХ НАПОВНЮВАЧІВ

Підвищення технологічних і експлуатаційних властивостей полімерних композиційних матеріалів, зокрема полівінілхлоридних, досягається лише в тому випадку, коли зберігаються взаємодії компонентів під час експлуатації матеріалу. А це можливе лише під час їх взаємодії на межі розподілу фаз, що сприяє підвищенню сумісності наповнювача і полімерної матриці. Для підвищення сумісності між компонентами полімерних композиційних матеріалів широко використовуються методи, пов'язані з попереднім модифікуванням наповнювачів неорганічної природи функційноактивними високомолекулярними сполуками (ВМС) адсорбцією на поверхні дрібнодисперсних неорганічних частинок або ж внаслідок сумісного осадження дрібнодисперсних наповнювачів та функційно-активних ВМС. Сумісне осадження, порівняно з іншими способами модифікування, дозволяє одержати полімер-силікатні наповнювачі, в яких високомолекулярний модифікатор рівномірно розподілений в силікатному каркасі.

Майже всі методи одержання полімерних композитів супроводжуються взаємодіями наповнювача з полімерною матрицею, особливо на міжфазній границі. При цьому утворення хімічного зв'язку між атомами наповнювача та окремими функціональними групами полімеру призводить до високої адгезійної міцності, тоді як фізичні взаємодії з допомогою ван-дер-ваальсових або електростатичних сил супроводжуються слабкою адгезією.

Поряд з цим зміною якісного і кількісного вмісту інгредієнтів композиційних матеріалів та обґрунтованим вибором технологічних параметрів процесів перероблення експлуатаційні характеристики виробів на їхній основі піддаються зміні в необхідному для споживача напрямку.

5.1. Властивості та морфологія композитів на основі модифікованих ПВХ матеріалів і дрібнодисперсних ПСН

Для розроблення композиційних полімерних матеріалів, зокрема полівінілхлоридних, велику увагу слід приділити встановленню впливу наповнювача на технологічні, насамперед, реологічні властивості матеріалів, а також на експлуатаційні властивості: фізико-механічні, пружно-пластичні, теплофізичні у взаємозв'язку з морфологією матеріалів.

5.1.1. Реологічні властивості ПВХ пластикатів з полімер-силікатним наповнювачем

Реологічні характеристики полімерних композиційних матеріалів значною мірою визначають їх здатність до перероблення. Дослідження реологічних властивостей дають можливість передбачати і морфологічні особливості композиційних матеріалів як у розтопі, так і в твердому стані, що впливатиме і на експлуатаційні властивості виробів на їхній основі.

Процеси перероблення полімерів пов'язані з переносом кінетичної енергії, тепло- та масопереносом. Для контролювання процесів, що відбуваються під час перероблення полімерів, а також вибору оптимальних параметрів перероблення необхідно мати достатньо інформації про поведінку макромолекул під час деформації в умовах в'язкої течії.

Для наповнення модифікованих ПВХ пластикатів були використані полімер-силікатні наповнювачі (ПСН), які були дрібнодисперсними металовмісними силікатними утвореннями, одержаними осадженням водорозчинних силікатів під дією хлоридів металів у присутності полівінілового спирту або без нього.

Виявлено, що дрібнодисперсні Ва-, Zn-вмісні ПСН впливають на характер кривих течії матеріалів на основі модифікованих ПВХ пластикатів, які наведені на рис. 5.1.

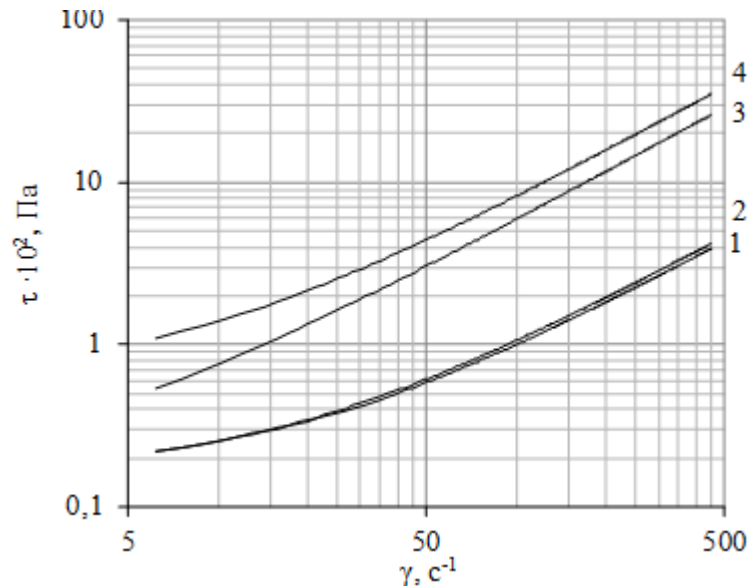


Рис. 5.1. Криві течії наповнених модифікованих ПВХ пластикатів (ПВХ: полістирольний модифікатор: ДОФ:ПСН = 15:4:80:1).
1,2 – без желювання; 3,4 – після желювання ($T = 363 \text{ K}$, $\tau = 1 \text{ год}$).
Модифікатор: 1,3 – ПСС; 2,4 – УПМ.

Як бачимо (рис. 5.1), характер кривих течії модифікованих ПВХ матеріалів, наповнених ПСН, що не були піддані желюванню не залежить від природи полістирольного модифікатора. Після стадії желювання спостерігається зростання в'язкості наповнених модифікованих ПВХ пластикатів. Слід відзначити, що матеріали, модифіковані УПМ відзначаються вищими значеннями напруження зсуву.

Наповнені системи характеризуються двома областями напружень з постійними значеннями в'язкості: найбільшою граничною в'язкістю, за якої течія відбувається в практично незруйнованій структурі, і найменшою в'язкістю максимально зруйнованої структури. Введення наповнювачів в полімерні системи, як правило, підвищує ефективну в'язкість, яка визначається відношенням напруження, що діє, до швидкості зсуву і пластичну в'язкість. Великі зміни в'язкості, що спостерігаються під час зміни напруження зсуву в наповнених системах, вказують на те, що утворені структури мають тиксотропний характер, причому ступінь тиксотропності збільшується з підвищенням вмісту наповнювача [204].

Особливості течії полімерних матеріалів характеризуються індексом течії n , який визначений з графічної залежності $lgt - lgy$ для двох діапазонів швидкостей зсуву: $5-50\text{c}^{-1}$ і $50-450\text{c}^{-1}$ (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Індекс течії модифікованих ПВХ пластикатів

№ з/п	Склад композиції, мас.ч.					n	
	ПВХ	ДОФ	ПСС	УПМ	ПСН	Без желювання	Після желювання
1	20	80	-	-	-	0,77* / 0,61**	0,88 / 0,84
2	15	80	4	-	1	0,44 / 0,88	0,83 / 1,00
3	15	80	-	4	1	0,49 / 0,87	0,85 / 0,91

* - швидкість зсуву $5-50\text{c}^{-1}$; ** - швидкість зсуву $50-450\text{c}^{-1}$.

Матеріали, в складі яких додатково присутній ПСН, відзначаються суттєвим зниженням значення n . У діапазоні швидкостей зсуву $50-450\text{c}^{-1}$ модифіковані ПВХ композиції, що не піддавались желюванню, мають вищі значення індексу течії незалежно від природи полістирольного модифікатора.

Після стадії желювання модифіковані ПВХ композиції відзначаються зростаннями значення індексу течії незалежно від природи полістирольного модифікатора. В інтервалі швидкостей зсуву $50-450\text{c}^{-1}$ течія ПВХ пластикатів, які містять ПСН, відзначається індексом течії ≈ 1 , що свідчить про ньютонівський характер течії. У даному випадку на зміну характеру 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.

Особливістю реологічних властивостей наповнених полімерів є існування межі текучості, яка починає проявлятися з деякої критичної концентрації наповнювача [205]. Напруження, яке відповідає межі текучості, зростає з підвищенням вмісту наповнювача в системі і не залежить від в'язкості вихідного полімеру. Під час напруження нижче межі текучості течія наповнених систем

також можлива, але в'язкість при цьому дуже велика і не пов'язана з молекулярною масою полімеру. За великих напружень зсуву структура, що утворюється частинками наповнювача, руйнується, і наповнювач починає поводитися як інертний. Тоді енергія активації течії наповненої системи стає такою ж, як ненаповненою. Тому можна вважати [206], що значення температурного коефіцієнта в'язкості або енергії активації в'язкої течії не повинне залежати від типу наповнювача, ступеня його дисперсності і концентрації. Це спостерігається і у тому випадку, коли в'язкість полімеру залежить від напруження і зсуву. Зрозуміло, якщо структура не порушена повністю, енергія активації в'язкої течії визначається існуванням сітки частинок наповнювача і їх взаємодіями з полімерними молекулами [207]. Вплив структурної сітки позначається тим більше до високої області швидкостей зсуву, чим нижча в'язкість дисперсійного середовища.

Значення границі текучості (τ_{gp}) визначали з графічної залежності $\tau^2 = f(\dot{\gamma}^2)$ і екстраполяції її до $\dot{\gamma}_0$. Отримані значення τ_{gp} для модифікованих ПВХ пластикатів наведені в табл. 5.2.

Таблиця 5.2

Параметри моделі Кесона модифікованих ПВХ композицій

№ з/п	Склад композиції, мас.ч.					τ_{gp} , Па	
	ПВХ	ДОФ	ПСС	УПМ	ПСН	Без желювання	Після желювання
1	20	80	-	-	-	9,3	73,2
2	15	80	4	-	1	16,6	18,6
3	15	80	-	4	1	17,1	62,8

Встановлено, що ПСН дещо збільшує значення границі текучості модифікованих композицій, які не піддавались желюванню.

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 жельованих композицій.

Встановлені особливості реологічних властивостей обумовлені зміною характеру міжмолекулярних взаємодій як під час желювання, так і за більших швидкостей зсуву, зокрема, і під впливом дрібнодисперсного наповнювача.

5.1.2. Вплив полімер-силікатного наповнювача на морфологію модифікованих ПВХ матеріалів

Полімерні композиційні матеріали, які поряд з основним полімером містять високомолекулярний модифікатор і наповнювач, відзначаються необмеженими можливостями впливу природи і вмісту як полімерного модифікатора, так і наповнювача на морфологію матеріалу, і тим самим, на комплекс технологічних і експлуатаційних властивостей.

Характер впливу наповнювачів і полімерних модифікаторів на морфологію ПВХ може бути пов'язаний з формуванням в модифікованому матеріалі рівноважнішої структури з меншим вмістом залишкових напружень, що здатна витримувати великі деформаційні навантаження.

Морфологія полімерних композиційних матеріалів формується мікрореологічними процесами під час перероблення і значною мірою залежить від природи вихідних компонентів, технологічних умов суміщення інгредієнтів, міжфазних і міжмолекулярних взаємодій тощо.

За допомогою сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) були отримані зображення структури сколу модифікованого, а також наповненого ПСН ПВХ матеріалу (рис. 5.2).

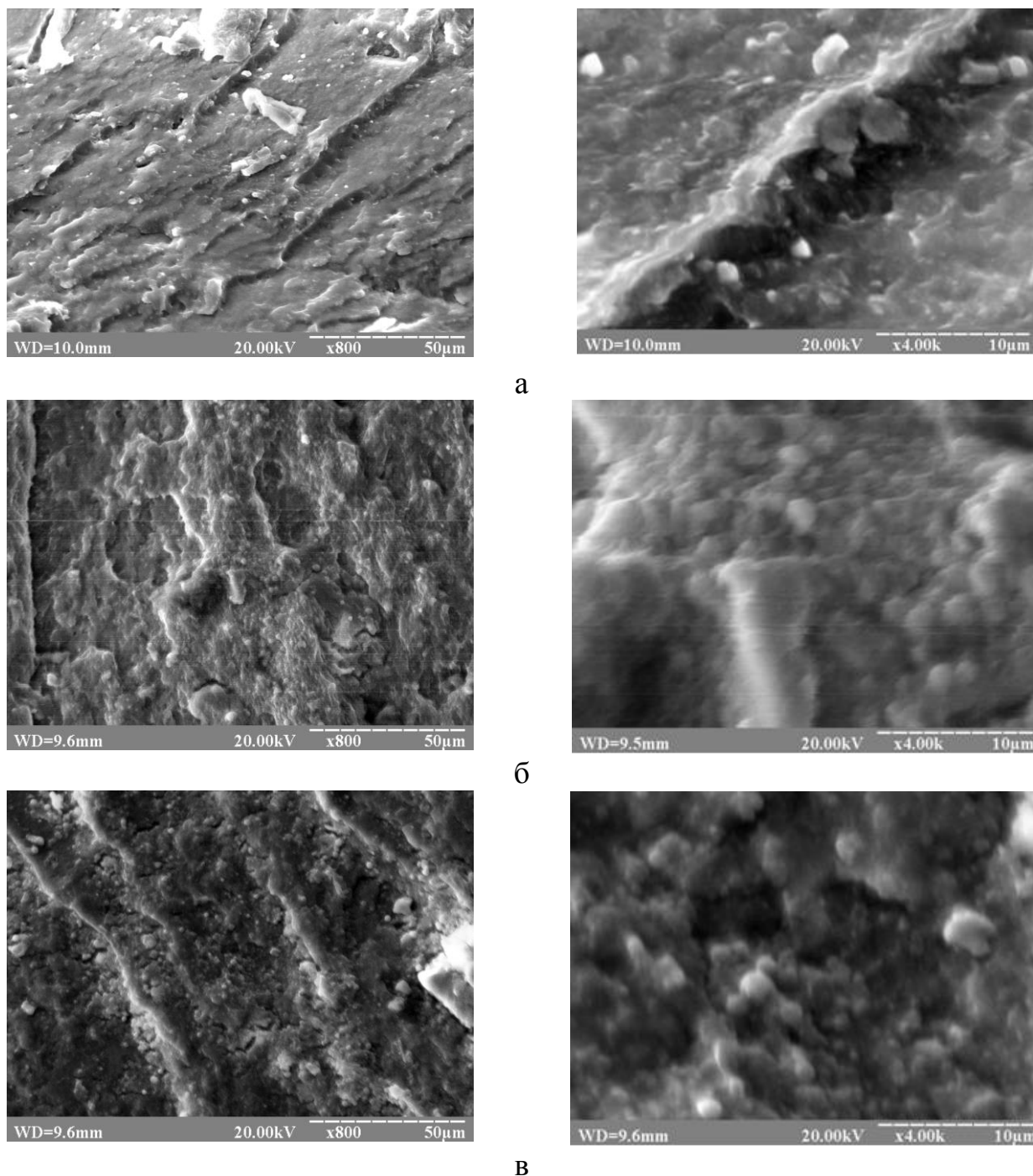


Рис. 5.2. СЕМ фотографії сколу модифікованого ПВХ матеріалу (ПВХ:ДОФ=100:30) желювання якого проводилось за 363 К. Модифікатор (2,8 мас.ч.): а – без модифікатора; б – ПСС; в – УПМ. Наповнювач (1 мас.ч.): б, в – Ва-, Zn-вмісний ПСН.

За наявності ПСН основними елементами досліджуваної поверхні є “тонкі тріщини”, які формують шорстку поверхню. Очевидно, розростання тріщин призводить до руйнування матеріалу, але при цьому фронт розриву зустрічає на своєму шляху значну кількість “дефектних” ділянок, які утворюються завдяки

наявності дрібнодисперсних частинок ПСН і міжфазних областей полімерна матриця — наповнювач і проходить через них.

Вплив наповнювача на морфологію, а також на міцність даних систем можна описати в рамках уявлень про статистичний розподіл дефектів в твердому тілі [80]. Вплив наповнювача може бути пов'язаний з різними умовами перенапружень на краях тріщин, релаксацією напружень і перерозподілом їх на більшу кількість мікротріщин. Це збільшує середню напруженість, що призводить до руйнування твердого тіла. Мікротріщина, розвиваючись в наповненому полімері, може стикнутися з частинкою наповнювача і, отже, її подальше зростання вимагатиме збільшення напружень. Чим більше в полімері наповнювача, тим більше створюється перешкод для розвитку тріщин, унаслідок чого процеси руйнування гальмуються [104]. Ймовірно, в тонких шарах полімерів на поверхні частинок дисперсного наповнювача змінюється також характер розташування і пакування макромолекул, що призводить як самостійний чинник до інших умов зростання тріщин і перерозподілу напружень поблизу дисперсної частинки. Важливу роль відіграє і здатність частинок наповнювача до структуроутворення в полімерній матриці, яка залежить від природи поверхні частинок наповнювача і регулюється їх поверхневим модифікуванням. У цьому випадку, як і у високоеластичному стані, в системі з'являються дві сітки: коагуляційна сітка частинок наповнювача і пов'язана з нею структурна сітка полімеру, що контактує з поверхнею частинок.

Також слід звернути увагу на морфологічні особливості модифікованих матеріалів залежно від природи полімерного модифікатора. 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.

Для встановлення впливу технологічних параметрів перероблення, зокрема температури желювання, на морфологію ПВХ матеріалу як модифікованого, так і

не модифікованого були отримані СЕМ фотографії композиційного ПВХ матеріалу, желювання якого проводилось за 403 К (рис. 5.3).

