

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**КАТРУК ДІАНА СЕРГІЇВНА**

УДК 678.764.4:743.22:546.284

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЙ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ**  
**ПОЛІЕСТЕР - ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНИХ ЗВ'ЯЗНИХ**

**05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів**

Подається на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Д. Катрук Д.С. Катрук  
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник

Левицький Володимир Євстахович  
доктор технічних наук, професор

Ідентичність всіх примірків  
засвідчую:

Вчений секретар спеціального  
вченої ради Д 35.052.07, 19



Дзінек Б.О.

## АНОТАЦІЯ

**Катрук Д.С. Основи технологій одержання композитів на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних.** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів. – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерство освіти і науки України, Львів, 2018.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливої науково-технічної проблеми – розробленню технологічних засад одержання композитів на основі модифікованих поліестер-полівінілхлоридних зв'язних та дрібнодисперсних наповнювачів з підвищеними міцнісними, теплофізичними, антикорозійними та адгезійними властивостями.

Розроблено ефективний метод модифікування ненасичених поліестерних олігомерів полівінілхлоридом (ПВХ), який базується на підвищенні технологічної сумісності компонентів завдяки частковому розчиненню і набряканню макромолекул полівінілхлориду в стирольному розчині олігомеру та діестерфталатному пластифікаторі, що дало можливість одержати високотехнологічні матриці для полімерних композитів з дрібнодисперсними наповнювачами.

Інструментальними методами досліджень (скануюча електронна мікроскопія, ІЧ спектроскопія, фотоколориметрія, ротаційна реометрія) виявлено, що фізико-хімічні процеси, які відбуваються в складній багатокомпонентній системі, що містить ненасичені поліестерні олігомери, макромолекули полівінілхлориду, стирол і пластифікатор призводять до морфологічних змін у модифікованих поліестерних матеріалах та свідчать про виникнення активних специфічних взаємодій між поліестерною матрицею і макромолекулами модифікатора з утворенням матеріалів з напіввзаємопроникними сітками. Введення в поліестерну матрицю полівінілхлориду призводить до зміни інтенсивності смуг поглинання, їх перерозподілу та виникнення нових, зокрема зміщення максимумів

асиметричних валентних коливань  $-C=O$  груп, коливань  $CN$ -зв'язку вінільної групи та коливань зв'язку  $-C-O-$  в модифікованих поліестерних композиціях.

Виявлено, що тверднення поліестерних композицій в присутності ПВХ відбувається неоднорідно через стадію мікрогелеутворення. Введення полівінілхлориду в композиції на основі ненасичених поліестерних смол пришвидшує процес гелеутворення та зменшує час мікрогелеутворення досліджуваної системи.

Модифіковані полівінілхлоридом поліестерні зв'язні відзначаються більшими значеннями поверхневої твердості на 10 – 50 МПа, теплостійості за Віка на 10 – 15 К і міцності адгезійних з'єднань на 5 %, а також пониженими значеннями технологічної усадки на 10 – 15 %.

На підставі віскозиметричних та термометричних досліджень виявлено, що природа метал – силікатного наповнювача в значній мірі впливає на процес структурування модифікованих поліестерних смол: Ni-, Cu- вмісні силікатні наповнювачі пришвидшують тверднення ненасичених поліестерних смол, а Zn-, Co-вмісні сповільнюють. Модифіковані поліестерні матеріали з Co-, Ba-, та Cu-вмісними силікатними наповнювачами відзначаються збільшеними значеннями поверхневої твердості на  $\approx 25$  % та значеннями міцності адгезійних з'єднань на 5 МПа. Найвищими антикорозійними властивостями відзначаються модифіковані поліестер-полівінілхлоридні покриття на основі Ni - вмісного силікатного наповнювача.

Розроблено основи технологій одержання високонаповнених композиційних матеріалів на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних.

На підставі комплексного термічного аналізу встановлено, що для поліестерних матеріалів характерне багатостадійне проходження процесу термолізу. Виявлено, що  $Al_2O_3$  має промотуючий вплив на процеси дегідрохлорування ПВХ, а  $CaCO_3$  навпаки – інгібуючий вплив на процес термічного розкладу полівінілхлориду завдяки його здатності адсорбувати на своїй поверхні продукти розкладу ПВХ.

Поліестер-полівінілхлоридні композити з неорганічними дрібнодисперсними наповнювачами  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  відзначаються підвищеними фізико – механічними (поверхневою твердістю на 12 – 17 МПа, ударною в'язкістю на 30 – 46 кДж/м<sup>2</sup>) та теплофізичними (теплостійкість за Віка становить 416 – 439 К) характеристиками. Поряд з підвищеними фізико-механічними характеристиками модифіковані поліестерні композити з неорганічними дрібнодисперсними наповнювачами відзначаються пониженими значеннями технологічної усадки матеріалу, що дозволяє передбачити їх використання як герметиків, замазок, а також у будівельній галузі для виробництва штучного каменю, наливних підлог, виробів з полімербетонів.

Розроблено принципову технологічну схему процесу одержання високонаповненого поліестер-полівінілхлоридного композиту, обґрунтовано технологічні стадії та здійснено вибір параметрів технологічного режиму.

*Ключові слова:* ненасичені поліестерні олігомери, полівінілхлорид, пластифікатор, модифікування, морфологія, структурування, наповнювач, композит.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### *Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

*Статті у виданнях України та в іноземних виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз*

1. Levytskyi V. Regularities of obtaining, morphology and properties of metal-containing polymer-silicate materials and polyester composites on their basis / V. Levytskyi, A. Masyuk, **D. Katruk**, M. Bratychak / Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – Vol. 10. – No. 1. – P. 35-40. (*SCOPUS*).

2. Levytskyi V. The morphology and properties of polymer - silicate composite and polyester materials based on them / V. Levytskyi, A. Masyuk, D. Samoiliuk (**D. Katruk**), L. Bilyi, T. Humenetskyi // Materials Science. – 2016. – Vol. 52, № 1. – P. 17-24. (*SCOPUS*).

3. Levytskyi V. Physicochemical properties of modified polyester-polyvinylchloride compositions / V. Levytskyi, **D. Katruk**, A. Shybanova, L. Bilyi, T. Humenets'kyi // Materials Science. – 2017. – Vol. 52, № 4. – P. 559-565. (*SCOPUS*).

### *Статті у фахових виданнях України*

4. Самойлюк Д.С. (Катрук Д.С.) Технологічні особливості одержання та властивості модифікованих поліестерних композитів / Д.С. Самойлюк (Д.С. **Катрук**), В.Є. Левицький // Хімічна промисловість України. – 2015. – № 4 (129). – С. 36 - 40.

5. Самойлюк Д.С. (Катрук Д.С.) Закономірності структурування модифікованих полівінілхлоридом поліестерних композитів / Д.С. Самойлюк (Д.С. **Катрук**), В.Є. Левицький, Т.В. Гуменецький, О.М. Фігурка // Вісник НУ “Львівська політехніка”, Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2015. - №812. – С. 388-393.