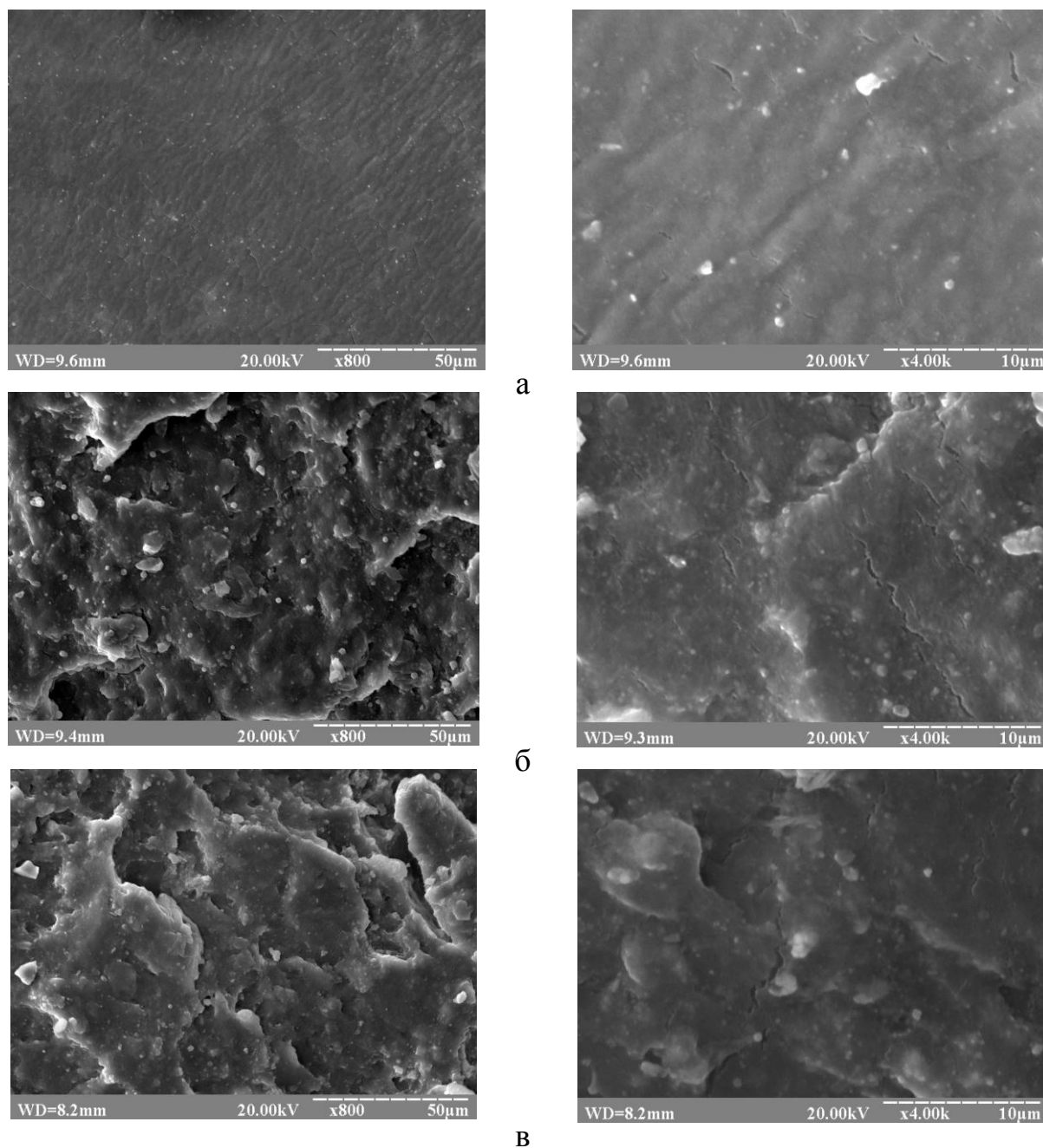


Рис. 5.3. СЕМ фотографії сколу модифікованого ПВХ матеріалу (ПВХ:ДОФ=100:30), желювання якого проводилось за 403 К. Модифікатор (2,8 мас.ч.): а – без модифікатора; б – ПСС; в – УПМ. Наповнювач (1 мас.ч.): б, в – Ва-, Zn-вмісний ПСН.

Виявлено, що за вищої температури желювання досягається більша гомогенність матеріалу, відсутні чіткі межі поділу агломератів незалежно від природи полістирольного модифікатора.

Дрібнодисперсний ПСН, який до суміщення знаходиться на поверхні частинок ПВХ, в подальшому під час перероблення за певних напружень зсуву рівномірно розподіляється в полімерній матриці.

Введення ПСН не суттєво впливає на вигляд рентгенограм ПВХ пластикату, що підтверджують результати досліджень, які наведені на рис. 5.4.

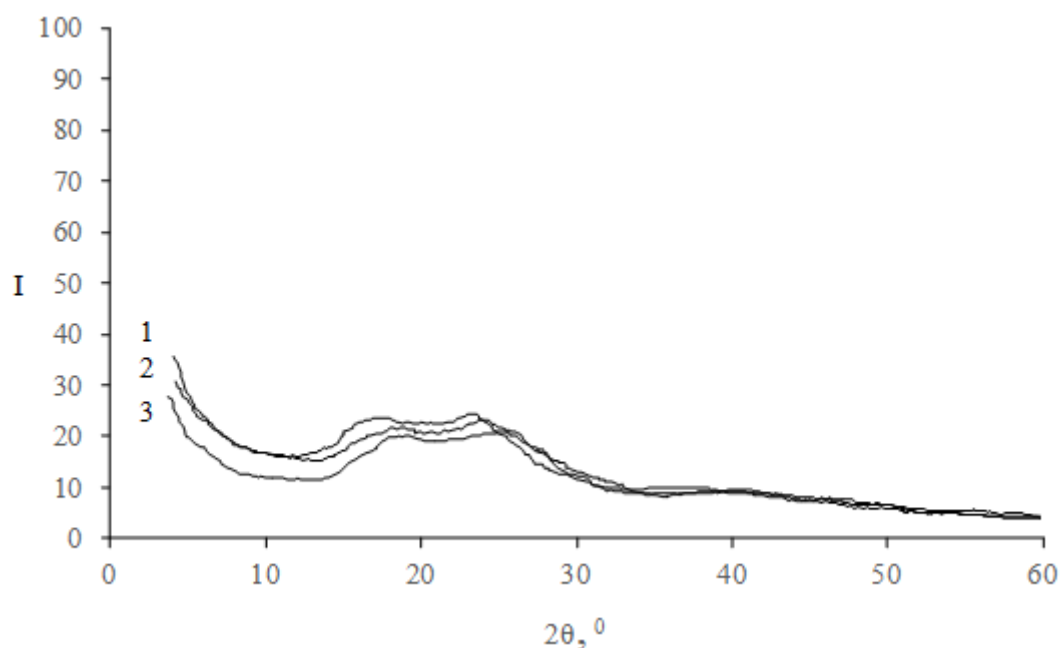


Рис. 5.4. Рентгенограма ПВХ пластикату (ПВХ:ДОФ:ПСС = 100:30:2,8, мас.ч.).

1 – Ва-, Zn-вмісний ПСН, модифікований ПВС (1%);

2 – Ва-, Zn-вмісний ПСН, модифікований ПВС (10%); 3 – без ПСН.

На рентгенограмах спостерігаються незначні піки кристалічних областей, що, очевидно, обумовлено великими дипольними моментами завдяки наявності атомів хлору. При цьому, модифікований полівініловим спиртом ПСН, який відзначається підвищеною технологічною сумісністю з ПВХ, призводить до незначного зсуву кутів дифракції.

Введення ПСН призводить до зміни характеру міжмолекулярних взаємодій, про що в деякій мірі свідчать результати ІЧ досліджень, зокрема, зміщення характеристичних смуг поглинання пластифікованих ПВХ матеріалів (рис. 5.5).

На ІЧ спектрах відзначаються смуги поглинання характерні для пластифікованих ПВХ матеріалів, які було розглянуто у розділі 4.1. Слід

відзначити наявність смуг, зумовлених внутрішніми основними коливаннями атомів в тетрадрах $[\text{SiO}_4]$, а також валентними асиметричними, симетричними та деформаційними коливаннями Si-O зв'язків в діапазоні $1100\text{-}900\text{ см}^{-1}$. Незалежно від природи ПСН спостерігаються смуги, що відповідають коливанням зв'язків O-Si-O в діапазоні $800\text{-}600\text{ см}^{-1}$.

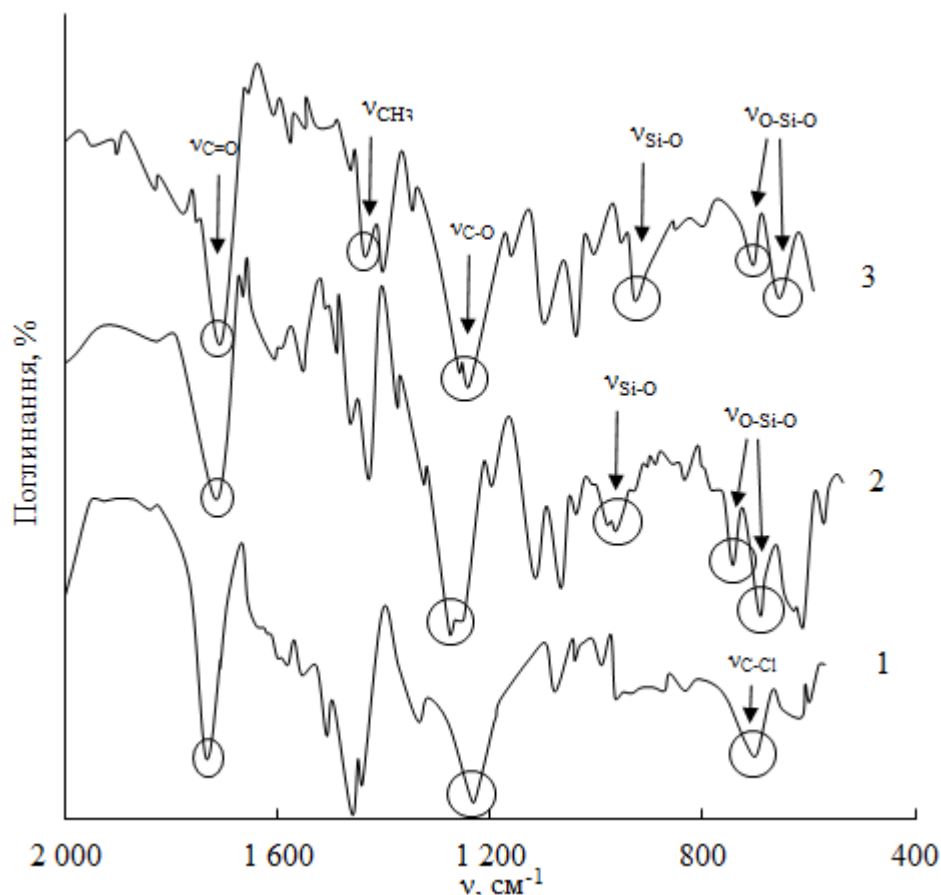


Рис. 5.5. ІЧ-спектри модифікованих ПВХ матеріалів (ПВХ:ДОФ:ПСС=100:30:2,8).

Наповнювач, мас.ч: 1 – відсутній; 2 – Ва-, Zn-вмісний ПСН, 1 мас.ч.;

3 – Ва-, Zn-вмісний ПСН, модифікований ПВС, 2 мас.ч.

У випадку додаткового модифікування ПСН ПВС у модифікованих ПВХ композитах спостерігаються характерні коливання груп ацетатних включень: CH_3 – 1458 см^{-1} та $\text{C}=\text{O}$ – 1682 см^{-1} . Наявність міжмолекулярних взаємодій у досліджуваних системах в деякій мірі підтверджується зміщенням характерних смуг поглинання груп компонентів: зв'язків C-Cl макромолекул ПВХ, бензольного кільця пластифікатора та модифікатора ПСН.

5.1.3. Вплив природи дрібнодисперсного ПСН на експлуатаційні властивості модифікованих ПВХ композитів [208]

Експлуатаційні властивості композиційних матеріалів на основі термопластичних полімерів, зокрема полівінілхлориду, суттєво відрізняються від ненаповнених термопластів. Для полімерних композиційних матеріалів ці властивості в широких межах можна регулювати фізичним станом і природою вихідних компонентів, характером розподілення інгредієнтів в об'ємі матеріалу, термообробленням, технологічними параметрами перероблення тощо.

У зв'язку з цим значний інтерес становлять дослідження основних фізико-механічних і теплофізичних властивостей матеріалів на основі модифікованих ПВХ пластикатів та полімер-неорганічних наповнювачів.

На підставі досліджень виявлено вплив Cu -вмісного ПСН на фізико-механічні та теплофізичні властивості модифікованих ПВХ пластикатів (таблиця 5.3).

Таблиця 5.3

Вплив природи Cu - вмісного ПСН на фізико-механічні та теплофізичні властивості модифікованих ПВХ пластикатів
(ПВХ:ДОФ:ПСС = 100:30:2,8 мас.ч.)

№ з/п	Модифікатор ПСН, мас.ч.			S, %	F, МПа	T _B , К
	Без модифікатора	ПВП	ПВС			
1.	-	-	-	59,0	80,6	311
2.	1	-	-	45,2	85,8	335
3.	5	-	-	48,2	82,1	339
4.	10	-	-	55,0	96,0	334
5.	-	1	-	55,1	68,5	328
6.	-	5	-	47,0	72,2	341
7.	-	10	-	46,9	76,4	340
8.	-	-	1	43,5	61,2	340
9.	-	-	5	41,9	77,1	336
10.	-	-	10	36,7	80,2	344

Введення 5-10% Си-вмісного ПСН призводить до зростання поверхневої твердості. У випадку використання ПСН, що були додатково модифіковані ПВП, спостерігається незначне зниження числа твердості. У цей же час, ПСН знижує значення числа пружності, що очевидно пов'язано з утворенням щільнішої флуктуційної сітки під впливом наповнювача. Слід зауважити, що для всіх ПВХ матеріалів незалежно від вмісту та складу ПСН суттєво підвищується теплостійкість за Віка, яка зростає з збільшенням вмісту ПСН і досягає найвищих значень для наповнювачів, модифікованих ПВС за вмісту більше 1 % мас. (рис. 5.6).

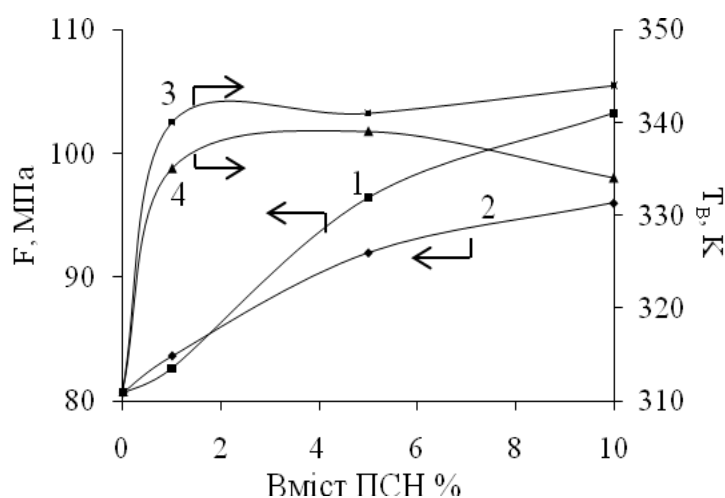


Рис. 5.6. Вплив вмісту Си-вмісного ПСН на поверхневу твердість та теплостійкість за Віка модифікованих ПВХ пластикатів (ПВХ:ДОФ:ПС = 100:30:2,8 мас. ч.).

1,3 – ПСН, модифікований ПВП (5%); 2,4 – ПСН.

При цьому модифікований полівінілпіролідом ПСН суттєвіше впливає на фізико-механічні та теплофізичні властивості ПВХ композитів [209]. Це може бути спричинено завершенням процесу структуроутворення, щільнішим пакуванням макромолекул та заповненням мікропорожнин під впливом ПВП.

Встановлено, що незалежно від вмісту ПСН в ПВХ композиті оптимальний вміст полімерного модифікатора – полівінілпіролідону у складі ПСН становить 2–5 % мас. (рис. 5.7).

Подальше збільшення вмісту ПВП у ПСН призводить до спадання значення поверхневої твердості ПВХ композитів, що, очевидно, є наслідком зміни

поверхневих характеристик наповнювача під дією модифікатора, зокрема, гідрофілізації поверхні та формування менш щільних міжфазних шарів.

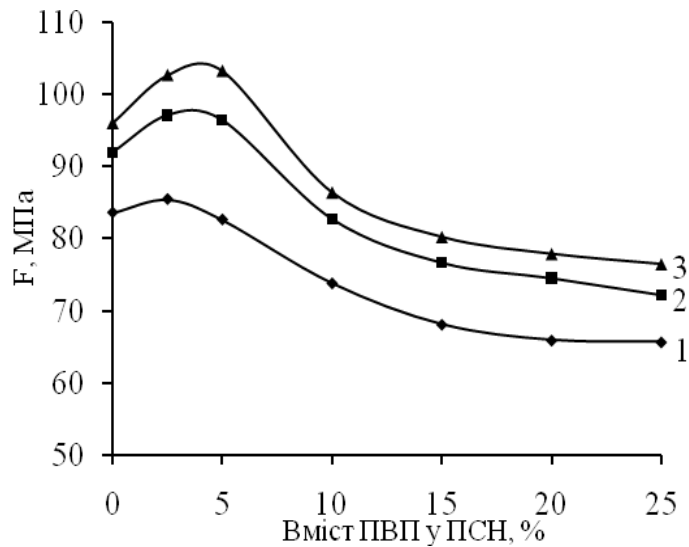


Рис. 5.7. Вплив вмісту ПВП у модифікованому Si-вмісному силікатному наповнювачі на значення поверхневої твердості ПВХ матеріалу (ПВХ:ДОФ:ПСС = 100:30:2,8 мас. ч.). Вміст ПСН, %: 1 – 1, 2 – 5, 3 – 10.

Поряд з встановленням впливу Si-вмісного силікатного наповнювача на фізико-механічні і теплофізичні властивості модифікованих ПВХ пластикатів у даній роботі виявлено вплив Ва-, Zn- вмісного ПСН на ці властивості.

Встановлено вплив, немодифікованого і модифікованого полівініловим спиртом Ва-, Zn- вмісного ПСН на фізико-механічні та теплофізичні властивості полівінілхлорид-полістирольних пластикатів (таблиця 5.4).

Таблиця 5.4

Вплив природи Ва-, Zn вмісного ПСН на фізико-механічні та теплофізичні властивості модифікованих полістиролом ПВХ пластикатів (ПВХ:ДОФ: ПСС = 100:30:2,8 мас.ч.)

№ з/п	Модифікатор ПСН, мас.ч.		S, %	F, МПа	T _B , К
	Без модифікатора	ПВС			
1.	-	-	59,0	80,4	312
2.	2	-	17,9	73,8	325
3.	-	2	80,4	108,1	322
4.	-	10	61,7	93,3	333

Встановлено, що немодифікований Ва-, Zn- вмісний ПСН призводить до суттєвого зниження значення числа пружності. Проте, введення 2% ПСН, що був додатково модифікований ПВС, дозволяє підвищити значення поверхневої твердості на ≈ 30 МПа та числа пружності на $\approx 20\%$. Слід зауважити, що за вмісту 10% мас. Ва-, Zn-вмісного ПСН, модифікованого ПВС, спостерігається деяке зниження значення пружності порівняно з матеріалами з вмістом модифікованого наповнювача 2 % мас.

Встановлено вплив вмісту Ва-, Zn- вмісних ПСН на теплостійкість за Віка ПВХ пластикатів (рис. 5.8).

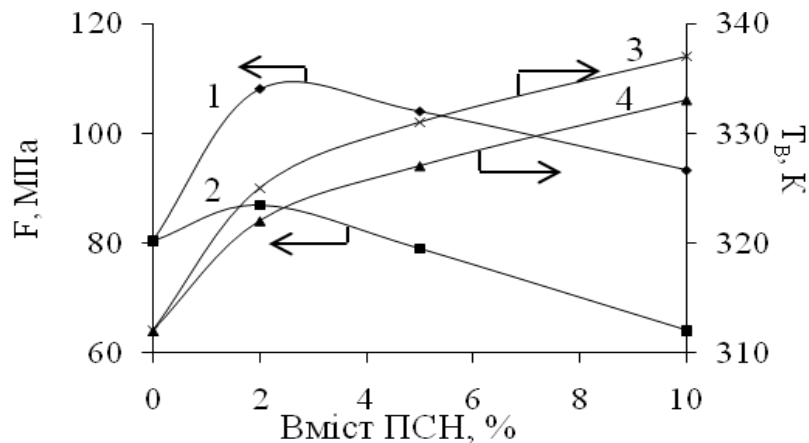


Рис. 5.8. Вплив вмісту Ва-, Zn-вмісного ПСН наповнювача на поверхню твердість та теплостійкість за Віка модифікованих ПВХ пластикатів (ПВХ:ДОФ:ПС = 100:30:2,8 мас. ч.).

1,3 – ПСН, модифікований ПВП (5%); 2,4 – ПСН.

Найвищі значення теплостійкості мають матеріали, в складі яких є ПСН модифікований ПВС, з вмістом 10% мас.

Значення поверхневої твердості 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 % мас 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.

Проведені термомеханічні дослідження дозволяють зробити висновок про зменшення значення деформації у низькотемпературному інтервалі для ПВХ-ПС пластикатів, наповнених ПСН, порівняно з ненаповненими [210] (рис. 5.9.).

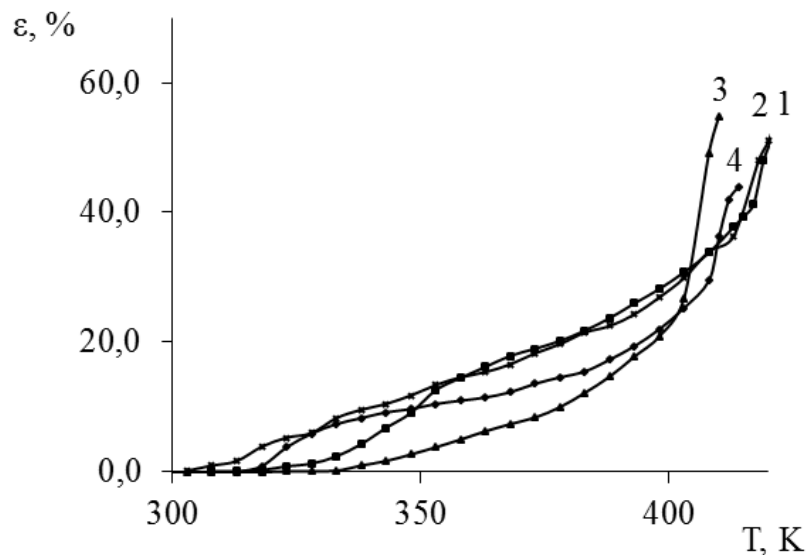


Рис. 5.9. Вплив ПСН на термомеханічні властивості модифікованого полістиролом ПВХ пластикату (ПВХ:ДОФ:ПСС =100:30:2,8).

Наповнювач, мас.ч. на 100 мас. ПВХ: 1 – без ПСН; 2 – Ва-, Zn-вмісний ПСН (1 мас.ч.); 3 – Ва-, Zn-вмісний ПСН (2 мас.ч.); 4 – Ва-, Zn-вмісний ПСН (10 мас.ч.).
Модифікатор ПСН: 3, 4 – ПВС (0,5% мас.).

При цьому, модифікований полівінілпіролідом ПСН суттєвіше впливає на термомеханічні властивості ПВХ композитів. За температури 403 К ПСН сприяє більш інтенсивній рухливості сегментів, стають можливими взаємні переміщення макромолекул під дією навантаження, що свідчить про перехід полімерної композиції з високоеластичного стану у в'язкотекучий. У цьому стані реалізується рухливість кінетичних елементів: окремих атомів та груп, сегментів і макромолекул. Слід відзначити, що матеріали, в складі яких присутній ПСН, модифікований полівініловим спиртом, відзначаються підвищеною деформацією за дещо нижчої температури. Це свідчить, що під дією модифікованого ПСН

відбуваються зміни у флуктуаційній сітці, що призводить до швидшого розм'якшення полімерного матеріалу. Малий вміст (1% мас.) немодифікованого ПСН не впливає на термомеханічні характеристики ПВХ-ПС матеріалів.

5.1.4. Вплив природи та вмісту дрібнодисперсного ПСН на термостійкість модифікованих ПВХ композицій

Введення додатків неорганічної природи дозволяє усунути суттєвий недолік ПВХ матеріалів - їхню низьку термостійкість і, як наслідок, труднощі перероблення, оскільки температура переходу у в'язкотекучий стан близька до температури деструкції ПВХ. Термічна деструкція ПВХ матеріалів включає в себе стадії ініціювання, росту реакційного ланцюга, передачі ланцюга та його обрив [211]. Під час термічної деструкції ПВХ відщеплюється атом хлору з подальшим виділенням HCl та утворенням подвійних зв'язків у макромолекулах. Утворений HCl створює кисле середовище, яке каталізує подальше його відщеплення, під час чого утворюються спряжені подвійні зв'язки, що обумовлює погіршення фізико-механічних властивостей матеріалу, зміну його кольору тощо [162].

Зменшення кількості активних центрів, які приймають участь у виділенні HCl відбувається внаслідок рекомбінації або диспропорціонування. Реакція, котра ініціює деструкцію являє собою бімолекулярну взаємодію структур $P'Cl$, що містять лабільний атом хлору, з атомами водню полімера PH з утворення молекули HCl і двох макрорадикалів $P\cdot$ і $P''\cdot$.



У процесі термодеструкції, яка відбувається в присутності HCl поряд з основними реакціями деструкції проходить автокаталітична реакція



де P – продукт реакції (макромолекули з подвійним зв'язком).

Наявність цієї реакції обумовлює критичні прояви під час термодеструкції ПВХ. Загалом концентрація HCl визначається не тільки швидкістю його утворення, але й швидкістю видалення із матеріалу завдяки дифузії. У випадку ПВХ пластикатів на основі фталатних пластифікаторів додатково присутня стадія

термічної деструкції пластифікатора, яка відбувається за температур вище 473 К з утворенням моноестеру та олефінів [109].

Для забезпечення термостабільності ПВХ матеріалів під час перероблення, а також довговічності отриманих виробів, використовують різноманітні багатофункційні добавки, які крім підвищення термічної стабільності матеріалу, можуть також впливати на експлуатаційні показники [212, 211].

Слід відзначити, що полістирольний модифікатор і особливо дрібнодисперсний Ва-, Zn-вмісний ПСН на основі ПВС впливають на термостабільність модифікованих ПВХ матеріалів, що підтверджено результатами проведених дериватографічних і потенціометричних досліджень.

На рис. 5.10 наведено вплив полістирольного модифікатора та Ва-, Zn-вмісного ПСН на зміну рН середовища залежно від температури під час термічної деструкції пластифікованого ПВХ матеріалу.

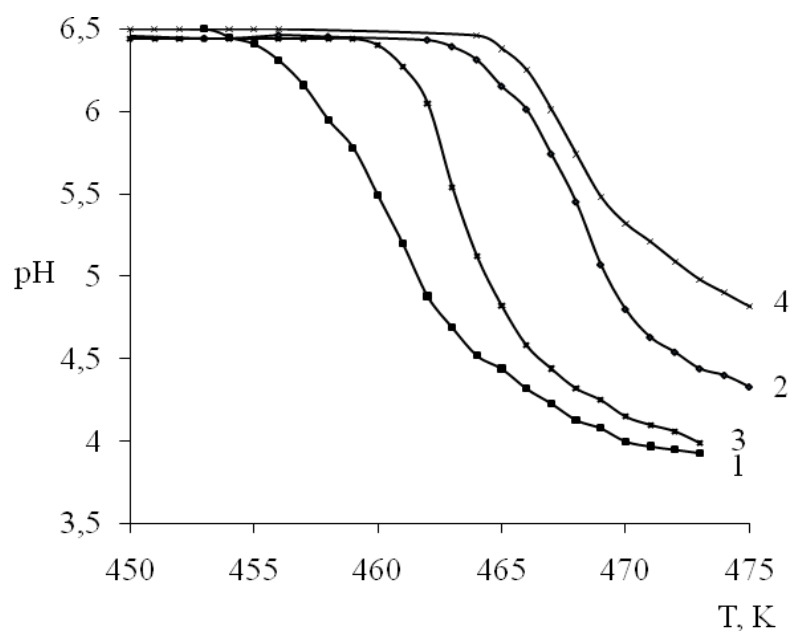


Рис. 5.10. Вплив полістирольного модифікатора та Ва-, Zn-вмісного ПСН на значення рН середовища залежно від температури під час термодеструкції ПВХ.

Вміст ПМ, 2,8 мас.ч.: 1 – відсутній; 2, 4 – ПСС; 3 – УПМ.

Вміст ПСН: 4 - дрібнодисперсний Ва-, Zn-вмісний,
попередньо модифікований ПВС – 10 мас. ч.

Встановлено, що в присутності полістирольного модифікатора, як ПСС, так і УПМ, спостерігається сповільнення процесів термічної деструкції у модифікованих ПВХ матеріалах. Слід відзначити, що у випадку використання модифікатора ПСС стійкість до термічної деструкції є вищою. Металовмісний ПСН, попередньо модифікований ПВС, суттєвіше підвищує термічну стійкість модифікованого ПВХ матеріалу, що особливо проявляється за температур вище 463 К.

Оцінку термостабільності модифікованих ПВХ матеріалів також було проведено на підставі дериватографічних досліджень. На рис. 5.11, наведені залежності втрати маси ПВХ матеріалів від температури, а на рис. 5.12, – криві диференційно-термічного аналізу.

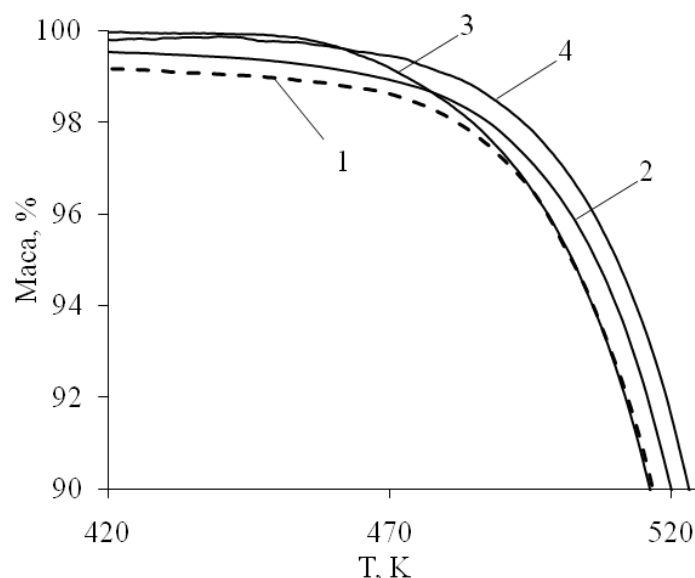


Рис. 5.11. Кінетичні криві TG ПВХ матеріалів.

Склад композицій, мас.ч.: 1 – ПВХ:ДОФ = 100:30;

2 – ПВХ:ДОФ:ПС = 100:30:2,8; 3 – ПВХ:ДОФ:ПСН = 100:30:1;

4 – ПВХ:ДОФ:ПС:ПСН = 100:30:2,8:1.

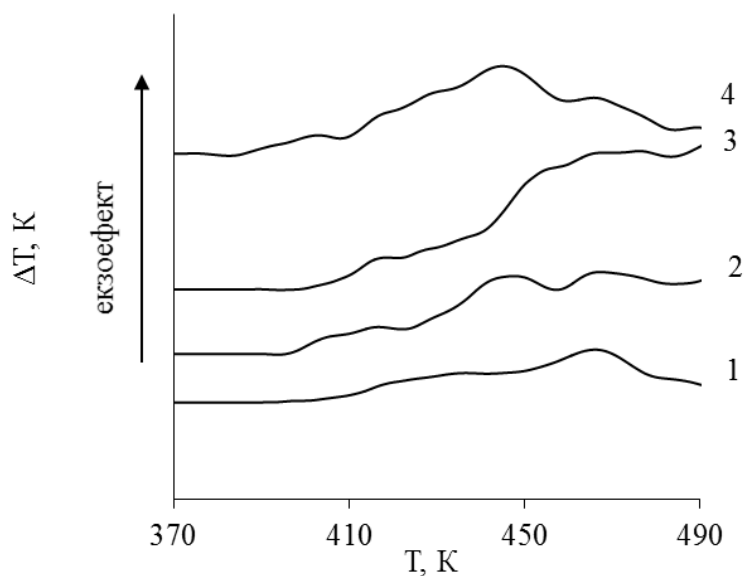


Рис. 5.12. Криві ДТА. Склад композицій, мас.ч.: 1 – ПВХ:ДОФ = 100:30;
 2 – ПВХ:ДОФ:ПС = 100:30:2,8; 3 – ПВХ:ДОФ:ПСН = 100:30:1;
 4 – ПВХ:ДОФ:ПС:ПСН = 100:30:2,8:1.

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 ПС і, як наслідок, запобігання виділення хлориду водню. 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 (водню хлориду) з Ва-, Zn-вмісним ПСН. Підтвердженням цього є поява чіткого екзотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за 444 К.

В області температур 458-503 К інтенсивна втрата маси зразків відповідає більш глибоким деструктивним процесам. Слід відзначити, що найменшу втрату маси, а отже найвищу термічну стійкість у вказаному інтервалі температур 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 [213].

Інтенсивна втрата маси немодифікованого ПВХ та пластикату, у якому присутній Ва-, Zn-вмісний ПСН, за температур вищих, ніж 503 К та модифікованого полістирольним модифікатором ПВХ за температури вищої, ніж 513 К, що супроводжується появою ендотермічних ефектів, відповідає глибокій термоокисній деструкції високомолекулярних компонентів зразків та випаровуванню пластифікатора ДОФ.

На кривих ДТА (рис. 5.12) для немодифікованого ПВХ та зразка, в склад якого було додано Ва-, Zn-вмісний ПСН, в температурному інтервалі 458-503 К з'являються ендотермічні ефекти, які, очевидно, відповідають топленню кристалітів ПВХ у вузлах флуктуаційної сітки. Слід відзначити, що зразок, який модифікований лише ПС модифікатором, в області температур 458-503 К не проявляє такого ендотермічного ефекту, що може бути пов'язано зі зменшенням гнучкості макромолекул ПВХ завдяки стеричним затрудненням внаслідок ущільнення флуктуаційної сітки. Збільшення рухливості макромолекул ПВХ у зразку, в складі якого присутній Ва-, Zn-вмісний ПСН, можна пояснити меншою щільністю флуктуаційної сітки та утворенням поблизу його частинок ПСН перехідних адсорбційних шарів.

Принцип термічної стабілізації модифікованих ПВХ матеріалів в присутності Ва-, Zn-вмісного ПСН полягає у суттєвому сповільненні реакції деструкції ПВХ з виділенням HCl. При цьому дрібнодисперсний Ва-, Zn-вмісний ПСН зв'язує хлор, що утворюється в процесі нагріву ПВХ. Проте $ZnCl_2$, який утворюється внаслідок реакції естерифікації спричиняє подальшу стрімку деструкцію. Але присутність Ва призводить до проходження обмінної реакції та регенерації вихідної речовини.

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.

Розроблені модифіковані матеріали на основі ПВХ-ПС пластикатів і дрібнодисперсних Ва-, Zn-вмісних ПСН відзначаються підвищеною термостабільністю, що розширює температурний діапазон їх перероблення та експлуатації. Промисловими випробуваннями на ТДВ “СтрийАвто” підтверджена термостабілізуюча дія комбінованого Ва-, Zn-вмісного полімер-силікатного наповнювача

5.2. Властивості ПВХ композитів з дрібнодисперсним наповнювачем на основі полістиролу та ферум оксиду

Розвиток комп'ютерної техніки і поліграфічної промисловості створює передумови широкого використання полімервмісних матеріалів для друку різними методами [214, 215], під час чого переважно використовують тонери для лазерного друку, основною складовою яких є дрібнодисперсний композит на основі полістиролу та ферум оксиду або полістирол-акрилового пластику. Під час використання таких матеріалів для лазерного друку за відомими технологіями, які базуються на активації неорганічної складової намагніченням та електризацією, а полімерної – нагріванням і фіксацією внаслідок охолодження; утворюються відходи в достатньо великих масштабах. Сьогодні, ці відходи майже не піддаються утилізації або повторному використанню.

У зв'язку з цим, а також беручи до уваги те, що одним з завдань даної роботи було розроблення модифікованих полістиролом полівінілхлоридних композитів, варто було вивчити можливість використання дрібнодисперсних відходів лазерних тонерів на основі полістиролу та ферум оксиду для наповнення ПВХ пластикатів.

Під час взаємодії полівінілхлориду та дрібнодисперсного наповнювача на основі полістиролу і ферум оксиду на межі поділу фаз внаслідок утворення фізичних зв'язків та структурування макромолекул знижується рухливість ланцюгів, що очевидно буде впливати на властивості отриманого матеріалу [216].

Фізико-механічні і теплофізичні властивості ПВХ залежно від вмісту пластифікатора ДБФ та наповнювача наведені в табл. 5.5, значення поверхневої твердості і міцності під час розривання композитів від вмісту наповнювача до 5 % мас. на рис. 5.13.