6. Катрук Д.С. Фізико-хімічні закономірності модифікування ненасичених поліестерів полівінілхлоридом / Д.С. Катрук, Т.В. Гуменецький, В.Є. Левицький // Вісник НУ “Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2016. - №841. – С. 371-376.

7. Левицький В.Є. Вплив полівінілхлориду на хімічну та термічну тривкість високонаповнених поліестерних композитів / В.Є. Левицький, Д.С. Катрук, В.В. Кочубей, Т.В. Гуменецький, Л.М. Білий, А.С. Масюк // Фізико – хімічна механіка матеріалів. – Львів. – 2017. - №3. – С. 86-92.

8. Катрук Д.С. Вплив полімерного модифікатора на процес структурування ненасиченої поліестерної смоли / Д.С. Катрук, О.М. Бораковська, В.Є. Левицький // Вісник НУ “Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2017. - № 868. – С. 388-394 .

***Опубліковані праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:***

9. Самойлюк Д.С. (Катрук Д.С.) Вплив силікатних наповнювачів на властивості модифікованих поліестерних композицій / Д.С. Самойлюк (Д.С. Катрук), Т.В. Гуменецький, В.Є. Левицький // Актуальні задачі сучасних технологій: зб. тез доповідей міжнар. наук.-техн. конф. молодих учених та студентів, 19–20 грудня 2014, Терн. націон. техн. ун-т ім. І. Пулюя. – Тези доп. – 2014. – Тернопіль. – С. 66.

10. Levytskyi V. Thermoplastic and thermoset composites based on modified polymer-silicate fillers / V. Levytskyi, Yu. Laruk, A. Masyuk, D. Samoiliuk (D. Katruk) // Міжнародна науково-технічна конференція “Технологічні і конструктивні аспекти сучасних методів переробки композитів і нанокompозитів”, 18-19 лютого 2015р.: тези доп. – Львів, 2015. – С. 12.

11. Samoiliuk D. (Katruk D.) Polyester composites with metal – silicate fillers / D. Samoiliuk (D. Katruk), T. Humenetskyi, L. Bilyi, V. Levytskyi // Міжнародна науково – технічна конференція „Технологічні і конструктивні

аспекти сучасних методів переробки композитів і нанокompозитів”: 18-19 лютого 2015: тези допов., Львів, Україна, 2015. – С. 31.

12. Самойлюк Д.С. (**Катрук Д.С.**) Фізико – хімічні закономірності тверднення ненасичених поліестерів в присутності модифікаторів різної природи / Д.С. Самойлюк (Д.С. Катрук), Т.В. Гуменецький, В.Є. Левицький // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів „ Хімічні Каразінські читання – 2015” (ХКЧ’15). 20 – 22 квітня 2015р., Харк. націон. унів. ім..В.Н. Каразіна. - Тези доп. - 2015. – Харків – С. 241.

13. Самойлюк Д.С. (**Катрук Д.С.**) Закономірності тверднення ненасичених поліестерів в присутності полівінілхлориду та полімер – силікатних наповнювачів / Д.С. Самойлюк (Д.С. **Катрук**), В.Є. Левицький // VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». Тези доповідей. IV Том. 27 – 29 квітня 2015 р. - Дніпропетровськ – С. 115-116..

14. Цьокан І. Покриття на основі модифікованих поліестерних композитів / І. Цьокан, Д. Самойлюк (Д. **Катрук**), В. Левицький // П’ятнадцята наукова конференція „Львівські хімічні читання – 2015”., Львів. Націон. унів. ім..І.Франка, 24-27 травня 2015 р.: зб. тез допов. – Львів, 2015. – Т5. – С.332.

15. Самойлюк Д.С. (**Катрук Д.С.**) Антикоровізійні покриття на основі модифікованих поліестерних смол / Д.С. Самойлюк (Д.С. **Катрук**), В.Є. Левицький // „Наукова Україна”. Збірник матеріалів Всеукраїнської наукової конференції з міжнародною участю 25 травня 2015р. – Дніпропетровськ: «SeKum Software», 2015 – С. 334 – 335.

16. Масюк А. Полімер – силікатні композити та поліестерні матеріали на їх основі / А. Масюк, Д. Самойлюк (Д. **Катрук**), В. Левицький // Актуальні проблеми хімії та технології органічних продуктів (АРСТОС2):матеріали II Міжнародної наукової конференції – 5-7 листопада 2015 року, м. Львів – Львів:Вид-во Львівської політехніки, 2015. – С.67.

17. Katruk D. Influence of poly(vinyl chloride) and polymer-silicate

fillers on the properties of polyester resin / **D. Katruk**, V. Levytskyi // Матеріали V Міжнародного молодіжного наукового форуму „Litteris et Artibus”. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2015 – С. 388 – 389.

18. Катрук Д.С. Закономірності модифікування ненасичених поліестерів полівінілхлоридом в присутності діестерфталатних пластифікаторів / **Д.С. Катрук**, Ю.В. Ларук, В.Є. Левицький // VIII міжнародна науково-технічна конференція "Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості" (APGIP-8), 16-21 травня 2016, м. Львів. - Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2016. – С. 166.

19. Катрук Д.С. Особливості модифікування полівінілхлоридом поліестерів / **Д. Катрук** // XVIII Наукова молодіжна конференція „Проблеми та досягнення сучасної хімії”, збірник тез доповідей. - Одеса, 2016. – С. 58.

20. Катрук Д. Фізико-хімічні і технологічні закономірності одержання, морфологія і властивості поліестер-полівінілхлоридних композитів / **Д. Катрук**, В. Левицький // Міжнародна науково-технічна конференція „Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів”: зб. тез доповідей. – 21-23 вересня 2016 року, м. Львів – Львів: Растр-7, 2016. – С. 26.

21. Катрук Д. Модифіковані поліестерні антикорозійні покриття / **Д. Катрук**, Т. Гуменецький, В. Левицький // Міжнародна науково-технічна конференція „Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів”: зб. тез доповідей. – 21-23 вересня 2016 року, м. Львів – Львів: Растр-7, 2016. – С. 52.

22. Катрук Д.С. Особливості модифікування поліестерних смол полівінілхлоридом в присутності діестерфталатних пластифікаторів / **Д.С. Катрук**, Т.В. Гуменецький, В.Є. Левицький // VIII Відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук (ВМС-2016): Тези доповідей. Київ, Україна, 20-21 жовтня 2016 р. – С.42.

23. Катрук Д.С. Особливості структурування ненасичених поліестерних смол у присутності полівінілхлориду / **Д.С. Катрук**, О.М.



Бораковська, В.Є. Левицький // ІХ Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів „Хімічні Каразінські читання – 2017” (ХКЧ’17). – 18 - 20 квітня 2017 р., Харк. націон. унів. ім. В.Н. Каразіна. - Тези доп. - 2017. – Харків – С. 158.

24. Катрук Д. Хімічна стійкість модифікованих поліестерних композитів / Д. Катрук, Т. Гуменецький, В. Левицький // Шістнадцята наукова конференція „Львівські хімічні читання – 2017”. Львів. Націон. унів. ім. І.Франка, 28-31 травня 2017 р.: зб. тез допов. – Львів, 2017. – Т19.

25. Katruk D. The effect of Poly (vinyl chloride) and filler on technological properties of polyester composites / D. Katruk, V. Levytskyi // Матеріали VII Міжнародного молодіжного наукового форуму „Litteris et Artibus 2017”. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2017 – С. 72-73.

***Публікації, які додатково відображають наукові результати дисертації:***

26. Levytskyi V. Modified poly(vinyl chloride) and polyester composites with polymer – inorganic fillers / V. Levytskyi, Y. Laruk, D. Samoiliuk (D. Katruk), T. Humenetskyi // Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. Monography. Lublin University of Technology. Lublin, 2015. - Vol. III – P. 92 - 102.

27. Пат. 112823 Україна, МПК С08L 67/06 Поліестерна композиція / Левицький В.Є., Самойлюк Д.С. (**Катрук Д.С.**); заявник і власник патенту – Національний університет «Львівська політехніка». – №а201506692 заявл. 06.07.2015., опуб. 25.10.2016. Бюл. №20.

28. Пат. 121376 Україна МПК С08L 67/06, С08L 27/06, С04В 26/18 Поліестерний матеріал / Левицький В.Є., **Катрук Д.С.**; заявник і власник патенту – Національний університет «Львівська політехніка». – №u201701871 заявл. 27.02.17.; опубл. 11.12.17. Бюл. №23.

## SUMMARY

**Katrak D.S. Basics of technologies of obtaining composites based on polyester-polyvinyl chloride binders.** – Retaining manuscript rights.

PhD thesis (technical sciences) by specialty 05.17.06 – technology of polymer and composite materials. – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2018.

The dissertation is devoted to solving an important scientific and technical problem, namely, the development of technological principles for the production of composites based on modified polyester-poly(vinyl chloride) (PVC) binders and fine-dispersed fillers with enhanced strength, thermophysical, anticorrosive and adhesion properties.

An effective method for the modification of unsaturated polyester oligomers by poly(vinyl chloride) has been developed. It is based on increasing the technological compatibility of the components due to the partial dissolution and swelling of polyvinyl chloride macromolecules in styrene oligomer solution and diesterphtalate plasticizer, which made it possible to obtain high-tech matrices for polymeric composites with fine dispersed fillers.

Using the instrumental research methods such as scanning electron microscopy, IR spectroscopy, photocolometry and rotational rheometry, the author has revealed that physical-chemical processes in a complex multicomponent system containing unsaturated polyester oligomers, poly(vinyl chloride) macromolecules, styrene and plasticizer lead to morphological changes in modified polyester materials and indicate the emergence of active specific interactions between the polyester matrix and the macromolecules of the modifier which cause the formation of materials with semi-interpenetrating polymer networks. The introduction of poly(vinyl chloride) matrix changes the intensity of the absorption bands, their redistribution and the emergence of new ones, in particular, the displacement of the maxima of asymmetric valence oscillations  $-C = O$  groups, the

vibrations of the CH- groups of the vinyl group and the oscillations of the C-O-groups in the modified polyester compositions.

It has been found that the hardening of polyester compositions in the presence of PVC occurs inhomogeneously due to the stage of microgel formation. The introduction of polyvinyl chloride into a composition based on unsaturated polyester resins accelerates the process of gelling and reduces the time of microgel formation of the studied system.

Polyester binders modified by poly(vinyl chloride) are characterized by values of surface hardness increased by 10 – 50 MPa, thermal conductivity according to Vicat apparatus by 10 – 15 K, and strength of adhesive compounds by 5%, as well as values of technological shrinkage reduced by 10 – 15%.

On the basis of viscosimetric and thermometric investigations it was found that the nature of the metal-silicate filler greatly affects the process of structuring modified polyester resins: silicate fillers containing Ni- and Cu- accelerate the hardening of unsaturated polyester resins, while Zn-, Co-containing ones slow it down. Modified polyester materials with Co-, Ba- and Cu-containing silicate fillers are characterized by increased values of surface hardness by  $\approx 25\%$  and values of strength of adhesive compounds by 5 MPa. Modified polyester-poly(vinyl chloride) coatings based on Ni-containing silicate filler have the highest anticorrosive properties.

The basics of technology for obtaining high-quality composite materials on the basis of polyester-poly(vinyl chloride) binders are developed.

With the use of integrated thermal analysis, it was found that a multistage process of thermolysis is typical for polyester materials. It has been found that  $\text{Al}_2\text{O}_3$  has a promotional effect on the processes of dehydrochlorination of PVC, and  $\text{CaCO}_3$ , on the contrary, has an inhibitory effect on the thermal decomposition of polyvinyl chloride due to its ability to adsorb PVC decomposition products on its surface.

Polyester-polyvinyl chloride composites with inorganic fine-dispersed  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as a filler are characterized by enhanced physical and

mechanical properties (surface hardness of 12 – 17 MPa, impact strength of 30 – 46 kJ/m<sup>2</sup>) and thermophysical (thermal resistance for Vick is 416 – 439 K) characteristics. Along with the increased physical and mechanical characteristics, modified polyester composites with inorganic fine-dispersed filler are characterized by reduced values of technological shrinkage of the material, which allows predicting their use as sealants, impurities, as well as in the construction industry for the production of artificial stone, liquid floors, products made of polymer concrete. The basic technological scheme of the process of obtaining the high-level polyester-poly(vinyl chloride) composite is developed, the technological stages are grounded and the parameters of operating practices are chosen.

*Key words:* unsaturated polyester oligomers, poly(vinyl chloride), plasticizer, modification, morphology, structurization, filler, composite.

## AUTHOR'S PUBLICATIONS ON THE SUBJECT OF THE THESIS

### *Articles in scientific and professional journals*

1. Levytskyi V. Regularities of obtaining, morphology and properties of metal-containing polymer-silicate materials and polyester composites on their basis / V. Levytskyi, A. Masyuk, **D. Katruk**, M. Bratychak / Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – Vol. 10. – No. 1. – P. 35-40. (*SCOPUS*).

2. Levytskyi V. The morphology and properties of polymer - silicate composite and polyester materials based on them / V. Levytskyi, A. Masyuk, D. Samoiliuk (**D. Katruk**), L. Bilyi, T. Humenetskyi // Materials Science. – 2016. – Vol. 52, № 1. – P. 17-24. (*SCOPUS*).

3. Levytskyi V. Physicochemical properties of modified polyester-polyvinylchloride compositions / V. Levytskyi, **D. Katruk**, A. Shybanova, L. Bilyi, T. Humenets'kyi // Materials Science. – 2017. – Vol. 52, № 4. – P. 559-565. (*SCOPUS*).

4. Samoylyuk D.S. (Katruk D.S.) Tekhnolohichni osoblyvosti oderzhannya ta vlastyvosti modyfikovanykh poliesternykh kompozytiv / D.S. Samoylyuk (D.S. Katruk), V.Ye. Levyts'kyi // Khimichna promyslovist' Ukrayiny. – 2015. – № 4 (129). – S. 36 - 40.