Для ПВХ матеріалів з вмістом ДБФ 30%, введення наповнювача-модифікатора призводить до зростання міцності під час розривання та значення поверхневої твердості; а за вмісту пластифікатора 50 мас. ч. спостерігається

зворотна картина. Зі збільшенням вмісту пластифікатора дещо зменшується теплостійкість за Віка [217].

Таблиця 5.5

Вплив вмісту пластифікатора і наповнювача на основі ПС і ферум оксиду на міцнісні властивості модифікованого ПВХ

Склад композиції, мас.ч.			σ , МПа	ϵ , %	Поверхнева твердість, МПа	Теплостійкість за Віка, К
ПВХ	ДБФ	Наповнювач				
100	30	0	7,3	15	325,0	303
100	30	5	13,0	11	335,4	305
100	50	0	5,3	108	57,6	\approx 293
100	50	5	4,6	102	23,4	\approx 293
100	50	50	2,2	58	19,8	\approx 293

σ – міцність під час розривання, МПа;

ϵ – відносне видовження під час розтягування, %.

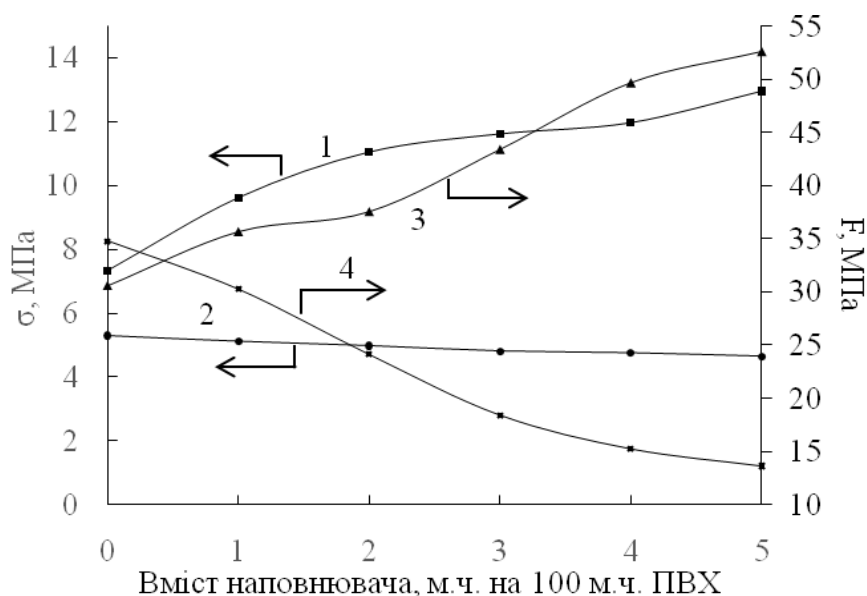


Рис. 5.13. Вплив вмісту наповнювача на значення міцності під час розривання та поверхневої твердості ПВХ композитів за різного вмісту пластифікатора. Вміст ДБФ, мас. ч. на 100 мас. ч. ПВХ: 1, 3 – 30; 2, 4 – 50.

Слід відзначити, що вплив наповнювачів, що слабо взаємодіють з полімером, на його в'язкопружні властивості обумовлено частковим заповненням об'єму жорсткими малорухливими включеннями. Частинки наповнювачів переважно достатньо великі, щоб середня відстань між ними навіть за великого вмісту наповнювача була велика порівняно із значеннями середньоквадратичних відстаней між кінцями полімерних молекул. Більш того, частинки наповнювача настільки далеко розташовані одна від одної, що можуть бути не зв'язані одним і тим же макромолекулярним ланцюгом. Для систем, в яких товщина прошарків між частинками набагато більша товщини адсорбційних і поверхневих шарів, впливом внеску граничних шарів в загальні властивості системи можна знехтувати [218, 219].

Пружно-пластичні властивості ПВХ композитів з наповнювачем на основі полістиролу та ферум оксиду наведені в табл. 5.7.

Таблиця 5.7

Пружно-пластичні властивості ПВХ композиту з наповнювачем на основі полістиролу та феруму оксиду

Склад композиції, мас.ч.			Пружно – пластичні властивості		
ПВХ	ДБФ	Наповнювач	Число твердості Н, МПа	Число пружності S, %	Число пластичності Р, %
100	30	0	7,6	50,3	49,7
100	30	5	10,1	52,9	47,1
100	50	0	12,7	74,9	25,1
100	50	5	14,4	78,8	21,2
100	50	50	9,9	61,5	38,5

Слід відзначити (табл. 5.7), що пружність модифікованих матеріалів з підвищенням вмісту наповнювача на основі полістиролу та ферум оксиду зменшується, що особливо проявляється за більшого вмісту ДБФ. Виникнення

міжфазного шару зі своїми власними механічними властивостями суттєво впливає на релаксаційну поведінку і, таким чином, на пружно-пластичні властивості [220].

При цьому під час наповнення сумішей термопластичних полімерів реалізується селективна взаємодія компонентів суміші з поверхнею, внаслідок чого спостерігається значне зменшення сегментальної рухливості макромолекул одного компонента з одночасним збільшенням рухливості другого. Умови деформації полімеру в області контакту полімеру з поверхнею відрізняються від умов деформації всього зразка [221].

Слід відзначити, що наповнювач на основі полістиролу та феруму оксиду також впливає і на термомеханічні властивості наповнених пластифікованих полівінілхлоридних систем (рис. 5.15).

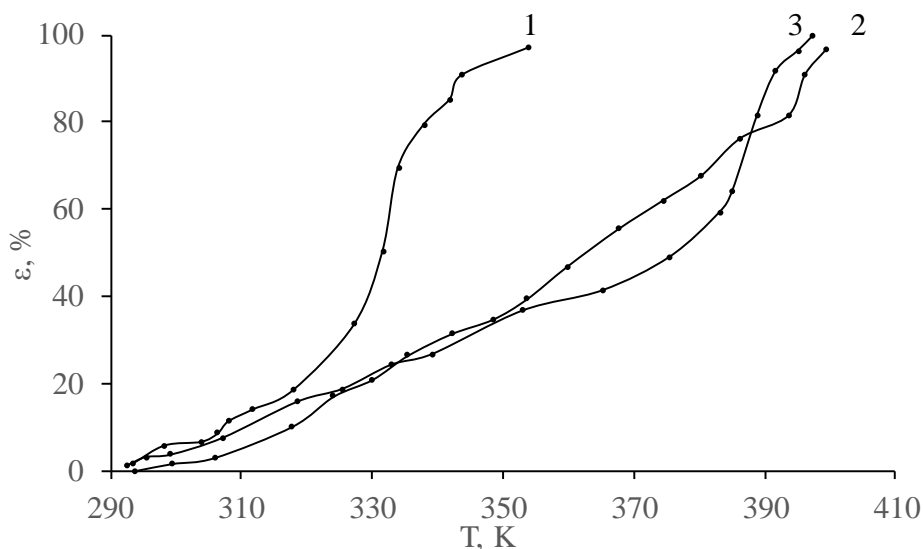


Рис. 5.15. Термомеханічні властивості модифікованого ПВХ марки.

Вміст ДБФ (мас. ч.): 1, 2 – 50; 3 – 30.

Вміст модифікатора (мас. ч.): 1,3 – 0; 2 – 50.

Як бачимо, зі зменшенням вмісту пластифікатора ДБФ та зі збільшенням вмісту наповнювача на основі полістиролу та феруму оксиду зростає температура топлення.

Такі особливості властивостей модифікованих матеріалів, насамперед, можна пояснити взаємним впливом ДБФ і наповнювача на морфологію ПВХ, а також різним характером взаємодії та різним ступенем набрякання полістиролу в ДБФ з

можливим його розчиненням, що призводить до суттєвих змін в надмолекулярних структурах ПВХ і, тим самим, до змін у властивостях.

У ПВХ композитів, які містять наповнювач на основі полістиролу та ферум оксиду. характер зміни фізико-механічних, теплофізичних і термомеханічних властивостей, насамперед, пов'язаний з утворенням перехідних шарів між ПВХ та полістирольними макромолекулами наповнювача за участі пластифікатора. Наявність у наповнювачі полістирольних макромолекул, очевидно, призводить до формування міцного адгезійного зв'язку з ПВХ матрицею, що є необхідною умовою підсилення і утворення на межі розділу поверхневих шарів з особливими властивостями.

Поряд з цим підвищення технологічних і експлуатаційних властивостей полімерних композиційних матеріалів, зокрема полівінілхлоридних, досягається лише в тому випадку, коли зберігаються взаємодії компонентів композиту в процесі його експлуатації. А це можливе лише під час їх взаємодії на межі розподілу фаз, що сприяє підвищенню сумісності наповнювача завдяки наявності у ньому полістирольних макромолекул і полівінілхлоридної матриці.

Отже, введення полістирольних модифікаторів, дрібнодисперсних полімервмісних наповнювачів і діестерфталатних пластифікаторів дозволяє впливати на морфологію ПВХ матеріалів і, тим самим, досягати необхідного комплексу фізико-механічних, теплофізичних і фізико-хімічних властивостей композитів для конкретного практичного використання. Дослідження морфології наповнених модифікованих ПВХ пластикатів вказують на рівномірний розподіл дрібнодисперсного ПСН у об'ємі модифікованої ПВХ матриці.

Реологічними дослідженнями встановлено вплив ПСН на характер кривих течії композитів. Виявлено підвищення значення індексу течії модифікованих матеріалів, що містять ПСН. Отримані реологічні характеристики композитів на основі модифікованих ПВХ пластикатів дозволяють більш точно прогнозувати поведінку матеріалу під час перероблення та обирати оптимальні технологічні параметри.

Досліджено вплив різного за природою дрібнодисперсного ПСН [222, 223] на фізико-механічні та теплофізичні властивості модифікованих ПВХ матеріалів. Виявлено, що зі збільшенням вмісту Си-вмісного ПСН зростає поверхнева твердість модифікованих ПВХ пластикатів. Слід відзначити, що найбільше зростання фізико-механічних та теплофізичних властивостей проявляється для матеріалів, в яких ПСН був додатково модифікований ПВС. У випадку Ва-, Zn-вмісного ПСН його присутність в об'ємі ПВХ матеріалу призводить до зниження значення пружності та поверхневої твердості. Проте дрібнодисперсний Ва-, Zn-вмісний ПСН, додатково модифікований ПВС, суттєво підвищує значення пружності та поверхневої твердості. Слід відзначити, що всі модифіковані ПВХ матеріали не залежно від природи та вмісту дрібнодисперсного ПСН відзначаються підвищеними теплофізичними властивостями, що виражається у зростанні теплостійкості за Віка на $\approx 15-20$ °С.

Модифіковані ПВХ матеріали, а також композити на їхній основі відзначаються вищою термічною стійкістю, що поряд з іншими чинниками пов'язано зі зміною морфології ПВХ матеріалу.

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 флуктуаційною 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 гетеросоціатів макромолекул на відміну від УПМ, де переважають гомосоціати. 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 c^{-1} . Значення індексу течії в діапазоні швидкостей зсуву до 50 c^{-1} для композицій, що не піддавались желюванню, знижуються, а в діапазоні $50\text{-}450 \text{ c}^{-1}$ – зростають внаслідок перерозподілу міжмолекулярних взаємодій і їхнього впливу на характеристики флуктуаційної сітки.

4. Встановлено, що незалежно від природи полістирольного модифікатора (у випадку ПСС – на 2,5%, у випадку АБС – 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 флуктуаційної 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 ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Sheng K., Adl M., Wang H. and Qian X. Polyvinyl Chloride Composites. Wiley Encyclopedia of Composites. 2012. – P.1-12.
2. Patrick S. Practical Guide to Polyvinyl Chloride / Stuart Patrick. Smithers Rapra Press, 2008. – 190 p.
3. Seneke Perera M.C., Ishiaku U.S., Mohd. Ishak Z.A. /Characterization of PVC/NBR and PVC/ENR50 binary blends and PVC/ENR50/MBR ternary blends by DMA and solid state NMR//Europ. Polymer Journal, v.37, 2001, p.167-178.
4. Imran N. U., Suhail A. S., A. Shaheen Effect of various additives on the physical properties of poly(vinyl chloride) resin // Pak. J. Anal. Envirom. Chem. – 2010. – **11**, 2. – P. 44–50.
5. Кербер М. Л. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии / М. Л. Кербер. – СПб: Профессия, 2008. – 560 с.
6. Kelly A. Concise Encyclopedia of Composite Materials / Kelly. – NY: Pergamon Press, 2005. – 286 p.
7. Xantos M. Functional fillers for plastics, 2nd edition. / Xantos. – Weinheim: Wiley-VCH, 2010. – 531 p.
8. Neil J.T., Karasz F.E. /Miscibility of some polycarbonates with polyvinyl chloride and chlorinated polyvinyl chloride// Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. - v.59. – 2000. - P.33-58.
9. Hernandez R. et al./The effect of a miscible and immiscible polymeric modifier on the mechanical and rheological properties of PVC//European Polymer Journal. – 2000. - v.36. - P.1011-1025.
10. Fekete E. Interaction–structure–property relationships in amorphous polymer blends / E.Fekete, E. Foldes, F. Damsits, B. Pukanszky. // Polym Bull. – 2000. – №44. – P. 363–370.
11. Fink F. J. A concise introduction to additives for thermoplastic polymers. – Hoboken, Salem: Wily-Scrivener, 2010. – 282 p.
12. Ермаков С.Н., Кравченко Т.П. Совместимость полимеров. Термодинамические и химические аспекты // Пластические массы. - №4. – 2012. – С. 32-39

13. Мирошников Ю.П. Прогнозирование и дизайн фазовой морфологии смесей полимеров // Вестник МИТХТ. – т.6. №5 – 2011. – С.53-64.
14. Липатов Ю.С. Фізична хімія наповнених полімерів.-М.: Хімія, 1977.-304 с.
15. Кулезнев, В.Н. О поверхностном натяжении на границах раздела несовместимых полимеров / В.Н. Кулезнев, Л.С. Крохина, Б.А. Догадкин // Коллоид, журн. 1967. - Т. 29. - С. 170-171.
16. А.Н.Каменский, Н.М.Фодиман, С.С.Воюцкий. Влияние совместимости полимеров на диффузию при образовании адгезионных соединений //Высокомоле.соед. А. - 1969. - т.11. - №2. - с.394-399.
17. Helfand E. Theory of unsymmetrical polymer-polymer interfaces / E. Helfand, A. M. Sapse. // J. Chem. Phys.. – 1975. – №62. – P. 1327–1331.
18. Кулезнев В. Н. Структура и свойства смесей полимеров в растворе / В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина. // Успехи химии. – 1973. – Т.42– №7. – С. 1278–1309.
19. Olabisi O. Polymer–polymer miscibility / Olabisi. – London: Academic Press, 1979. – 370 p.
20. Бартенев Г. М. Физика полимеров / Г. М. Бартенев, С. Я. Френкель. – Л.: Химия, 1990. – 432 с.
21. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров / Ю.С. Липатов. – Киев: Наук. думка, 1984. – 344 с.
22. Беспалов Ю.А., Беспалов Ю. А. Многокомпонентные системы на основе полимеров / Ю. А. Беспалов, Н. Г. Коноваленко. – Л.: Химия. - 1981.–88 с.
23. Рафигов С. Р. Введение в физико-химию растворов полимеров / С. Р. Рафигов, В. П. Будтов, Ю. Б. Монаков. – М.: Химия, 1978. – 328 с.
24. Папков, С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров / С. П. Папков – М. : Химия, 1971. – 364 с.
25. Krigbaum, William R. Viscosities of binary polymeric mixtures / R. William Krigbaum, Frederic T. Wall // J. of polymer science. – 1950. – Vol. 5, № 4 – P. 505–514.
26. Пат. 5106918 США, МПК⁴, C08L7/02;C08L27/24. Method for dispersing miscible polymeric components / Karasz Frank E., Huh, Wansoo (США) - №07/443299; заявл. 11/29/1989; опубл. 04/21/1992

27. Тагер А. А. Термодинамическое исследование взаимодействия в наполненных пластифицированных композициях поливинилхлорида. / А. А. Тагер, С. М. Юшкова, Ю. С. Бессонов, В. В. Гезеев. // *Высокомолек.соед.* – 1979. – Т.21. - №5. - С. 1051–1058.
28. Anagnostopoulos C. E. Polymer-Diluents Interaction. II. Polyvinyl Chloride-Diluents Interaction / С. Е. Anagnostopoulos, А. У. Coran. // *J. Polym. Sci.* – 1962. – Vol.57. – №1. - Р. 1–11.
29. Тугов И. И. Химия и физика полимеров / И. И. Тугов, Г. И. Кострыкина. – М.: Химия, 1989. – 432 с.
30. Bohmer В. On the possibility of estimating polymer compatibility from viscosity measurements of ternary systems polymer-polymer-solvents / В. Bohmer, D. Berek, S. Florian. – 1970. – Vol. 6. – Р. 471–478.
31. Kulshreshtha А. К. Viscometric determination of compatibility in PVC/ABS polyblends--i. viscosity-composition plots / А. К. Kulshreshtha, В. Р. Singh, У. N. Sharma. // *Eur. Polym. J.* – 1988. – №24. – Р. 29.
32. Jiang W. H. An improved criterion of polymer–polymer miscibility determined by viscometry/W.H. Jiang, S.J. San // *Eur. Polym. J.* – 1998. - Vol. 34. - No. 11. - p. 1579–1584
33. Тиниус К. Пластификаторы., пер. с нем. под ред. Тростянской Е.Б./ К. Тиниус. – М-Л.: Химия, 1964. – 915 с.
34. Барштейн Р. С. Пластификаторы для полимеров / Р. С. Барштейн, В. И. Кирилович, Ю. Е. Носовский. – М.: Химия, 1982. – 223 с.
35. Теплоты взаимодействия поливинилхлорида с пластификаторами. Кинетика набухания и фазовое равновесие / [А. А. Тагер, Ю. С. Бессонов, Т. В. Иканина та ін.]. // *Высокомолек.соед.* – 1983. – Т.25. – №7. - С. 1444–1450.
36. Суворова Л. И. Фазовые диаграммы системы поливинилхлорид-лубликант-пластификатор / Л. И. Суворова, Ю. И. Мелентьев, Л. П. Белова. // *Высокомолек.соед.* – 1981. – Т.23. – №5. - С. 287–289.
37. Чалых А. Е. Сорбция воды и фазовая структура систем поливинилхлорид-пластификаторы и олигоэфиракрилаты / А. Е. Чалых, А. П. Белокурова, Т. П. Комарова. // *Высокомолек.соед.* – 1983. – Т.25. - №5. – С. 1071–1075.