5. Samoylyuk D.S. (Katruk D.S.) Zakonomirnosti strukturuvannya modyfikovanykh polivinilkhlorydom poliesternykh kompozytiv / D.S. Samoylyuk (D.S. Katruk), V.Ye. Levyts'kyi, T.V. Humenets'kyi, O.M. Fihurka // Visnyk NU “L'vivs'ka politekhnik”, Khimiya, tekhnolohiya rechovyn ta yikh zastosuvannya. – 2015. - №812. – S. 388-393.

6. Katruk D.S. Fyzyko-khimichni zakonomirnosti modyfikuvannya nenasychenykh poliesteriv polivinilkhlorydom / D.S. Katruk, T.V. Humenets'kyi, V.Ye. Levyts'kyi // Visnyk NU “L'vivs'ka politekhnik”: Khimiya, tekhnolohiya rechovyn ta yikh zastosuvannya. – 2016. - №841. – S. 371-376.

7. Levyts'kyi V.Ye. Vplyv polivinilkhlorydu na khimichnu ta termichnu

tryvkist vysokonapovnenykh poliesternykh kompozytiv / V.Ye. Levytskyi, D.S. Katruk, V.V. Kochubei, T.V. Humenetskyi, L.M. Bilyi, A.S. Masiuk // Fizyko – khimichna mekhanika materialiv. – Lviv. – 2017. - №3. – S. 86-92.

8. Katruk D.S. Vplyv polimernoho modyfikatora na protses strukturuvannya nenasychenoyi poliesternoyi smoly / D.S. Katruk, O.M. Borakovs'ka, V.Ye. Levyts'kyi // Visnyk NU “L'vivs'ka politekhnika”: Khimiya, tekhnolohiya rechovyn ta yikh zastosuvannya. – 2017. - № . – S. 388-394 .

### *Abstracts of the conferences*

9. Samoiliuk D.S. (Katruk D.S.) Vplyv sylikatnykh napovniuvachiv na vlastyvoli modyfikovanykh poliesternykh kompozytsii / D.S. Samoiliuk (D.S. Katruk), T.V. Humenetskyi, V.Ye. Levytskyi // Aktualni zadachi suchasnykh tekhnolohii: zb. tez dopovidei mizhnar. nauk.-tekhn. konf. molodykh uchenykh ta studentiv, 19–20 hrudnia 2014, Tern. natsion. tekhn. un-t im. I. Puliuia. – Tezy dop. – 2014. – Ternopil. – S. 66.

10. Levytskyi V. Thermoplastic and thermoset composites based on modified polymer-silicate fillers / V. Levytskyi, Yu. Laruk, A. Masyuk, D. Samoiliuk (D. Katruk) // Mizhnarodna naukovo-tekhnichna konferentsiia “Tekhnolohichni i konstruktyvni aspekty suchasnykh metodiv pererobky kompozytiv i nanokompozytiv”, 18-19 liutoho 2015r.: tezy dop. – Lviv, 2015. – S. 12.

11. Samoiliuk D. (Katruk D.) Polyester composites with metal – silicate fillers / D. Samoiliuk (D. Katruk), T. Humenetskyi, L. Bilyi, V. Levytskyi // Mizhnarodna naukovo – tekhnichna konferentsiia „Tekhnolohichni i konstruktyvni aspekty suchasnykh metodiv pererobky kompozytiv i nanokompozytiv”: 18-19 liutoho 2015: tezy dopov., Lviv, Ukraina, 2015. – S. 31.

12. Samoiliuk D.S. (Katruk D.S.) Fizyko – khimichni zakonomirnosti tverdnennia nenasychenykh poliesterviv v prysutnosti modyfikatoriv riznoi pryrody / D.S. Samoiliuk (D.S. Katruk), T.V. Humenetskyi, V.Ye. Levytskyi // VII Vseukrainska naukova konferentsiia studentiv ta aspirantiv „Khimichni Karazinski

chytannia – 2015” (KhKCh15). 20 – 22 kvitnia 2015r., Khark. natsion. univ. im. V.N. Karazina. - Tezy dop. - 2015. – Kharkiv – S. 241.

13. Samoiliuk D.S. (Katruk D.S.) Zakonomirnosti tverdennia nenasychenykh poliesteriv v prysutnosti polivinilkhlorydu ta polimer – sylikatnykh napovniuvachiv / D.S. Samoiliuk (D.S. Katruk), V.Ye. Levytskyi // VII Mizhnarodna naukovo-tekhnichna konferentsiia studentiv, aspirantiv ta molodykh vchenykh «Khimii ta suchasni tekhnolohii». Tezy dopovidei. IV Tom. 27 – 29 kvitnia 2015 r. - Dnipropetrovsk – S. 115-116..

14. Tsokan I. Pokryttia na osnovi modyfikovanykh poliesternykh kompozytiv / I. Tsokan, D. Samoiliuk (D. Katruk), V. Levytskyi // Piatnadtsiata naukova konferentsiia „Lvivski khimichni chytannia – 2015”., Lviv. Natsion. univ. im. I.Franka, 24-27 travnia 2015 r.: zb. tez dopov. – Lviv, 2015. – T5. – S.332.

15. Samoiliuk D.S. (Katruk D.S.) Antykoroziini pokryttia na osnovi modyfikovanykh poliesternykh smol / D.S. Samoiliuk (D.S. Katruk), V.Ye. Levytskyi // „Naukova Ukraina”. Zbirnyk materialiv Vseukrainskoi naukovo konferentsii z mizhnarodnoiu uchastiu 25 travnia 2015r. – Dnipropetrovsk: «SeKum Software», 2015 – S. 334 – 335.

16. Masiuk A. Polimer – sylikatni kompozyty ta poliesterni materialy na yikh osnovi / A. Masiuk, D. Samoiliuk (D. Katruk), V. Levytskyi // Aktualni problemy khimii ta tekhnolohii orhanichnykh produktiv (APCTOS2):materialy II Mizhnarodnoi naukovo konferentsii – 5-7 lystopada 2015 roku, m. Lviv – Lviv:Vyd-vo Lvivskoi politekhniky, 2015. – S.67.

17. Katruk D. Influence of poly(vinyl chloride) and polymer-silicate fillers on the properties of polyester resin / D. Katruk, V. Levytskyi // Materialy V Mizhnarodnoho molodizhnoho naukovo forumu „Litteris et Artibus”. – Lviv: Vyd-vo Lvivskoi politekhniky, 2015 – S. 388 – 389.

18. Katruk D.S. Zakonomirnosti modyfikuvannia nenasychenykh poliesteriv polivinilkhlorydom v prysutnosti diesterftarlatnykh plastyfikatoriv / D.S. Katruk, Yu.V. Laruk, V.Ye. Levytskyi // VIII Mizhnarodna naukovo-tekhnichna konferentsiia "Postup u naftohazopererobnii ta naftokhimichnii

promyslovosti" (APGIP-8), 16-21 travnia 2016, m. Lviv. - Lviv: Vyd-vo Lvivskoi politekhniky, 2016. – S. 166.

19. Katruk D.S. Osoblyvosti modyfikuvannia polivinilchlorydom poliesteriv / D. Katruk // XVIII Naukova molodizhna konferentsiia „Problemy ta dosiahnennia suchasnoi khimii”, zbirnyk tez dopovidei. - Odesa, 2016. – S. 58.

20. Katruk D. Fyzyko-khimichni i tekhnolohichni zakonmirnosti oderzhannia, morfolohiia i vlastyvoli poliester - polivinilchlorydnykh kompozytiv / D. Katruk, V. Levytskyi // Mizhnarodna naukovo-tekhnichna konferentsiia „Suchasni tekhnolohii oderzhannia ta pererobky polimernykh materialiv”: zb. tez dopovidei. – 21-23 veresnia 2016 roku, m. Lviv – Lviv: Rastr-7, 2016. – S. 26.

21. Katruk D. Modyfikovani poliesterni antykoroziiini pokryttia / D. Katruk, T. Humenetskyi, V. Levytskyi // Mizhnarodna naukovo-tekhnichna konferentsiia „Suchasni tekhnolohii oderzhannia ta pererobky polimernykh materialiv”: zb. tez dopovidei. – 21-23 veresnia 2016 roku, m. Lviv – Lviv: Rastr-7, 2016. – S. 52.

22. Katruk D.S. Osoblyvosti modyfikuvannia poliesternykh smol polivinilchlorydom v prysutnosti diesterftalatnykh plastyfikatoriv / D.S. Katruk, T.V. Humenetskyi, V.Ye. Levytskyi // VIII Vidkryta ukrainska konferentsiia molodykh vchenykh z vysokomolekuliarnykh spoluk (VMS-2016): Tezy dopovidei. Kyiv, Ukraina, 20-21 zhovtnia 2016 r. – S.42.

23. Katruk D.S. Osoblyvosti strukturuvannia nenasychenykh poliesternykh smol u prysutnosti polivinilchlorydu / D.S. Katruk, O.M. Borakovska, V.Ie. Levytskyi // IX Vseukrainska naukova konferentsiia studentiv ta aspirantiv „Khimichni Karazinski chytannia – 2017” (KhKCh17). – 18 - 20 kvitnia 2017 r., Khark. natsion. univ. im..V.N. Karazina. - Tezy dop. - 2017. – Kharkiv – S. 158.

24. Katruk D. Khimichna stiikist modyfikovanykh poliesternykh kompozytiv / D. Katruk, T. Humenetskyi, V. Levytskyi // Shistnadtsiata naukova konferentsiia „Lvivski khimichni chytannia – 2017”., Lviv. Natsion. univ. im..I.Franka, 28-31 travnia 2017 r.: zb. tez dopov. – Lviv, 2017. – T19.



25. Katruk D. The effect of Poly (vinyl chloride) and filler on technological properties of polyester composites / D. Katruk, V. Levytskyi // *Materialy VII Mizhnarodnoho molodizhnoho naukovofo forumu „Litteris et Artibus 2017”*. – Lviv: Vyd-vo Lvivskoi politekhniky, 2017 – S. 72-73.

***Publications, which additionally reflect the results of research***

26. Levytskyi V. Modified poly(vinyl chloride) and polyester composites with polymer – inorganic fillers / V. Levytskyi, Y. Laruk, D. Samoiliuk (D. Katruk), T. Humenetskyi // *Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. Monography. Lublin University of Technology. Lublin, 2015. - Vol. III – P. 92 - 102.*

27. Pat. 112823 Ukraina, MPK S08L 67/06 Poliesterna kompozytsiia / Levytskyi V.Ye., Samoiliuk D.S. (Katruk D.S.); zaiavnyk i vlasnyk patentu – Natsionalnyi universytet «Lvivska politekhnika». – №a201506692 zaiavl. 06.07.2015., opub. 25.10.2016. Biul. №20.

28. Pat. 121376 Ukraina, MPK S08L 67/06 MPK S08L 67/06, S08L 27/06, C04B 26/18, Poliesternyi material / Levytskyi V.Ye., Katruk D.S.; zaiavnyk i vlasnyk patentu – Natsionalnyi universytet «Lvivska politekhnika». – №u201701871 zaiavl. 27.02.17., opub. 11.12.2017. Biul. №23.

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ.....</b>	<b>22</b>
<b>ВСТУП.....</b>	<b>23</b>
<b>РОЗДІЛ 1. ТЕХНОЛОГІЧНІ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ АСПЕКТИ ОДЕРЖАННЯ ТЕРМОРЕАКТИВНИХ КОМПОЗИТІВ, ЇХ ВЛАСТИВОСТІ І ВИКОРИСТАННЯ.....</b>	<b>30</b>
1.1. Фізико-хімічні закономірності модифікування ненасичених поліестерів додатками різної природи.....	31
1.1.1. Суміщення ненасичених поліестерних смол з олігомерами іншої природи.....	31
1.1.2. Модифікування ненасичених поліестерних смол полімерами.....	34
1.1.3. Суміщення ненасичених поліестерних смол з низькомолекулярними речовинами.....	37
1.2. Технологічні та фізико-хімічні закономірності створення композитів на основі поліестерних зв'язних.....	40
1.3. Вироби на основі ненасичених поліестерних смол, технологічні особливості їх одержання та використання.....	47
<b>РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ.....</b>	<b>55</b>
2.1. Характеристика вихідних матеріалів.....	55
2.2. Методики проведення експериментів.....	61
2.2.1. Методика одержання поліестерних композицій.....	61
2.2.2. Методика одержання зразків для проведення випробувань.....	61
2.2.3. Методика визначення часу гелеутворення та часу висихання поліестерних матеріалів.....	62
2.2.4. Методика проведення реологічних досліджень.....	62
2.2.5. Методика проведення термометричних досліджень.....	63
2.2.6. Методика проведення фотоколориметричних досліджень.....	63
2.2.7. Методика визначення твердості покриття за маятниковим	

	19
приладом.....	63
2.2.8. Методика визначення поверхневої твердості.....	64
2.2.9. Методика визначення поверхневої твердості за Брінелем.....	64
2.2.10. Методика дослідження пружно-деформаційних властивостей.....	65
2.2.11. Методика визначення теплостійкості матеріалу за Віка.....	66
2.2.12. Термомеханічний аналіз зразків.....	66
2.2.13. Методика визначення технологічної усадки зразків.....	67
2.2.14. Методика визначення ударної в'язкості поліестерних матеріалів.....	67
2.2.15. Методика дослідження корозійної стійкості полімерних покриттів.....	68
2.2.16. Методика проведення ІЧ спектроскопічних досліджень.....	68
2.2.17. Методика проведення сканувальної електронної мікроскопії.....	69
2.2.18. Методика проведення термогравіметричних досліджень.....	69
2.2.19. Методика проведення міцності адгезійних з'єднань.....	69
2.2.20. Методика статистичної обробки результатів досліджень.....	69
<b>РОЗДІЛ 3. ВСТАНОВЛЕННЯ ВЗАЄМОЗВ'ЯЗКУ УМОВ ОДЕРЖАННЯ, МОРФОЛОГІЇ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІЕСТЕР-ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНИХ ЗВ'ЯЗНИХ.....</b>	<b>71</b>
3.1. Закономірності тверднення ненасиченої поліестерної смоли в присутності інгібіторів радикальних процесів.....	72
3.2. Закономірності структурування модифікованих полівінілхлоридом поліестерних зв'язних.....	78
3.3. Фізико-хімічні процеси в системі ненасичена поліестерна смола – полівінілхлорид - діестерфталатний пластифікатор.....	90
3.4. Властивості модифікованих поліестерних матеріалів.....	95
3.4.1. Вплив модифікатора на фізико – механічні та технологічну усадку поліестерних матеріалів.....	95