38. Wilkes C. E. PVC Handbook / Wilkes. Hanser Publications, 2005. – 723 P.
39. Назаров В. Г. Поверхностная модификация полимеров / В. Г. Назаров. – Москва: МГУП, 2008. – 474 с.
40. Беспалов, Ю. А. Переработка полимер-полимерных композиций на основе АБС+ПВХ. / Ю. А. Беспалов, В. Л. Тризно, Т. Ф. Игнатова, В. И. Пилиповский // Пластические массы 1981. -№ 9. - С. 42.
41. Пахомов, С.И. Поливинилхлоридные композиции: учеб. пособие / С.И. Пахомов, И.П. Трифонова, В.А. Бурмистров; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2010.-104с.
42. Мосюров, В. Ю. Влияние олигомерных каучуков на структуру и свойства ПВХ-композиций. / В. Ю. Мосюров, В. С. Осипчик, Е. Д. Лебедева, В. С. Глуховской // Пластические массы 2005. - № 3. - С. 22 – 24
43. Guo-Yong, Xu. Прогресс исследований в области поливинилхлорида с модифицированной ударной вязкостью, получаемого с использованием нанотехнологий / Guo-Yong Xu, Ping-hua Wang // Plast. Sei. and Technol. 2004. - № 5. - С. 48-52.
44. Тихонов Н.Н. Регулирование деформационно-прочностных и эксплуатационных свойств ПВХ-материалов продуктами модификации низкомолекулярного полибутадиена. / Н.Н. Тихонов, Б.С. Кирин, А.Б. Чалых и др. // Пластические массы. – 2007. - № 5. - С.7-9.
45. Модифицирование свойств ПВХ полнвинилбутиралем / Иванищук С. - Н., Бордюк Н. А., Волков В. А., Волошин О. М., Липатов Ю. С., Колупаев Б. С. // Пластические массы— 1990.— № 9.— С. 59-61.
46. Takanori Sato Miscibility and volume changes of mixing in the poly(vinylchloride)/poly(methyl methacrylate) blend system /Sato Takanori, Tsujita Yoshiharu, Takizawa Akira, Kinoshita Takatoshi //Macromolecules .—1990 —24 ,№ 1 .— P. 158— 160.
47. Walsh D. J. The miscibility of polyacrylates and polymethacrylates with PVC: In situ polymerization and the miscibility of poly(methyl acrylate) and poly(ethyl acrylate) with PVC / D. J. Walsh, G. L. Cheng. // Polymer. –1984.–Vol.25.-P. 495–498.

48. Shurer A. Influence of tacticity of poly9methylemethacrylate on the compatibility with poly(vunylchloride) / A. Shurer, A. de Boer, J. Challa. // *Polymer*. – 1975. – P. 201.
49. Marossy K. Effect of residual crystallinity of cpe impact modifier on the impact properties of rigid pvc / K. Marossy. // *PVC 2002: Towards a Sustainable Future. Proceedings of a conference held Brighton, 23rd-25th April 2002. London, IOM Communications Ltd., 2002. – 2002. – №56. – P. 555–558.*
50. Carlsson D.J. Volatiles release from photodegrading, pigmented pvc: kinetic changes / D. J. Carlsson, M. Krzymien, G. Pleizier, D. J. Worsfold. // *Polymer Degradation and Stability*. – 1998. – №62. – P. 413–419.
51. Козаков, Л. М. Модифицирование ПВХ композиций акриловыми полимерами / Л. М. Козаков, С. М. Хоряхардина, В. П. Апатьева, Н. Н. Захарова // *Пластические массы* 1984. -№ 11. - С. 57 - 58.
52. Н.Н. Тихонов, В.С. Осипчик, В.Н. Егоров, Д.Н. Хынг Исследование особенностей модификации поливинилхлорида сополимерами этилена с винилацетатом. // *Пластические массы* -2003.- № 12.-с. 15-18.
53. Rabinovic I. S. The All-Acrylic Weatherable Impact Modifier for PVC / Rabinovic. // *Journal of Vinyl technology*. – 1983. – Vol.5. – No. 4. - P. 179–182.
54. Michalski M. C. On the Surface Free Energy of PVC/EVA Polymer Blends: Comparison of Different Calculation Methods / M. C. Michalski, J. Hardy, B. J. Saramago. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1998. – №208. – С. 319–328.
55. Compatibility of PVC/EVA blends and the pervaporation of their blend membranes for benzene/cyclohexane mixtures / [Q. F. An, J. W. Qian, H. B. Sun та ін.]. // *Journal of Membrane Science*. – 2003. – №222. – С. 113–122.
56. Lizymol P. P. Thermal behaviour of polymer blends: a comparison of the thermal properties of miscible and immiscible systems / P.P. Lizmol, Sabu Thomas // *Polymer Degradation and Stability*. – 1993. – 41. – P. 59-64.
57. Thaumaturgo C. Thermal stability and miscibility in PVC/EVA blends / C. Thaumaturgo, E. C. Monteiro. // *Journal of thermal analysis*. – 1997. – №49. – P. 247–254.
58. Stockdale M. C. Thermoplastic Elastomers From NBR and Polyvinyl Chloride / Stockdale. // *Journal of Vinyl Technology*. – 1990. – P. 235–244.

59. Mousa A. Oil resistance of dynamically vulcanized poly(vinyl chloride)/nitrile butadiene rubber thermoplastic elastomers / A. Mousa, U. S. Ishiaku, Z. A. Mohd Ishak. // *Polym Bull.* – 2005. – №53. – P. 203–212.
60. Быльев В. А. К вопросу пластификации поливинилхлорида синтетическим каучуком СКН-40 / В. А. Быльев, В. А. Воскресенский. // *Химия и химическая технология.* – 1962. – №3. – С. 474–476.
61. Берлин А.А. Механизм процессов, протекающих при совместной пластикации поливинилхлорида с азотосодержащими каучуками / А. А. Берлин, А. Г. Кронман, Д. М. Яновский, В. А. Каргин. // *Высокомолек. соедин.* – 1964. – №9. – С. 1688–1692.
62. Esmizadeh E. Optimal Parameter Design by Taguchi Method for Mechanical Properties of NBR/PVC Nanocomposites / E. Esmizadeh, G. Naderi, Mir Hamid Reza Ghoreisy // *Iranian Polymer Journal.* – 2011. – 20(7). – P.587-596.
63. Kabanov E.N. // *Kauch. Resina.* – 1971. – 30. – 7.
64. Mousa A. Rheological and Mechanical Properties of Clay-Thermoplastic Elastomers Derived from PVC and NBR/ A.Mousa, N.A. Halim, A.Al-Robadi// *Polymer-Plastics Technology and engineering.* – 2006. – 45. – 4. – P.513-518.
65. Shokri A. A. An Investigation of Mechanical and Rheological Properties of NBR/PVC Blends: Influence of Anhydride Additives, Mixing Procedure and NBR Form / A. A. Shokri, G. Bakhshandeh, T. Darestani Farahani. // *Iranian Polymer Journal.* – 2006. – №15. – P. 227–237.
66. Ismail H. Blend of waste poly(vinyl chloride) (PVCw)/acrylonitrile butadiene-rubber (NBR): the effect of maleic anhydride (MAH) / H. Ismail, Supri, A. M. Yusof. // *Polym Test.* – 2004. – №23. – P. 675–683.
67. Zakrzewski G.A. *Polymer.* – 1973. – 14. – P.347, Sen A.K. Mukherje G.S. *Polymer.* – 1993. – 34. – P.2386, Kwak S.Y., Nakajima N. *Macromolecules.* – 1996. – 34. – P.5446
68. Liu Z.H. Effect of morphology on the brittle ductile transition of polymer blends: 2. Analysis on poly(vinyl chloride)/nitrile rubber blends/ X.D. Zhang, X.G. Zhu, R.K.Y. Li and Z.N. Qi// *Polymer.* – 1998. – Vol. 39. – No.21. – P.5019-5025.

69. Sen A. K. Studies on the thermodynamic compatibility of blends of poly(vinyl chloride) and nitrile rubber / A. K. Sen, G. S. Mukherjee. // *Polymer*.–1993.–P. 2386–2391.
70. Nikolajeva O.I. // *Kozh.-Obuvn. Promst.*, 1973. – 42. – P. 15.
71. Drexler J. Interaction of a Pvc-Liquid Elastomer-Plasticizer System / J. Drexler, J. Drag, J. Simonik//*Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 1984. – 22:2. – P.115-127.
72. Perera M. C. Thermal degradation of PVC/NBR and PVC/ENR50 binary blends and PVC/ENR50/NBR ternary blends studied by DMA and solid state NMR / M. C. Perera, U. S. Ishiaku, Z. A. Ishak. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2000. – №68. – P. 393–402.
73. Varughase K. T. Miscible blends from plasticised PVC and ENR / K. T.Varughase, P. P. De, S. K. Sanyal, S. K. De//*J Appl Polym Sci*.– 1989.– №37. – P. 2537.
74. Ishiaku U. S. Mechanical and thermo-oxidative properties of blends of PVC with ENR and NBR in the presence of an antioxidant and a base / U. S.Ishiaku, B. T. Poh, Z. A. Mohd Ishak, Z. A. Ng. // *Polym Int*. – 1996. – №39. – P. 67.
75. Margaritis A. G. Miscibility of chlorinated poly- mers with epoxidised poly hydrocarbons: ENR/PVC blends / A. G. Margaritis, N. K. Kalfoglou. // *Polymer*. – 1987. – №28. – P. 497–502.
76. Vishal Mathur, Manasvi Dixit, N.S. Saxena, Kananbala Sharma. Morphological effects on mechanical properties of polystyrene-polyvinylchloride blends // *Phase Transitions: A Multinational Journal*. - 82:11. – P. 769-779.
77. Rudin A. Blends of Rigid PVC and Polystyrene / A.Rudin, S.Bloembergen, and S. Cork // *Blends of Rigid PVC and Polystyrene*.–1985.–vol.7.–No. 3. – P. 103-106
78. Yang H. The blending toughening modification of PVC / H. Yang, L. Guo-zheng, Y. Qiu-xia. // *Polymeric Materials Science & Engineering*. – 2006. – №6.
79. Sheng-nan X. Synthesis of Core-Shell P(BA-EHA)/PVC Composites and Study of Its Modifying PVC by Blending Method / X. Sheng-nan, P. Ming-wang, Z. Xiao-lei. // *Polymer Materials Science & Engineering*. – 2007. – №1.
80. Brandrup J. *Polymer Handbook*, 2 Volumes Set, 4th Edition / J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke. – New York: Wiley. - 2003. – 2336 p.

81. Лукьянчиков, Ю. А. Исследование процесса смешения и физико-механических свойств тройной смеси ПВХ+АБС+ДБС / Ю.А. Лукьянчиков, Т.С. Балым, А.Ю. Кецба, И.М. Цыпкина // Пластические массы 1989.- № 3. - С. 25 - 27.
82. Hai-dong, Li. Исследование технологии смешения системы поливинилхлорид, АБС-пластик и полиметилметакрилат / Hai-dong Li, Feng-mei Cheng, Hong-zhe Ni, Xiu-yan Ren // Changchun gongyedaxue xuebao J. Changchun Univ. Technol. - 2003. - 24, № 1. - P. 24-26.
83. Belhaneche N. Study of the properties of PVC / ABS blends / N. Belhaneche, B. Abdelmalik. // Macromol. Symp. – 2001. – №176(1). – P. 145–154.
84. Kim J. H. Miscibility of poly(vinyl chloride) with styrene / acrylonitrile copolymers / J. H. Kim, J. W. Barlow, D. R. Paul. // J. Polym. Sci. Polym. Phys.. – 1989. – №27(11). – P. 2211–2227.
85. Machado J. Compatibilization of immiscible blends with a mutually miscible third polymer / J. Machado, C. S. Lee. // Polym. Eng. Sci.. – 1994. – №34(1). – P. 59–68.
86. Rudin A. Blends of Rigid PVC and Polystyrene / A.Rudin, S.Bloembergen, and S. Cork // Blends of Rigid PVC and Polystyrene.– 1985.– vol.7.–No. 3.–P. 103-106.
87. Vijayalakshmi Rao R., Ashokan P.V. Processing characteristics of blends of polyvinyl chloride and polystyrene / R. Vijayalakshmi Rao, P. V. Ashokan // J. of Materials Science. – 1994. – 13. – P. 1622-1624.
88. Беспалов, Ю. А. Переработка полимер-полимерных композиций на основе АБС+ПВХ/ Ю. А. Беспалов, В. Л. Тризно, Т. Ф. Игнатова, В. И. Пилиповский // Пластические массы. - 1981. -№ 9. - С. 42.
89. Maiti S. N. Studies on polyblends of poly (vinyl chloride) and acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer. / S. N. Maiti, U. K. Saroop, A. Misra. // Polym. Eng. Sci. – 1992. – №32. – P. 27–35.
90. Yen C. S. Mechanical and morphological studies of ABS - PVC blends – Effect of PVC and ABS grades / C. S. Yen, A. Hassan, S. Hashim. // J. Indus. Tech. – 2003. – №12. – P. 65–72.
91. Belhaneche-Bensemra N. Study of the properties of PVC/ABS blends / N. Belhaneche-Bensemra, A. Bedda. // Macromol. Symp.. – 2001. – №176. – P. 145–153.

92. Kulshreshtha A. K. SEM fractographic studies on pvc/abs polyblends / A. K. Kulshreshtha, G. C. Pandey, S. F. Xavier. // *Eur. Polym. J.*. – 1989. – P. 925–927.
93. Kulshreshtha A. K. Viscometric determination of compatibility in PVC/ABS polyblends - II. Reduced viscosity-concentration plots / A. K. Kulshreshtha, B. P. Singh, Y. N. Sharma. // *Eur. Polym J.*. – 1988. – Vol. 24. – No.1 . - P. 33–35.
94. Hosseinpour P. M. Morphological, Mechanical, and Rheological Studies of PVC/ABS Blends in the Presence of Maleic Anhydride / [P. M. Hosseinpour, J. Morshedian, M. Barikani та ін.]. // *Journal of vinyl & additive technology.* – 2010. – P. 127–134.
95. Kulshreshtha A. K. A Review of Commercial Polyblends Based on PVC, ABS, and PC // *Polymer-Plastics Technology and Engineering.*– 1993.– №32.–P. 551–578.
96. Мельник, Л. А. Определение совместимости полимеров в композициях на основе ПВХ бутадиен-нитрильного и бутадиен-стирольного каучука / Л. А. Мельник, Л. В. Климова, Л. И. Бердник // *Пластические массы* 1991. -№ 5. - С. 15-16.
97. Liling Zhou Comparison of the Toughening Mechanisms of Poly(vinyl chloride)/Chlorinated Polyethylene and Poly(vinyl chloride)/Acrylonitrile–Butadiene–Styrene Copolymer Blends. / Liling Zhou, Xin Wang, Yusheng Lin, Jingyi Yang // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2003. – P. 916 –924.
98. Sharma Y. N. Development and characterization of PVC-ABS poly- blends / Y. N. Sharma, J. S. Anand, A. K. Kulshreshtha. // *Intern. J. Polym. Mater.* – 1988. – №12. – P. 165–183.
99. Gawade A. R. PVC/ABS Blends: Thermal and Morphological Studies / A. R. Gawade, A. V. Lodha, P. S. Joshi. // *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics.* – 2007. – 47:1. – P. 201–210.
100. Hirschler M. M. Thermal decomposition (sta and dsc) of pvc compounds under a variety of atmospheres and heating rates / Hirschler. // *Eur. Polvm. J.*. – 1986. – Vol. 22. – No. 2. - P. 153–160.
101. Klaric I. Thermooxidative Degradation of Poly(vinyl chloride)/ Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blends / I. Klaric, U. Roje, M. Bravar. // *Journal of Applied Polymer Science.* – 1996. – P. 1123–1129.

102. Klaric I. Kinetic Investigation of Thermooxidative Degradation of Poly(vinyl chloride)/Acrylonitrile–Butadiene–Styrene Blends by Isothermal Thermogravimetric Analysis / I. Klaric, U. Roje, N. S-. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1999. – P. 33–839.
103. Illers K. H. Einflub der thermischen Vorgeschichte auf die Eigenschaften von Polyvinylchlorid / Illers. // *Макромолек. Chem.*. – 1969. – №127. – 1. - P. 1–33.
104. Гроссман Ф. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. Пер. с англ. под ред. В.В. Гузеева / Д. В. Эдвард, Р. Ф. Гроссман. – С-П: НОТ, 2009. – 608 с.
105. Shur Y. J. Gas permeation of polymer blends. IV. Poly(vinyl chloride) (PVC)/acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) terpolymer / Y. J. Shur, B. Rånby. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1976. – P. 3121–3131.
106. Hassan A. Mechanical and Thermal Properties of ABS/PVC Composites: Effect of Particles Size and Surface Treatment of Ground Calcium Carbonate / A. Hassan, A. Akbari, N. Kea Hing. // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 2012. – №51. – P. 473–479.
107. Chen N. Effect of nano-CaCO₃ on mechanical properties of PVC and PVC - Blendex blend / N. Chen, C. Wan, Y. Zhang // *Polym. Test.*–2004.–№23.–P. 169–174.
108. Низамов Р.К. Поливинилхлоридные материалы, модифицированные термоэластопластами / Р. К.Низамов, Э. И. Нагуманова, Л. А. Абдрахманова, В. Г. Хозин. // *Извустия КГАСУ*. – 2006. – №1. – С. 8–11.
109. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. – Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. - Изд. 2-е, перераб. – М.: Химия, 1979. – 272 с.
110. Takaki A. Fracture and Impact Strength of Poly(Vinyl Chloride)/ Methyl Methacrylate/Butadiene/Styrene Polymer / A. Takaki, H. Yasui// *Polymer engineering and science*. – 1997. – vol. 31. – No.1. – P. 105-119.
111. Zhou Q. Modification of polyvinyl chloride/chlorinated polyethylene blends with ultrafine particles of polystyrene / W. Yang, Q. Wu, B. Yang, J. Huang, J. Shen // *European Polymer Journal*. – 2000. – Vol. 36. – Is. 8. – P.1735-1740.

112. Hammer S. Modification of porous PVC particles with PS and P(St-co-MMA) using a surfactant-free aqueous dispersion polymerization technique / R. Tchoudakov, G. Mechrez, Y. Cohen and M. Narkis Polym. Adv. Technol.- 2008. – 19. – P. 578–587.
113. Braun D. Mechanical behaviour of PS/PVC blends compatibilized with block-graft copolymers based on poly(styrene-block-butadiene)/ D. Braun, M. Fischer // Angew. Makromol. Chem. – 1995. – 233. – P. 77–87.
114. Bourland L. G. Multiphase polymer systems: PVC/styrene copolymer alloys / L.G. Bourland, D.M. Braunstein // J. Appl. Polym. Sci. – 1986. – 32. – P.6131-6149.
115. Kim J.-Y. Preparation and mechanical properties of poly(vinyl chloride)/bamboo flour composites with a novel block copolymer as a coupling agent/ J.-Y. Kim, J. H. Peck, S.-H. Hwang, J. Hong, S. C. Hong, W.Huh, and S.-W Lee // J. Appl. Polym. Sci. – 2008. – 108. – P.2654-2659.
116. Xu Y. Natural Fiber Reinforced Poly(vinyl chloride) Composites: Effect of Fiber Type and Impact Modifier / Y. Xu, Q. Wu, Y. Lei, F. Yao, Q. Zhang // Journal of Polymers and the Environment. – 2008. – Vol.16. – Is.4. – P.250-257.
117. Тагер А.А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер; под ред. А. А. Аскадского. - М. : Научный мир, 2007. - 573с.
118. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1991. - 261с.
119. А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. Наночастицы металлов в полимерах . – М.: Химия. – 2000. – 672 с.
120. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н. Наполнение как метод модификации полимеров и особенности технологии их переработки //Сб. Основные достижения научных школ МИТХТ им. М.В. Ломоносова. М.: МИТХТ. 2000. С. 255-263.
121. Nakamura Y. Effect of particle shape on the mechanical properties of particle-filled PVC / Y . Nakamura, S . Okabe, N. Yoshimoto, T. Iida // Polymers and Polymer Composites. – 1998. – №6. – P. 407–414.
122. M. Chanda. Plastics Technology Handbook, Fourth Edition, 2006. – 896 p.
123. Safronov A., Mechanism of organotin stabilization of polyvinyl chloride. VI. compatibility of organotin stabilizers with PVC / T. Somova, A. Suvorova, M.H. Fisch, U.

Stewen, R. Bacaloglu, T. Dooley // *Journal of Vinyl and Additive Technology*. – 2003. - 9.- No.3. - P.127-371.

124. Robinson S. Wollastonite: a non-traditional filler for PVC: what does it offer? / S.Robinson, J. De Massa, P. Ciullo, R. T. Vanderbilt. // *Vinyltec 2002. Compounding polyvinyl chloride in the 21st century. Proceedings of a conference held Itasca, Il., 30th-2nd Oct.2002..* – 2002. – P. 247–266.

125. Lemaire J. Confirming the pinking mechanism of pvc profiles in mild climatic conditions / J. Lemaire, N. Siampiringue, N. Girod. // *Journal of Vinyl and Additive Technology*. – 2003. – №9. – P. 54–60.

126. Kalendova A. Modified clay in polyvinylchloride (PVC) / A. Kalendova, L. Kovarova, Z. Malac // *Proceedings of the 60th SPE Annual Technical Conference held San Francisco, Ca., 5th-9th May*. – 2002. – P. 596.

127. Valera T. S. Effect of phyllite as a filler for pvc plastisols / T. S. Valera, A. P. Ribeiro, F. R. Valenzuela-Diaz. // *ANTEC 2002. Proceedings of the 60th SPE Annual Technical Conference held San Francisco, Ca., 5th-9th May 2002*. – P. 520.

128. Sun S. Interfacial structures and mechanical properties of PVC composites reinforced by CaCO₃ with different particle sizes and surface treatments/ S.Sun, C.Li, L.Zhang, H.Du, J.Burnell-Gray// *Polym. Int.* – 2006. – 55. – P.158-164.

129. Bryant W.S. Effect of calcium carbonate size and loading level on the impact performance of rigid PVC compounds containing varying amounts of acrylic impact modifier / W.S. Bryant, H.E. Wiebking. // *ANTEC 2002. Proc. of the 60th SPE Annual Technical Conference held San Francisco, Ca., 5th-9th May 2002*. – P. 571.

130. Niftaliev S. I. Study of influence of chemically precipitated calcium carbonate dispersity on properties of polyvinylchloride compositions / S. I. Niftaliev, L. V. Lygina, Y. S. Peregudov // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*. – 2012. – №55. – P. 64–66.

131. Гужеев В.В., Шулаткина Л.А., Мухина Т.П. Структура композиций на основе ПВХ и наноразмерного карбоната кальция / В.В. Гужеев, Л.А. Шулаткина, Т.П. Мухина, Л.И. Батуева // *Пластические массы*. - 2007. - № 8. - С. 14-17.

132. Jianfeng C. Nanoparticles offer performance boost in commodity materials / C. Jianfeng, J. Yun, W. Guoquan. // *Modern Plastics International*.– 2002.–№32.–P. 82–83.

133. Callhoun A. Use of calcium carbonate to enhance the physical properties of rigid vinyl products / A.Callhoun, R. W. Bradshaw, G. Mobley, J. Prince. // Vinyltec '99. Conference proceedings. Ontario, 12th-14th Oct.1999. – 1999. – P. 32–37.

134. Manhong Tian Effect of High-Energy Vibromilling on Interfacial Interaction and Mechanical Properties of PVC/Nano-CaCO₃ Composites/ Manhong Tian, Guangshun Chen and Shaoyun Guo//Macromolecular Materials and Engineering. – 2005. – Vol.290. – Is.9. – P.927-932.

135. Гужеев В.В. Исследование реологических и физико-механических свойств композиций на основе ПВХ и наноразмерного карбоната кальция/ В.В. Гужеев, В.Б. Мозжухин, Т.П. Мухина, В.И. Милов, Л.А. Шулаткина // Пластические массы. – 2008. - № 6. - С. 33-36.

136. Liu H. Ultraviolet light aging properties of PVC/CaCO₃ composites/ H. Liu, L. Dong., H. Xie, L. Wan and Z. Liu // J. Appl. Polym. Sci.- 2013. – 127. – P. 2749–2756.

137. Shimpi N.G. Dispersion of Nano CaCO₃ on PVC and its Influence on Mechanical and Thermal Properties./N.G. Shimpi, J. Verma, S. Mishra//Journal of Composite Materials. – 2009. – Vol.0. - P. 1-9.

138. Zhang H. Preparation of nano-sized precipitated calcium carbonate for PVC plastisol rheology modification / H. Zhang, J. F. Chen, H. K. Zhou, G. Q. Wang. // Journal of Materials Science Letters. – 2002. – №21. – P. 1305 – 1306.

139. Liu P. Thermal Stabilities of Poly(Vinyl Chloride)/ Calcium Carbonate (PVC/CaCO₃) Composites / P. Liu, M. Zhao, J. Guo. // Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. – 2006. – №45. – P. 1135–1140.

140. Xie X. Rheological and mechanical properties of PVC/CaCO₃ nanocomposites prepared by in situ polymerization / X. Xie, Q. Liu, R. Li. // Polymer. – 2004. – №45. – P. 6665–6673.

141. Sun R. Suppressing effect of CaCO₃ on the dioxins emission from poly(vinyl chloride) (PVC) incineration / [R. Sun, H. Irie, T. Nishikawa and others.]. // Polymer Degradation and Stability. – 2003. – №79. – P. 253–256.

142. Synthesis and characterization of PVC/montmorillonite nanocomposite / F. L. Gong, C. G. Zhao, M. Feng. // Journal of Materials Science. – 2004. – P. 293–294.

143. Zhu A. Effect of flexibility of grafted polymer on the morphology and property of nanosilica/PVC composites / A. Zhu, A. Cai, W. Zhou. // *Applied Surface Science*. – 2008. – Vol. 254. – Is. 13. - P. 3745–3752.
144. Chuayjuljit S. Mechanical properties and morphology of plasticized poly(vinyl chloride) nanocomposites filled with nanosilica / S. Chuayjuljit, N. Sukkasem. // *Advanced Materials Research*. – 2012. – Vol. 488-489. - P. 633–637.
145. Chen G. A Study on the Morphology and Mechanical Properties of PVC/nano - SiO₂ Composites / G. Chen, M. Tian, S. Guo. // *Journal of Macromolecular Science*. – 2006. – №45. – P. 709–725.
146. Shaffer M. S. Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly(vinylalcohol) composites / M. S. Shaffer, A. H. Windle. // *Adv. Mater.* – 1999. – №11. – P. 937–41.
147. Aybek A. S Thermally stimulated current analysis of Zn_{1-x}Cd_xO alloy films / A. S. Aybek, N. Baysal, M. Zor, E. Turan. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol.509. – Is.5. - P. 2530–2534.
148. Waleed E. M. The Influence of Cd(ZnO) on the Structure, Optical and Thermal Stabilities of Polyvinyl Chloride Nanocomposites / E. M. Waleed, A. Al-Ghamdi. // *Polymer Composites*. – 2011. – №32. – 7. – P. 1143–1147.
149. Polaskova M. Medical-Grade Polyvinyl Chloride Modified with Crystal Violet and Montmorillonite/ M. Polaskova, M. Sowe, I. Kuritka, T. Sedlacek, M. Machovsky, P. Sáha// *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. – 2010. – 15:1. – P.18-26.
150. Liu H. Novel-modified kaolin for enhancing the mechanical and thermal properties of poly(vinyl chloride)/H. Liu, L. Dong, C. Xiong// *Polym Eng Sci*. – 2012. – 52. – P.2071-2077.
151. Казарновский А.М. Использование лигнина в качестве наполнителя полимерных систем // *Обзорная серия: переработка ипластмас*. – М.: 1983. – С. 53.
152. Любешкина Е.Г. Лигнины как компонент полимерных композиционных материалов // *Успехи химии*. – 1983. – т.52. – 7. – С. 1196-1224.
153. Hornsby P. R. Zinc hydroxystannate-coated metal hydroxide fire retardants: fire performance and substrate-coating interactions / P. R. Hornsby, P. A. Cusack, M. Cross. // *Journal of Materials Science*. – 2003. – №38. – P. 2893–2899.

154. Hong P. Mechanochemical improvement of the flame-retardant and mechanical properties of zinc borate and zinc borate-aluminum trihydrate-filled poly(vinyl chloride) / P. Hong, G. Shaoyun, N. Yong. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2003. – №89. – P. 753–762.
155. Ismet Gokcel H. Effects of mixed metal stearates on thermal stability of rigid PVC / H. Ismet Gokcel, D. Balkose, U. Kokturk. // *European Polymer Journal*. – 1999. – №35. – P. 1501–1508.
156. Bin L. A study of the thermal decomposition and smoke suppression of poly(vinyl chloride) treated with metal oxides using a cone calorimeter at a high incident heat flux / L. Bin. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2002. – №78. – P. 349–356.
157. Mamunya Y.P. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders / Y. P. Mamunya, V. V. Davydenko, P. Pissis, E. V. Lebedev. // *European Polymer Journal*. – 2002. – №38. – P. 1887–1897.
158. Pike R.L. New copper(I) complexes as potential smoke suppressants for polyvinyl chloride/ R.L. Pike, W.H. Starnes, P.M. Graham, J.T. Maeyer// *ACS Polymeric Materials: Science and Engineering. Fall Meeting 2000. Volume 83.* Washington, D.C., 20th-24th Aug. – 2000. – P.97.
159. Elashmawi I.S. Structure and performance of ZnO/PVC nanocomposites / I. S.Elashmawi, N. A. Hakeem, L. K. Marei, F. F. Hanna. // *Physica B*. – 2010. – №405. – P. 4163–4169.
160. Ning Young Flame-retardant and smoke-suppressant properties of zink borate and aluminum trihydrate-filled rigid PVC./ Young Ning, Shaoyun Guo//*J. Of Applied Polymer Science*. – 2000. – 77. – No.14. – P. 3119-3127.
161. Kaczmarek H. Influence of UV-irradiation on poly(vinyl chloride) modified by iron and cobalt chlorides/ H. Kaczmarek, J. Kowalonek, D. Oldak // *Polymer Degradation and Stability*. – 2003. – 79. – No.2. – P.231-240.
162. Gupper A. Degradation of poly(vinyl chloride) with different additives studies by micro raman spectroscopy / A. Gupper, P. Wilhelm, M. Schiller. // *Polymers and Polymer Composites*. – 2003. – №11. – P. 123 – 132.

163. Thomas N. L. Evaluation of flame retardants and smoke suppressants for rigid PVC / N. L. Thomas, R. J. Harvey. // PVC 2002: Towards a Sustainable Future. Proceedings of a conference held Brighton, 23-25 April 2002. – 2002. – P. 590–601.

164. Hornsby P. R. Novel zinc hydroxystannate-coated fillers as fire retardant and smoke suppressant additives for halogenated polymers / P. R. Hornsby, P. A. Cusack. // Antec '98. Volume III. Conference proceedings. Atlanta, Ga., 26th-30th April 1998. – 1998. – P. 3310–3312.

165. Золотарев В.М. Регулирование свойств композиций на основе поливинилхлорида с использованием стабилизаторов, не содержащих свинец, для изоляции кабельной продукции / В.М. Золотарев, Е.В.Чулеева, В.Л. Чулеев//Электротехника та електромеханіка. – 2013. - №4. – С.54-59.

166. Reddy J. E. Trends and challenges in liquid mixed metal stabilizers / J. E. Reddy, J. A. Hackett, J. I. Ford. // Vinyltec 2002. Compounding polyvinyl chloride in the 21st century. Proceedings of a conference held Itasca, Il., 30th-2nd Oct.2002. – 2002. – P. 231–253.

167. Ferm D. J. Low-smoke, thermally stable, lead- free flexible pvc compounds / D. J. Ferm, R. Leeuwendal, K. K. Shen. // PVC 2002: Towards a Sustainable Future. Proceedings of a conference held Brighton, 23rd-25th April 2002. – P. 579–589.

168. Buan-delos Santos L. Low extractable, low blush, low color PVC with improved processability for medical application / L. Buan-delos Santos, D. Laurin, D. Lynch. // Antec 2000.Conference proceedings. Orlando, Fl., 7-11 May, 2000. – №533.

169. Balkose D. Synergism of Ca/Zn soaps in poly(vinyl chloride) thermal stability / D. Balkose, H. Ismet Gokcel, S. Evren Goktepe // European polymer journal. – 2001. – 37. – P. 1191-1197.

170. Markarian J. Advances in PVC heat and light stabilization / J. Markarian. // Plastics Additives & Compounding. – 2004. – P. 46–49.

171. Lin Meijuan Zhang. Application of Ca-Zn composite heat stabilizer in PVC / Lin Meijuan Zhang, Wengong Wang Wen // Modern Plastics Processing and Applications – 2005. – №1. – P. 51-54.

172. Schiller M. New generation of lead-free stabilisers - non-dusting melt products / M.Schiller, G. Zuschnig, A. Egger, C. Videler. // PVC '99. Conference proceedings. Brighton, 20th-22nd April 1999. – 1999. – P. 370–376.

173. Stipanelow Vrandecic N., Klaric I., Roje U. Effect of Ca/Zn stabilizer on thermal degradation of poly(vinyl chloride)/chlorinated polyethylene blends // Polymer Degradation and Stability. – 2001. – 74. - № 2. – P. 203–212.

174. Edge M. New look at the mechanistic action of costabilizers for poly(vinyl chloride) / M. Edge, H. Chaudhry, N.S. Allen // Polymer Preprints. – 2001. – Vol.42. – No.2. - p.874-875.

175. Mur G. Mixed for Ca/Zn thermal stabilizers for weatherable rigid PVC / G. Mur, R. Madgwick// Journal of Vinyl & Additive Technology.–1995. Vol.1.–No.1.–P. 5–9.

176. Золотарев В.М. Определение структурно-чувствительного показателя и константы скорости старения полимерных композиций на основе поливинилхлорида для изоляции кабельно-проводниковой продукции / В.М. Золотарев, В.Л. Чулеев, Е.В. Чулеева, Л.Г. Василец // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2013. - №17(990). – С.70-78

177. Demir H. Effect of additives on flexible PVC foam formation / H.Demir, M. Sipahioglu, D. Balkose, S. Ulku. // Journal of Materials Processing Technology. – 2008. – №195. – P. 144–153.

178. Масюк А.С. Вплив полівінілового спирту на закономірності одержання і морфологію Ва-Zn вмісних силікатних матеріалів / А.С. Масюк, В.Є. Левицький, М.В. Чекайло // Вісник НУ “Львівська політехніка”, Хімія, технологія речовин та їх застосування”.- Львів. – 2015. - №812. – С. 131-136.

179. Wunderlich B. Macromolecular Physic. Vol. I. / B. Wunderlich. – New York: Academic Press, 1973. – 388p.

180. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.:Химия.-1990.- 432с.

181. Новосёлова Н.В. Энтальпии смешения эфиров фталевой кислоты с поливинилхлоридом / Н.В. Новосёлова, Л.Я. Цветкова, Ю.А. Лебедев и др.. // Журнал общей химии. – 1991. – Т.61. - №1. – ст. 75-79.

182. 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.

183. Levytskyj V. The influence of polystyrene modifier and plasticizer nature on the properties of poly(vinyl chloride) / Laruk Yu., Huminetsky T., Sikora J. // *Chemistry&Chemical Technology*. – 2015. - №2. – P.199-203.

184. 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.

185. Ларук Ю.В. Вплив міжмолекулярних взаємодій на сумісність полівінілхлориду і полістиролу в діестерфталатних пластифікаторах / Ю.В. Ларук, А.М. Калагурка, В.Є. Левицький // Вісник НУ “Львівська політехніка”, “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2014. - № 787– С. 425-428.