	20
3.4.2. Вплив полівінілхлориду на теплофізичні властивості поліестерних матеріалів.....	98
3.4.3. Пружно-деформаційні властивості модифікованих поліестерних матеріалів.....	102
3.4.4. Адгезійні властивості модифікованих поліестерних матеріалів.....	104
3.4.5. Антикоровісні властивості покриттів на основі ненасичених поліестерних смол.....	105
<b>РОЗДІЛ 4. ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІЕСТЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ МЕТАЛОВМІСНИХ ПОЛІМЕР-СИЛІКАТНИХ НАПОВНЮВАЧІВ..</b>	<b>115</b>
4.1. Фізико-хімічні закономірності структурування поліестерних композитів з металовмісними полімер-силікатними наповнювачами.....	116
4.2. Властивості модифікованих поліестерних композитів з металовмісними полімер-силікатними наповнювачами.....	126
4.2.1. Фізико-механічні властивості композитів на основі ненасичених поліестерних смол з силікатними наповнювачами.....	126
4.2.2. Адгезійні властивості поліестерних композитів з металовмісними силікатними наповнювачами.....	130
4.2.3. Антикоровісні властивості покриттів на основі модифікованих поліестерів.....	132
<b>РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОНАПОВНЕНИХ ПОЛІЕСТЕР-ПОЛІВІНІДХЛОРИДНИХ КОМПОЗИТІВ.....</b>	<b>139</b>
5.1. Технологічні властивості високонаповнених композитів на основі ненасичених поліестерних смол.....	140
5.2. Розроблення принципової технологічної схеми виробництва поліестер-полівінілхлоридних матеріалів.....	143
5.3. Фізико-механічні властивості високонаповнених композитів.....	148
5.4. Пружно-деформаційні властивості композитів на основі	

	21
ненасичених поліестерних олігомерів.....	151
5.5. Вплив природи та вмісту неорганічного дрібнодисперсного наповнювача на термостійкість поліестерних композитів.....	159
5.6. Вплив неорганічного дрібнодисперсного наповнювача на стійкість поліестерних композитів до дії агресивних середовищ.....	164
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>169</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ТА ІНФОРМАЦІЙНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>172</b>
<b>ДОДАТКИ.....</b>	<b>200</b>

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,  
СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ**

НПС – ненасичена поліестерна смола

ПВХ – полівінілхлорид

ПМЕК – пероксид метилетилкетону

КН – кобальту нафтенат

ДБФ – дибутилфталат

ДОФ – диоктилфталат

МСН – металовмісний силкатний наповнювач

МПСН – металовмісний полімер-силікатний наповнювач

ТО – термооброблювання

F - поверхнева твердість, МПа

У – усадка, %

a – ударна вязкість, кДж/м<sup>2</sup>

τ – час, хв

η – вязкість, Па·с

T<sub>B</sub> – теплостійкість за Віка, К

E<sub>d</sub> – модль деформації, МПа

E<sub>вс</sub> – модуль високоеластичності, МПа

E<sub>ув</sub> – рівноважний модуль пружності, МПа

E<sub>о</sub> – умовно-миттєвий модуль пружності, МПа

A – міцність адгезійних зеднань, МПа

K – коефіцієнт структури

C – ємність, пФ

R – опір, Ом

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Сьогодні стрімкий розвиток промисловості потребує створення нових полімерних матеріалів з заданим комплексом технологічних та експлуатаційних властивостей. Особливу увагу привертають композиційні матеріали на основі ненасичених поліестерних смол, оскільки вироби з них характеризуються достатньо високими твердістю і вологостійкістю, стійкістю до дії агресивних середовищ, до дії температури, діелектричними характеристиками, а також високою адгезією до поверхні різноманітних матеріалів. Поряд з цим, ненасичені поліестерні смоли технологічно сумісні з різними за природою полімерами і наповнювачами, тому вони застосовуються як основи для клеїв, заливних компаундів, зв'язних у виробництві лаків, емалей, герметиків, штучного каменю, наливної підлоги, виробів з полімербетонів тощо.

Серед методів одержання таких матеріалів технологічно і економічно обґрунтованими є фізичні методи модифікування додатками різноманітної природи, зокрема полімерними та неорганічними. Ці методи дозволяють одержувати поліестерні матеріали з необхідним комплексом технологічних і експлуатаційних властивостей.

Для модифікування доцільним є використання полімерного модифікатора полівінілхлориду (ПВХ), що відзначається високою здатністю до міжмолекулярних і міжфазних взаємодій, а також технологічністю під час переробки, як в присутності розчинників, так і у в'язкотекучому стані. Завдяки особливостям його властивостей відкриваються додаткові можливості для вдосконалення сучасних технологій, створення нових функціоналізованих матеріалів та розширення галузей їх використання.

Тому, розроблення технологій одержання композитів на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних, а також створення високонаповнених композиційних матеріалів на їхній основі є актуальним завданням і має науковий та практичний інтерес.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота є складовою частиною науково-дослідної роботи за напрямом кафедри хімічної технології переробки пластмас Національного університету “Львівська політехніка”, зокрема теми: “Розроблення термопластичних та термореактивних плівкових матеріалів на основі модифікованих полімер-неорганічних композитів” (№ держ. реєстр. 0114U005077).

**Мета і завдання дослідження.** *Мета* роботи полягає у розробленні основ технологій одержання модифікованих композитів на основі поліестер – полівінілхлоридних зв'язних та дрібнодисперсних наповнювачів з підвищеними міцнісними, теплофізичними, антикорозійними та адгезійними властивостями.

Для досягнення мети в роботі було сформульовано такі *завдання*:

- на підставі огляду науково-технічної літератури та патентних досліджень визначення раціональних технологічних напрямів одержання і модифікування композитів на основі поліестерних олігомерів;
- встановлення фізико-хімічних та технологічних закономірностей одержання модифікованих поліестерних зв'язних;
- встановлення впливу полімерного модифікатора (полівінілхлориду) на кінетичні та термометричні закономірності структурування поліестерних олігомерів, а також фізико-механічні, теплофізичні, антикорозійні та технологічні властивості поліестерних матеріалів;
- виявлення впливу природи полімерного модифікатора та металовмісного полімер-силікатного наповнювача на фізико-хімічні закономірності одержання, морфологію та властивості поліестерних композитів;
- розроблення технологічних засад одержання високонаповнених модифікованих поліестерних композитів з неорганічними дрібнодисперсними наповнювачами;



– встановлення впливу природи дрібнодисперсного неорганічного наповнювача на фізико-механічні, теплофізичні та технологічні властивості високонаповнених композитів;

– розроблення принципової технологічної схеми та обґрунтування технологічних стадій виробництва поліестер-полівінілхлоридних композитів з неорганічними дрібнодисперсними наповнювачами.

**Об’єкт дослідження:** технологічні та фізико-хімічні закономірності одержання композитів на основі ненасичених поліестерних олігомерів.

**Предмет дослідження:** розроблення модифікованих поліестерних композитів та матеріалів на їхній основі.

**Методи досліджень.** Експериментальні дані одержані з використанням сучасних методів досліджень та стандартних методик. Були використані методи сканувальної електронної мікроскопії, ІЧ спектроскопії, термогравіметричного та диференційно-термічного аналізів, а також віскозиметричні, потенціометричні, фотоколориметричні, термомеханічні, фізико-механічні і теплофізичні методи досліджень. Експерименти проводилися з використанням лабораторних та промислових реакторів, змішувачів; результати оброблялися за допомогою спеціалізованих комп’ютерних програм.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше розроблено ефективний метод модифікування ненасичених поліестерних олігомерів полівінілхлоридом, який ґрунтується на частковому розчиненні і набряканні полівінілхлориду в стирольному розчині олігомеру та діестерфталатному пластифікаторі, що дало можливість за певних умов одержати високотехнологічні полімерні матриці для композитів з дрібнодисперсними наповнювачами.

Завдяки виявленим міжфазним і міжмолекулярним взаємодіям гідрофобного характеру між поліестерною матрицею і макромолекулами полімерного модифікатора та фізико-хімічним чинникам (проникнення молекул стиролу і пластифікатора в полівінілхлоридні частинки, набрякання

та часткове розчинення полівінілхлориду в стирольному розчині поліестеру і пластифікатора, дифузія компонентів системи, осадження та агрегація полімерних макромолекул) розроблено поліестер-полівінілхлоридні зв'язні, які відзначаються підвищеною технологічною сумісністю компонентів.

Встановлено, що введення макромолекул полівінілхлориду спричиняє зменшення технологічної усадки та підвищення ударної в'язкості завдяки формуванню модифікованих поліестерних матеріалів з напіввзаємопроникними сітками, що обумовлено характером міжмолекулярних взаємодій в системі. На підставі реологічних властивостей поліестерних зв'язних встановлено, що формування просторової сітки відбувається через стадію утворення областей локальної впорядкованості, зокрема через стадію мікрогелеутворення, що обумовлено фізико-хімічними особливостями тверднення поліестерів в присутності полівінілхлориду.

Встановлено вплив вмісту полівінілхлориду на морфологію, фізико-механічні (зростання значення поверхневої твердості на 10 – 20 %), теплофізичні (збільшення теплостійкості за Віка на 10 К), адгезійні, пружно-деформаційні властивості та технологічну усадку матеріалів на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних, який пов'язаний з утворенням спільної флуктуаційної сітки між структурованою поліестерною матрицею і макромолекулами ПВХ. Виявлено, що оптимальний вміст полімерного модифікатора полівінілхлориду становить 5 – 20 мас.ч. на 100 мас.ч. поліестерного олігомеру.

Встановлено вплив металовмісних силікатних наповнювачів на фізико-механічні властивості поліестерних композитів та покриттів на їх основі (зростання значення поверхневої твердості на 15 – 75 МПа). Введення в реакційне середовище Ni-, Cu-вмісних силікатних наповнювачів пришвидшує процес структурування поліестерних олігомерів, а введення Zn-, Co-вмісних силікатних наповнювачів – сповільнює.

За результатами дериватографічних досліджень встановлено, що композити на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних з неорганічним

дрібнодисперсним наповнювачем  $\text{CaCO}_3$  завдяки інгібуючому впливу наповнювача на процес термічного розкладу полімерної матриці та здатності його адсорбувати на своїй поверхні продукти розкладу ПВХ, відзначаються підвищеною термічною стійкістю.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблені фізико-хімічні і технологічні засади одержання поліестер-полівінілхлоридних зв'язних і композитів на їхній основі; розроблений тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії поліестер-полівінілхлоридних матеріалів. На підставі виявленого впливу полівінілхлориду і неорганічного дрібнодисперсного наповнювача на закономірності структурування і властивості поліестерних матеріалів обґрунтовано умови та раціональні технологічні параметри процесу виробництва поліестер-полівінілхлоридних матеріалів.

Модифіковані полівінілхлоридом поліестерні зв'язні мають підвищені: поверхневу твердість на 10 – 50 МПа, теплостійкість за Віка на 13 К, міцність адгезійних з'єднань на 5 %, а також понижене значення технологічної усадки на 10 – 15 %. Розроблені полівінілхлорид-поліестерні зв'язні можуть бути використані як полімерна основа для композиційних матеріалів різного призначення.

Одержані покриття на основі композиційних поліестерних матеріалів з металовмісними полімер-силікатними наповнювачами, завдяки підвищеним фізико-механічним та антикорозійним властивостям, можуть бути використані як покриття для металевих поверхонь. Розроблені матеріали на основі поліестерних зв'язних з Ni-вмісними полімер-силікатними наповнювачами відзначаються підвищеними антикорозійними властивостями. Промисловими випробуваннями на Дільниці виробництва металевих каркасів ТзОВ «ВЕЕМ Металавтопром» (м. Львів, Україна) підтверджено ефективність використання шпаклівки на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних і дрібнодисперсних металовмісних силікатних наповнювачів.

Розроблені високонаповнені модифіковані поліестерні матеріали мають підвищені фізико – механічні (поверхневу твердість на 12 – 17 МПа, ударну в'язкість на 30 – 46 кДж/м<sup>2</sup>) та теплофізичні (теплостійкість за Віка становить 416 – 439 К) властивості, що дозволяє їх використовувати як герметики, замазки, а також у будівельній галузі для виробництва штучного каменю, наливних підлог, виробів з полімербетонів. Ефективність використання високонаповнених поліестер-полівінілхлоридних композитів як малоусадкових ударостійких матеріалів підтверджено в промислових умовах ТзДВ «Стрий Авто» (м. Стрий, Україна) для виробництва формотвірних деталей вставок для бамперів автобусів.

**Особистий внесок дисертанта.** Наукові результати дисертаційної роботи, які винесено на захист, одержано здобувачем особисто. Постановка завдань, розроблення методик досліджень, аналіз і інтерпретація отриманих результатів, формулювання основних положень і висновків, підготовка наукових публікацій і доповідей проводились у співпраці з науковим керівником д.т.н., професором В. Левицьким.