186. V. Levytskyj, Y. Laruk, A. Masyuk // *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 Frantisek Greskovic Kosice, 2014 – P. 176-196.*

187. Ларук Ю.В. Закономірності желювання модифікованих полівінілхлоридних матеріалів / Ю.В. Ларук, В.Є. Левицький // Вісник НУ “Львівська політехніка”, “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2015. - № 812 – С. 393-398.

188. Ларук Ю.В. Вплив полістирольного модифікатора на реологічні властивості полівінілхлоридних пластикатів/ Ю.В. Ларук, В.Є. Левицький // II міжнародна науково конференція «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (АРСТОС2), 5-7 листопада 2015 р.: зб. тез допов. – Львів, 2015. – С. 59

189. Nakajima N. Effect of plasticizer type on gelation and fusion of PVC plastisol, dialkyl phthalate series / N. Nakajima, S. Kwak. // *Journal of Vinyl Technology*. – 1991. – Vol. 13. – Is. 4. - P. 212–222.

190. Климов Д. М. Вязкопластические течения. Динамический хаос, устойчивость, перемешивание / Д. М. Климов, А. Г. Петров, Д. В. Георгиевский. – М: Наука, 2005. – 394 с.

191. Пат. 102984. Україна, МПК C08L27/06 Полівінілхлоридна композиція / Левицький В.Є., Ларук Ю.В.; заявник і власник патенту - Національний університет "Львівська політехніка".-№u201505639; заявл.08.06.2015; опубл.11.11.2015, бюл. №22.

192. 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.

193. Барштейн Р. С. Пластифікаторы для полимеров / Р. С. Барштейн, В. И. Кирилович, Ю. Е. Носовский. – М: Химия, 1982. – 200 с.

194. Ларук Ю.В. Вплив природи термопласту-модифікатора на мігрування пластифікатора з полівінілхлоридних пластикатів / Ю.В. Ларук, В.Є. Левицький // Вісник НУ "Львівська політехніка", "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2013. - №761. – С. 421-426.

195. 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.

196. Ларук Ю.В. Вплив природи пластифікатора і полістирольного модифікатора на властивості полівінілхлоридних пластикатів та композитів / Ю.В. Ларук, В.Є. Левицький // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2014. - №6/11 (72). – С.4-8.

197. 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.

198. 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.

199. 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.

200. 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.

201. 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.

202. Ларук Ю.В. Вплив природи пластифікатора і полістирольного модифікатора на властивості полівінілхлоридних пластикатів та композитів / Ю.В. Ларук, В.Є. Левицький // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2014. - №6/11 (72). – С.4-8.

203. 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.

204. Kalambur V.S. Cellular Level Loading and heating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles / V.S. Kalambur, E.K. Longmire// Langmuir. – 2007. – 23. – P. 12329–12336.

205. Khedr M.H., Omar A.A., Abdel-Moarty S.A., “Magnetic nanocomposites: preparation and characterization of Co-ferrite nanoparticles”, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2006, 281, 8–14.

206. Kovalenko M.V. Fatty Acid Salts as Stabilizers in Size- and Shape-Controlled Nanocrystal Synthesis: The Case of Inverse Spinel Iron Oxide / M.V. Kovalenko, M.I. Bodnarchuk, R.T. Lechner, G. Hessler and others// *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – 129. – p. 6352–6353.
207. Khedr M.H. Magnetic nanocomposites: preparation and characterization of Co-ferrite nanoparticles /M.H. Khedr, A.A. Omar, S.A. Abdel-Moarty// *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2006. – 281. – p. 8–14.
208. V. Levytskyj, Y. Laruk, D. Samoiliuk, T. Humenetskyj // 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.
209. 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.
210. 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.
211. Феодосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация ПВХ. Изд. 2-е. - М: Химия, 1979. - ст. 204
212. Patrick S.G. Practical guide to polyvinyl chloride. – UK: Rapra Technology Limited, 2005. – 162 p.
213. Левицький В.Є. Фізико-хімічні закономірності модифікування полівінілхлоридних матеріалів полістирольними пластиками / Левицький В.Є., Ларук Ю.В., Кочубей В.В., Білий Л. М.// *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* – Т.51. - №3. – 2015. – С.83-89.
214. Gans B. Inkjet printing of polymers: State of the art and future developments / B. Gans, P. C. Duinevels, U. S. Schubert. // *Adv. Mater.* – 2004. – 16. - №3. – С. 203–213.
215. Lagunas A. Mechanistic Studies on the Conversion of Dicobalt Octacarbonyl into Colloidal Cobalt Nanoparticles / A. Lagunas, C. Jimeno, D. Font, L. Sola, M.A. Pericas// *Langmuir.* – 2006. – 22. – p. 3823–3829.

216. 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 (ІМФН), 17-18 травня 2012р.: тези допов. – Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2012. – С.Ф.13.

217. 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.

218. Balazs A.C. Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meets / A.C. Balazs, T. Emrick, T.P. Russel // Science. - 2006. – 314. – P. 1107–1110.

219. Bean C.P. Magnetic Granulometry and Super-Paramagnetism / A.C. Balazs, C.P. Bean, I.S. Jacobs // J. Appl. Phys. – 1956. – 27. – P. 1448–1452.

220. Ban I. The synthesis of iron-nickel alloy nanoparticles using a reverse micelle technique / I. Ban, M. Drofenik, D. Makovec // JMMM. – 2006. – 307. – p. 250–256.

221. Martinez-Mera I. Synthesis of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles without surfactants at room temperature / I. Martinez-Mera, M.E. Espinoza-Pesqueira, R. Perez-Hernandez, J. Arenas-Alatorre // Materials Letters. – 2007. – 61. – p. 4447–4451.

222. 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.

223. 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.

ДОДАТКИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”



“ЗАТВЕРДЖЕНО”

Проректор з наукової роботи

проф. Чухрай Н.І.

11 05 2015

ТИМЧАСОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ РЕГЛАМЕНТ
на виготовлення експериментальної партії
модифікованого полівінілхлориду масою 100 кг.

“РОЗРОБЛЕНО”

Професор кафедри ХТПП

[Signature] Левицький В.Є.

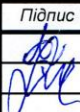


Аспірант кафедри ХТПП

[Signature] Ларук Ю.В.

Термін дії регламенту
до 31.12.2016

ЗМІСТ

1.	Характеристика продукції, яка виготовляється	3
2.	Матеріальний баланс процес	4
3.	Опис технологічного процесу	5
3.1	Підготовка сировини	5
3.2	Опис технологічної схеми	5
3.2.1.	Опис двостадійного змішувача	6
4.	Норми технологічного режиму	7
5.	Аналітичний контроль	8
6.	Можливі неполадки в роботі та способи їх усунення	8
7.	Загальні положення роботи лінії за нормальних умов	9
8.	Охорона навколишнього середовища	9
9.	Основні правила безпеки ведення технологічного процесу	10
10.	Технологічна схема	12
	Додатки	13

Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	Тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії модифікованого полівінілхлоридного матеріалу масою 100 кг	Літ.	Аркуш	Аркушів
Розроб.		Ларук		05.05.15				1
		Левицький						
Н. Контр.		Мельник		08.05.15				
Затверд.								

1. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКЦІЇ, ЯКА ВИГОТОВЛЯЄТЬСЯ

Пластифікований матеріал виготовляється на основі полівінілхлориду (ПВХ) модифікованого термопластичним додатком. Отримують попереднім розчиненням полістирольного додатку у пластифікаторі з наступним змішуванням з ПВХ. Як полістирольний модифікатор використовують: суспензійний полістирол, удароміцний полістирол, акрилонітрилбутадієнстирольний (АБС) каучук. Виготовлення еластичних виробів загальнотехнічного та спеціального призначення зі зменшеним ступенем вивільнення пластифікатора, перед якими ставиться завдання можливості регулювання пружно-пластичних характеристик.

Склад вихідної сировини наведений в табл. 1.1.

Вихідні компоненти повинні відповідати вимогам наведеним в табл.1.2.

Таблиця 1.1

Склад вихідної сировини для створення

№ з/п	Назва сировини	Нормативний документ	Склад вихідної сировини, мас.ч.
1	ПВХ	ГОСТ 14332-78	100±0,1
2	Діоктилфталат	ГОСТ 8728-88	30±0,1
3	Полістирольний модифікатор (суспензійний полістирол, удароміцний полістирол, акрилонітрилбутадієнстирольний каучук).	ТУ 2214-126-05766801-2003 ГОСТ 12271-76	2,8±0,1

Таблиця 1.2

Характеристика вихідної сировини

№ з/п	Найменування сировини	Номер ISO, ГОСТ або ТУ	Показники, обов'язкові для перевірки	Показники обов'язкові для перевірки	Примітки, методи досліджень
1.	ПВХ	ISO 1628-2 ISO 60 ISO 1269	1. Зовнішній вигляд – однорідний порошок білого кольору. 2. Коефіцієнт Фікенчера – 66. 3. Насипна густина, 460-560 кг/м ³ . 4. Масова доля вологи та летких – не більше 0,3 %.	1. Зовнішній вигляд. 2. Леткі речовини.	ГОСТ 14332-78
2.	Діоктилфталат	ГОСТ 8728-88	1. Молекулярна маса – 390 г/моль. 2. Густина – 984 кг/м ³ . 3. Динамічна в'язкість при 25 °С – 80-85 мПа·с.	1. Зовнішній вигляд.	ГОСТ 8728-88

3.	Полістирол (суспензійний, удароміцний)	ТУ 2214-126- 05766801- 2003	1. Зовнішній вигляд – гранули неправильної форми. 2. Молекулярна маса – 30- 500 тис. 3. Насипна густина – 614 кг/м ³ . 4. Теплостійкість за Віка – 80- 92 °С.	1. Зовнішній вигляд.	ТУ 2214-126- 05766801- 2003
4.	АБС пластик	ГОСТ 12271-76	1. Зовнішній вигляд – гранули без сторонніх включень. 2. Масова доля вологи та летких – не більше 0,5 %. 3. Масова доля залишкового мономеру стиролу – не більше 0,1 %. 4. Теплостійкість за Віка – 88- 92 °С.	1. Зовнішній вигляд.	ГОСТ 12271-76

2. МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС ПРОЦЕСУ

Таблиця 2.1

Коефіцієнти технологічних втрат по стадіях

№ з/п	Стадія процесу	Норми технологічних втрат, %
1.	Підготовка сировини: а) завантаження ПВХ б) завантаження полістирольного модифікатора в) завантаження пластифікатора	0,01 0,01 0,01
2.	Модифікування: а) змішування ПВХ з розчином модифікатора б) вивантаження ПВХ пластикату	0,01 0,02
3.	Пакування	0,01

Таблиця 2.2

Норми витрат сировини на 1 кг модифікованого полівінілхлориду
(з врахуванням втрат)

№ з/п	Найменування сировини	Номер ГОСТ або ТУ	Розхід на 1 кг матеріалу, кг
1.	ПВХ	ТУ У 24.1-33129683-004:2011	1,04
2.	Полістирольний модифікатор (суспензійний полістирол, удароміцний полістирол, акрилонітрилбутадієнстирольний каучук)	ТУ 2214-126-05766801-2003 ГОСТ 12271-76	0,2856
3.	Діоктилфталат	ГОСТ 8728-88	0,303

3. ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

Процес виготовлення модифікованого полівінілхлориду складається з таких стадій:

1. Підготовка сировини.
2. Завантаження пластифікатора та полістирольного модифікатора у двохстадійний змішувач.
3. Розчиненням полістирольного модифікатора у діоктилфталаті.
3. Завантаження полівінілхлориду.
4. Змішування полівінілхлориду з розчином полістирольного модифікатора.
5. Желювання суміші.
6. Екструзія та гранулювання матеріалу.
7. Пакування

3.1 Підготовка сировини

Для виготовлення модифікованого полівінілхлоридного матеріалу використовується сировина при наявності паспорту якості.

Сировина, яка поступає на виробництво, аналізується в лабораторії за показниками для перевірки якості.

Транспортування і зберігання ПВХ – згідно ГОСТ 14332-78.

Транспортування і зберігання діоктилфталату – згідно ГОСТ 8728-88.

3.2 Опис технологічної схеми

Полівінілхлорид з ємності 1 подається на сито 4 і в другу ємність двостадійного змішувача 5.

В першу ємність двостадійного змішувача 8 з вагового мірника 6 поступає пластифікатор, а з бункера 7 - полістирольний модифікатор. Розчинення полістирольного модифікатора відбувається за температури 100⁰С впродовж 1 год. Після розчинення суміш потрапляє в другу ємність двостадійного змішувача 9 де відбувається її суміщення з ПВХ, а також желювання та набрякання ПВХ пластикату за температури 90⁰С впродовж 40 хв.

Режим процесу екструзії: температура циліндра – 403 – 423 К; температура головки 428 – 443 К; частота обертання шнека 12 – 20 об/хв.

Операції змішування компонентів, пластифікації і гомогенізації маси відбуваються в екструдері 5, з якого, через щільну головку, перетискується у вигляді нескінченно довгої стрічки пластикату і транспортером неперервно подається в дробарку-гранулятор 10, де ріжеться на гранули. Гранульований ПВХ матеріал після просіву на вібраційному ситі 4 подається на зважування та пакування.

3.2.1 Опис двостадійного змішувача

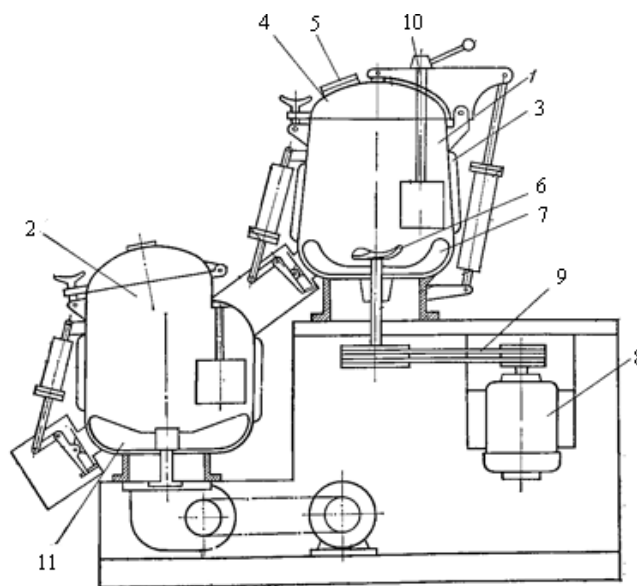


Рис. 1 Двостадійний змішувач

Змішувач обладнаний двома камерами – для “гарячого” (1) та “холодного” (2) змішування, встановленими разом з електродвигунами роторів. Обігрів верхньої камери проводиться рідким теплоносієм (гліцерин, мінеральне масло), який циркулює в сорочці (3). Верхня камера закривається відкидною кришкою (4), на якій розташований завантажувальний люк (5). У верхній камері на валу встановлений комбінований ротор, що складається з крильчатки (6) та лопатевого диску (7). Привід ротора здійснюється від двохшвидкісного електродвигуна (8) через клиноремінну передачу (9). Для керування напрямком потоків

змішаного матеріалу у верхній камері встановлено направляючу лопатку. В середині пустої осі лопатки (10) розташована термопара, що контролює температуру маси. Вивантажування суміші з верхньої камери проходить через розвантажувальний люк. Нижня камера (2) має охолоджуючу сорочку. Перемішування суміші в нижній камері здійснюється двохлопатовим ротором (11), для приводу якого використовується двошвидкісний електродвигун. Готова суміш вивантажується через розвантажувальний люк.

У верхній камері під час нагрівання проходить розчинення полістирольного модифікатора у пластифікаторі. Після повного розчинення полістиролу суміш переміщується у нижню камеру в котрій відбувається її охолодження, після якого в камеру подається ПВХ. Перемішування суміші в нижній камері проводиться дволопатовим ротором, для приводу якого використовується двошвидкісний електродвигун. Готова суміш вивантажується через розвантажувальний люк.

Модифікований полівінілхлорид зважують на вагах типу РН-10Ц134 згідно ТУ 26-06-575 і упаковують у поліетиленові мішки по 10 кг згідно з ГОСТ 17811-78.

4. НОРМИ ТЕХНОЛОГІЧНОГО РЕЖИМУ

Таблиця 4.1

№ з/п	Найменування операції	Склад сировини	Тривалість операції, год	Температура, °С	Тиск, МПа
1	Приготування сировини: а) змішування полістирольного модифікатора з пластифікатором; б) розчинення модифікатора.	ДОФ Полістирольний модифікатор	0,1	20±5	0,1
			1	100±5	
2	Модифікування: а) змішування ПВХ з розчином модифікатора; б) желювання та набрякання.	ДОФ ПС ПВХ	1	20±5	0,1
			0,67	90±1	0,1
3	Гранулювання або вальцювання	ПВХ пластикат	0,2	130±1; 150±1	0,1
			0,2	140±1	

5. АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ

Таблиця 5.1

№ з/п	Найменування стадії процесу	Контрольні параметри, ISO, ГОСТ або ТУ	Частота контролю	Норми або технологічні показники	Методи випробувань і засоби контролю
1	ПВХ	1. Зовнішній вигляд 2. Вміст вологи	кожна партія	Білий порошок ≤ 0,3%	Візуально ГОСТ 14332-78
2	Розчинення полістирольного модифікатора	1. Зовнішній вигляд 2. Температура	кожна партія 30 хв	Однорідність розчину, без включень 100±5 °С	Візуально Термометр опору ТСМ 0679-425-28 межа виміру від -50°С до 200°С
3	Змішування розчину модифікатора з ПВХ	Температура	30 хв	20±5 °С	Термометр опору ТСМ 0679-425-28 межа виміру від -50°С до 200°С
4	Желювання	Температура	30 хв	90±1 °С	Термометр опору ТСМ 0679-425-28 межа виміру від -50°С до 200°С
5	Пакування	Маса	кожна партія	25 кг	Ваги принципу РН-1-Ц134 ТУ 26-06-575

6. МОЖЛИВІ НЕПОЛАДКИ В РОБОТІ ТА СПОСОБИ ЇХ УСУНЕННЯ

Таблиця 6.1

№ з/п	Опис неполадок	Можливі причини	Дії персоналу і способи усунення неполадок
1	Зупинка мішалки змішувача	Поломка електродвигуна	Зупинити подачу сировини Усунути несправність
2	Підвищена в'язкість композиції	Надмірне завантаження ПВХ Низька температура у змішувачі	Відрегулювати подачу ПВХ Підвищити температуру у змішувачі

7. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ РОБОТИ ЛІНІЇ ЗА НОРМАЛЬНИХ УМОВ

Важливо контролювати наявність сировини і її відповідність вимогам технічних умов, справність апаратів та електрообладнання.

Усі хто працюють у виробництві модифікованого ПВХ пластикату, мають бути забезпечені спеціальним одягом згідно з ДСТУ EN 340-2001 та ДСТУ EN 14605:2007, засобами захисту очей згідно з ДСТУ EN 166-2001, засобами захисту рук згідно з ГОСТ 12.4.010-75.

Контроль повітря робочої зони під час виготовлення модифікованого ПВХ пластикату необхідно здійснювати згідно з методичними вказівками «Контроль содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны» № 3936.

Приміщення, освітлення, устаткування і технологічні операції під час виробництва модифікованого ПВХ-пластикату мають відповідати СніП 11-4, ГОСТ 12.2.003-91, ГОСТ 12.3.002-75, ГОСТ 12.1.003-83 та СП1042.

Під час виробництва необхідно дотримуватися заходів, що гарантують безпеку праці і керуватися вимогами ДСТУ 2272-93, ГОСТ 12.1.114-82.

Щоб уникнути електротравм, слід передбачити надійне заземлення електроустановок та ізолювання електропроводок і керуватися вимогами ДСТУ 7237:2011 Система стандартів безпеки праці. Електробезпека. Загальні вимоги та номенклатура видів захисту ДСТУ ІЕС 61140:2005, “Захист проти ураження електричним струмом. Загальні аспекти щодо установок та обладнання”.

Загальні санітарно-гігієнічні вимоги до повітря робочої зони під час технологічного процесу виробництва модифікованого ПВХ пластикату мають відповідати ДСТУ 6089:2009 “Повітря робочої зони”.

У виробничому приміщенні, де виробляється модифікований ПВХ пластикат, має бути передбачена припливно-витяжна вентиляція точно за кратністю теплообміну з СніП 11.4-05.

Приміщення має відповідати вимогам пожежної безпеки згідно з ДСТУ 2272:2006.

8. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Відходи модифікації полівінілхлориду відсутні.

Стічними водми виробництва є вода після миття реактора і хімічного посуду. Стічні води при одержання модифікованого полівінілхлориду дозволяється зливати в каналізацію згідно СніП 2.04.01-91.

Викидів в атмосферу при модифікації полівінілхлориду немає.

9. ОСНОВНІ ПРАВИЛА БЕЗПЕКИ ВЕДЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

При модифікації полівінілхлориду використовують речовини, які мають ту чи іншу ступінь токсичності.

Процес модифікації проводять у змішувачі з нагрівом. Регулюється температура автоматично. Допуск персоналу до обладнання дозволяється після проведення інструктажу, навчання на робочому місці і здачі екзамену.

Технологічний процес одержання модифікованого полівінілхлориду за протипожежними нормами відноситься до категорії Б, за санітарними нормами – до групи ПІ б, за класифікацією ПУЕ – П-І.

Причиною аварій, пожеж, нещасних випадків можуть бути порушення правил експлуатації обладнання, технологічного режиму і правил техніки безпеки.

Для запобігання таких випадків потрібно дотримуватись наступного:

- чітко витримувати норми технологічного режиму;
- експлуатувати обладнання згідно правил його експлуатації;
- чітко слідкувати за справністю заземлення електрообладнання;
- працювати у відповідному спецодязі.

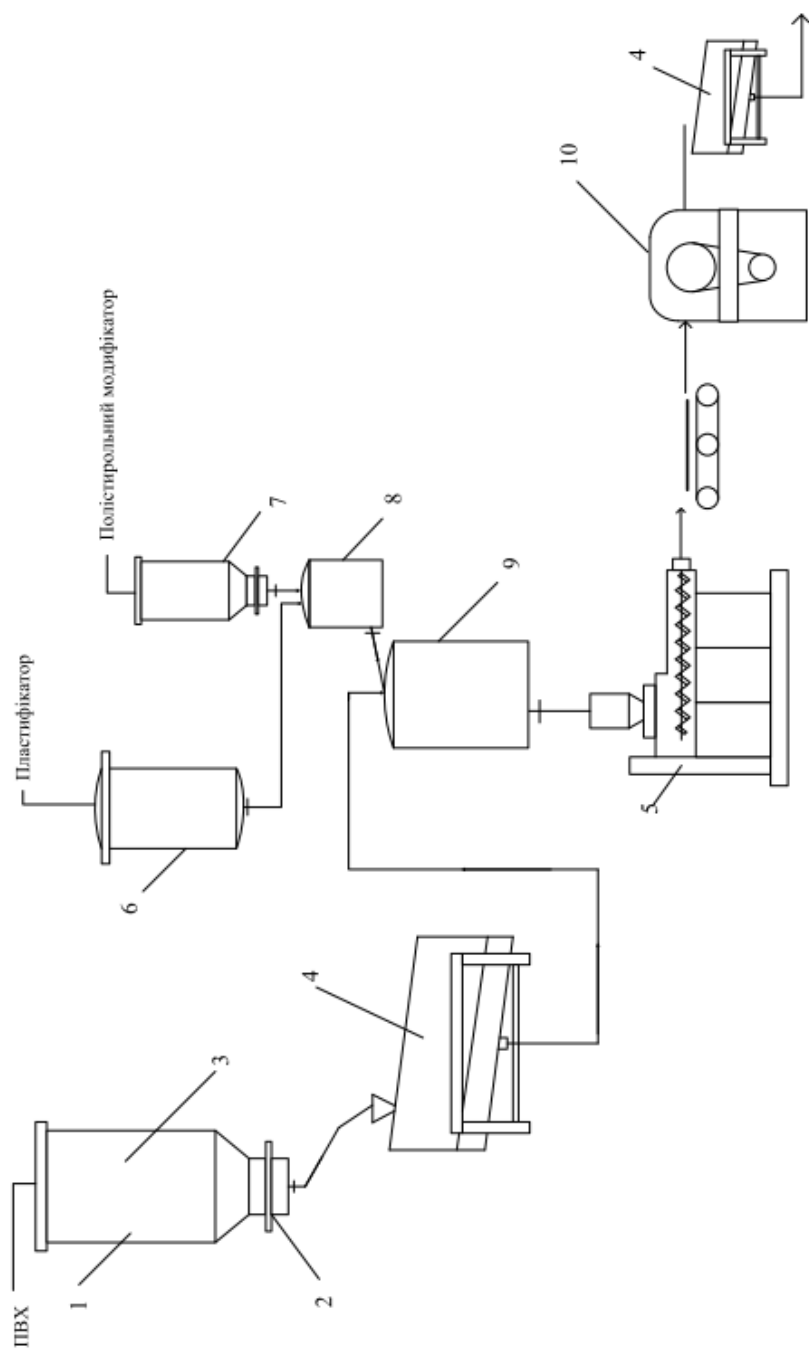
Для гасіння пожежі використовують вуглекислотні вогнегасники, пісок, покривало.

Готовий продукт не вибухонебезпечний, не токсичний. У відкритому полум'ї загоряється. Готовий продукт, який загорівся гасять водою.

Пожежні, токсикологічні властивості сировини і готового продукту наведені в табл.

№ з/п	Найменування речовини	Характеристика речовини	Густина при 20°	Температура, °С		Засоби пожежо-гасіння	Токсична дія на організм людини	Гран. доп. конц.	Захисний спец. одяг
				кип.	спал.				
1	ПВХ	Білий порошок	1350 – 1450 кг/м ³	-	320	Вода, кошма, вогнегасник ОХП-10	При нагріві може частково розкладатись з виділенням хлориду водню та вуглекислого газу.	300 г/м ³	Халат, респіратор
2	Діоктилфталат	Безбарвна рідина	980 кг/м ³	385	200	Вода, кошма, вогнегасник ОХП-10	При великих концентраціях в повітрі, чи потраплянні в організм може викликати важкі ураження печінки, шлунку, слизових оболонок. При одноразовому контакті зі слизовою оболонкою ока чи шкірою подразнюючої дії не спостерігається.	7,9 мг/м ³	Халат, комбінезон, гумові рукавиці, респіратор
3	Полістирол (суспензійний, удароміцний)	Гранули	1060 кг/м ³	-	343	Вода, кошма, вогнегасник ОХП-10	При кімнатній температурі не шкідливий для організму людини. При високій температурі можуть утворюватись пари шкідливі для дихальної системи.	Стирол – 5 мг/м ³	Халат, респіратор
4	АБС пластик	Гранули	1040 кг/м ³	-	343	Вода, кошма, вогнегасник ОХП-10	При переробці в повітря можуть потрапляти пари стиролу, які викликають подразнення дихальних шляхів; нітрилу акрилової кислоти, які викликають подразнення дихальних шляхів.	Стирол – 5 мг/м ³ ; Нітрил акрилової кислоти – 0,5 мг/м ³	Халат, респіратор

10. ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА



ІНСТРУКЦІЯ З ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ

Дана інструкція поширюється на усі роботи, що проводяться при виробництві модифікованого полівінілхлориду: розчинення полістирольного модифікатора у пластифікаторі, змішування з ПВХ, желювання, гранулювання, пакування.

При модифікації полівінілхлориду використовують діоктилфталат та полістирол. Діоктилфталат має слаботоксичні властивості. Токсична дія діоктилфталату на організм людини: малотоксичний, проте при великих концентраціях в повітрі, чи потраплянні в організм може викликати важкі ураження печінки, шлунку, слизових оболонок. Діоктилфталат, може викликати функціональні, а надалі і органічні зміни в центральній і периферійній нервовій системі. При одноразовому контакті зі слизовою оболонкою ока чи шкірою подразнюючої дії не спостерігається.

При роботі використовують електроприлади, електронагрівальні пристрої та установки.

До роботи допускаються особи, які пройшли інструктаж з т/б і склали іспит.

При нещасних випадках або при появі небезпеки аварії треба припинити роботу, знеструмити обладнання, надати першу допомогу потерпілому і терміново повідомити про те, що сталося, керівництво.

Перед початком роботи перевірити:

- справність електрообладнання і заземлення;
- наявність і справність індивідуальних засобів захисту (гумові рукавиці, захисна маска і окуляри);
- наявність індивідуальних засобів пожежогасіння (хімічний та вуглекислотний вогнегасник, покривало, пісок).

Після перевірки робітник одягає спецодяг і приступає до роботи.

ЗАХОДИ ПЕРШОЇ ДОПОМОГИ

У випадку ураження робітника електричним струмом необхідно відключити струм, винести потерпілого на повітря, при необхідності зробити штучне дихання. Про випадок повідомити керівництво. При термічних опіках першого ступеню (почервоніння) на опік накладають спиртовий компрес, після чого змащують маззю для опіків. При опіках другого ступеню накладають марлю, змочену 5% розчином перманганату калію і роблять пов'язку. При попаданні хімічних речовин в очі, їх необхідно промити великою кількістю проточної води з крана, при отруєнні хімічними речовинами потерпілого виносять на свіже повітря, звільняють від тісного одягу, терміново викликають швидку допомогу.

Про усі випадки аварій і нещасних випадків, що викликають травмування робітників, терміново повідомляють керівництво.

ІНСТРУКЦІЯ З ПРОТИПОЖЕЖНОЇ ТЕХНІКИ

1. До роботи допускаються особи, які пройшли інструктаж з протипожежної техніки.

2. Робота дозволяється тільки при наявності індивідуальних засобів пожежогасіння (пісок, ковдра, вогнегасники - вуглекислотний і хімічний), при діючій вентиляції і наявності води.

3. Всі горючі речовини необхідно зберігати в спеціальних металічних ящиках з азбестовим футеруванням та подушкою з піску.

4. У випадку виникнення пожежі на дільниці слід терміново повідомити пожежній службі заводу. Відключити подачу електроенергії та приступити до гасіння, використовуючи індивідуальні засоби пожежогасіння:

- при займанні ЛЗР та інших хімічних речовин використовувати пінний вогнегасник, пісок, ковдру, а також розпилену воду.

- при займанні електрообладнання або електропроводки – вуглекислотний вогнегасник типу ОУ.

ПЕРЕЛІК НОРМАТИВНИХ ДОКУМЕНТІВ

Номер ДСТУ, ГОСТ чи ТУ	Назва ДСТУ, ГОСТ чи ТУ
ДСТУ EN 340-2001	Одяг спеціальний захисний. Загальні вимоги
ДСТУ EN 14605:2007	Одяг захисний. Захист від рідких хімікатів.
ДСТУ EN 166-2001	Засоби індивідуального захисту очей
ДСТУ 7237:2011	Система стандартів безпеки праці. Електробезпека. Загальні вимоги та номенклатура видів захисту
ДСТУ ІЕС 61140:2005	Захист проти ураження електричним струмом.
ДСТУ 6089:2009	Повітря робочої зони.
ДСТУ 2272:2006	Пожежна безпека. Терміни та визначення
ГОСТ 12.2.003-91	ССБТ. Оборудование производственное. Общие требования безопасности
ГОСТ 12.3.002-75	ССБТ. Процессы производственные. Общие требования безопасности
ГОСТ 12.4.010-75	ССБТ. Средства индивидуальной защиты. Рукавицы специальные. Технические условия
ГОСТ 15139-69	Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы)
ГОСТ 17811-78	Мешки полиэтиленовые для химической продукции.
ГОСТ 18995.1-73	Продукты химические жидкие. Методы определения плотности.
ГОСТ 8728-88	Пластификаторы. Технические условия
ТУ У 24.1-33129683-004:2011	Полівінілхлорид суспензійний
ТУ 2214-126-05766801-2003	Полістирол
СНиП 11-4	Естественное и искусственное освещение. Нормы проектирования.
СНиП 11.04-05	Отопление, вентиляция и кондиционирование
СП 1042-73	Санитарные правила организации технологических процессов и гигиенические требования к производственному оборудованию

ТОВАРИСТВО З ДОДАТКОВОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ



СТРИЙ АВТО



«Затверджую»

Директор ТзОВ «Стрий Авто»
Карплюк Ю.Я.

« 2 » 150 2 грудня 2014 р.

А К Т

промислових випробувань експериментальної партії виробів з композиційного матеріалу на основі модифікованого полівінілхлоридного пластикату

Ми, що нижче підписалися: заступник директора з виробництва ТзОВ «Стрий Авто» Ботвин Р.О., головний технолог Павлюк М.Я., професор кафедри хімічної технології переробки пластичних мас Левицький В.Є., аспіранти Національного університету «Львівська політехніка» Ларук Ю.В. і Масюк А.С. склали даний акт про те, що на дільниці переробки пластмас ТзОВ «Стрий Авто» в період з 17.11.2014 р. по 21.11.2014 р. виготовлена партія виробів для герметизації з'єднань «Комбінована ущільнююча втулка» у кількості 150 шт. з композиційного матеріалу на основі полівінілхлориду (100 мас. ч.), суспензійного полістиролу (2,8 мас. ч.), диоктилфталату (30 мас. ч.) та комбінованого силікатного модифікатора (2 мас. ч.), розробленого на кафедрі хімічної технології переробки пластичних мас Національного університету «Львівська політехніка» під час виконання науково-дослідної роботи «Розроблення термопластичних та термореактивних плівкових матеріалів на основі модифікованих полімер-неорганічних (нано)композитів». Силікатний модифікатор являє собою полімер-силікатні утворення на основі сумісно осаджених Na-рідкого скла і полівінілового спирту під дією барію і цинку хлоридів.

Формування виробів здійснене на термопластавтоматі Toshiba 1S100E в автоматичному режимі з використанням стаціонарної двогніздної форми за наступними оптимізованими технологічними параметрами – температура зон матеріального циліндра: 1 зона – 155 °С, 2 зона – 165 °С, 3 зона – 175 °С, температура сопла – 180 °С, температура форми – 45 °С, тиск лиття – 90 МПа. Технологічна карта виготовлення виробу наведена в додатку (табл.1).

На підставі проведених випробувань зроблені наступні висновки:

- виготовлення виробів литтям під тиском за встановленим технологічним режимом з модифікованих полівінілхлоридних пластикатів не ускладнене; відформовані вироби є якісними, без дефектів;
- за пружно-пластичними та теплофізичними характеристиками відформовані вироби переважають вироби з немодифікованих полівінілхлоридних пластикатів (додаток, табл.2)
- підтверджено термостабілізуючу дію комбінованого полімер-силікатного модифікатора.

Прийнято рішення про використання даного матеріалу для виготовлення виробу «Комбінована ущільнююча втулка» в умовах ТзОВ «Стрий Авто».

Заступник директора з виробництва
Головний технолог
Професор каф. ХТПП
Аспірант НУ «Львівська політехніка»
Аспірант НУ «Львівська політехніка»

Ботвин Р.О.
Павлюк М.Я.
Левицький В. Є.
Ларук Ю. В.
Масюк А. С.

Додаток

до акту промислових випробувань експериментальної партії виробів з композиційного матеріалу на основі модифікованого полівінілхлоридного пластикату

Таблиця 1

Технологічна карта виготовлення виробу «Комбінована ущільнююча втулка»
методом лиття під тиском

Виріб				Маса відливки	
Комбінована ущільнююча втулка				18,9	
Матеріал				ПТР, г/10 хв	
Модифікований полівінілхлоридний пластикат				9,9	
Метод виготовлення		Тип машини		Форма	
Лиття під тиском		Toshiba 1S100E		стаціонарна, двогніздна	
Температурний режим					
I зона	II зона	III зона	Температура сопла		Температура форми
155	165	175	180		45
Час по стадіях, с					
Витримка під тиском		Витримка на охолодження		Тривалість циклу	
6,5		9		18	
Тиск лиття (за манометром), МПа					
90					

Таблиця 2

Пружно-пластичні та теплофізичні властивості модифікованих ПВХ пластикатів

Склад матеріалу, мас. ч.				Показники			
				Число пружності S, %	Число пластичності P, %	Число твердості H, МПа	Теплостійкість за Віка, T °C
ПВХ	ДОФ	ПС	ПСМ				
100	30	–	–	40,57	59,43	62,19	38,2
100	30	2,8	–	59,00	41,00	101,15	40,0
100	30	2,8	2	80,36	19,64	113,74	48,7