**Апробація результатів роботи.** Основні результати роботи доповідались на Міжнародній науково-технічній конференції молодих учених та студентів “Актуальні задачі сучасних технологій” (Тернопіль, 2014); Міжнародній науково-технічній конференції “Технологічні і конструктивні аспекти сучасних методів переробки композитів і нанокompозитів” (Львів, 2015); VII і IX Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів „Хімічні Каразінські читання” (Харків, 2015, 2017); VII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2015); XV і XVI науковій конференції «Львівські хімічні читання (Львів, 2015, 2017); Всеукраїнській студентській науковій конференції з міжнародною участю “Наукова Україна” (Дніпропетровськ, 2015); II Міжнародній науковій конференції “Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин” (АРСТОС2) (Львів, 2015); V і VII Міжнародному молодіжному науковому

форумі „Litteris et Artibus” (Львів, 2015, 2017), VIII Міжнародній науково-технічній конференції "Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості" (ARGIP-8) (Львів, 2016); XVIII Науковій молодіжній конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (Одеса, 2016); Міжнародній науково-технічній конференції „Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів” (Львів, 2016); VIII Відкритій українській конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук (Київ, 2016).

**Публікації.** За результатами виконаних досліджень опубліковано 28 наукових праць: 8 статей у наукових фахових виданнях України, з них 3 статті у виданнях, які включено до міжнародних наукометричних баз (SCOPUS); 1 патент України на винахід; 1 патент України на корисну модель; 1 розділ монографії у міжнародному виданні; 17 тез доповідей.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків та списку використаної літератури. Матеріали роботи викладені на 199 сторінках друкованого тексту, містять 53 рисунки, 26 таблиць, 248 посилань на роботи вітчизняних та іноземних авторів, а також 4 додатки на 21 стор.

## РОЗДІЛ 1

### ТЕХНОЛОГІЧНІ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ АСПЕКТИ ОДЕРЖАННЯ ТЕРМОРЕАКТИВНИХ КОМПОЗИТІВ, ЇХ ВЛАСТИВОСТІ І ВИКОРИСТАННЯ

Полімерні композиційні матеріали займають провідне місце серед сучасних конструкційних матеріалів [1-3]. Їхньому розробленню в останні роки приділяється багато уваги, оскільки такі матеріали мають низку цінних експлуатаційних та технологічних властивостей, зокрема підвищену тепло- і електропровідність, еластичність, здатність до намагнічування, низьку густину, а також покращені фізико-механічні та деформаційні властивості. Регулювати їхні властивості можна введенням наповнювачів різної природи. Хімічна природа наповнювача та полімерної матриці, геометрична форма наповнювача, його розмір та вміст, а також технологія наповнення і формування виробів визначають властивості полімерних композиційних матеріалів [4].

Композиційні матеріали на основі ненасичених поліестерних смол широко використовуються в різноманітних галузях промисловості [5-7]. Вироби на основі ненасичених поліестерних смол характеризуються високою твердістю і вологостійкістю, підвищеними стійкістю до дії агресивних середовищ, стійкістю до дії температури, необхідними діелектричними і механічними характеристиками, а також високою адгезією до поверхні різноманітних матеріалів [8]. Поряд з цим, ненасичені поліестерні смоли технологічно сумісні з різними за природою полімерами і наповнювачами, тому вони застосовуються як основа для клеїв, заливних компаундів, зв'язних у виробництві прес – матеріалів, склопластиків та захисних покриттів [9].

## **1.1. Фізико-хімічні закономірності модифікування ненасичених поліестерів додатками різної природи**

Зростання вимог до експлуатаційних та технологічних властивостей матеріалів і виробів на основі ненасичених поліестерних смол потребує розроблення нових або удосконалення існуючих методів їх модифікування додатками різної природи [10, 11].

Основною перевагою фізичних, фізико-хімічних і хімічних методів модифікування поліестерних матеріалів є високі техніко-економічні показники процесів з можливістю надання модифікованим матеріалам комплексу необхідних властивостей [12].

Серед методів модифікування поліестерних смол, застосування яких призводить до надання матеріалам необхідних технологічних і експлуатаційних властивостей, технологічно і економічно обґрунтованими є фізичні методи, що базуються на суміщенні поліестерів з олігомерами різної природи, а також з високомолекулярними сполуками [13]. Однак, таке модифікування відзначається впливом багатьох фізичних і фізико-хімічних чинників, які насамперед, пов'язані із сумісністю компонентів внаслідок різної хімічної та фізичної будови полімерів, міжфазних характеристик систем, міжмолекулярних взаємодій тощо [14-17].

### **1.1.1. Суміщення ненасичених поліестерних смол з олігомерами іншої природи**

Суміщення ненасиченої поліестерної смоли з різноманітними олігомерними сполуками сьогодні привертає увагу багатьох науковців. Відома велика кількість олігомерів, що використовуються для модифікування ненасичених поліестерних смол. Як модифікатори використовують поліуретанові, акрилові, епоксидні, фенолформальдегідні смоли тощо [18-20].

Матеріали на основі суміші трьох термореактивних смол (ненасиченої поліестерної ПН-15, епоксидіанової ЕД-20 і анілінофенолоформальдегідної СФ-342А) характеризуються пониженою токсичністю [21] та мають високі експлуатаційні характеристики [22]. Так, температура склування такого матеріалу з наповнювачем (наприклад, поліакрилонітрильним волокном) знаходиться в межах 50 – 70 °С. При цьому модуль пружності під час розтягування за 50 – 100 °С становить 30 – 50 МПа, а тангенс кута діелектричних втрат  $\approx 0,1$  [23].

Полімерний композиційний матеріал на основі термореактивних смол, що містить поліестерну смолу (14-39 % мас.), епоксидну смолу (3-13 % мас.) і резольну фенолформальдегідну смолу (48-83 % мас.), та волокноподібного наповнювача (скляне або поліакрилонітрильне волокно) відзначається високим питомим об'ємним опором  $2 \cdot 10^{10}$  Ом·см, що дозволяє використовувати його для створення електроізоляційних виробів. Густина таких матеріалів знаходиться в межах 1120 – 1200 кг/м<sup>3</sup>, а з скляним волокном – підвищується до 1500 – 1570 кг/м<sup>3</sup> [24].

Відзначається [25], що введення органосилоксанових олігомерів (ПМС-20, ПМС-40, ПМС-200 і ін.) у композицію на основі суміщених поліестерних і епоксидних смол понижує усадку композиту в 3 і більше рази. Виявлено, що наповнення суміщених олігомерних систем полімерними порошками, зокрема ПЕНТ, ПЕВТ, ЛВХ, ПТФЕ, дозволяє знизити усадку композиції з 0,30 – 0,32 % до 0,06 – 0,10 %.

Завдяки хорошій сумісності ненасиченої поліестерної і епоксидної смоли композиційний матеріал на основі епокси поліестерних смол характеризується високими фізико – механічними властивостями, зокрема зносостійкістю, міцністю, жорсткістю і теплостійкістю [26].

Відомо [27], що покриття, до складу якого входять поліестерна смола (ПЕ-256), епоксидна смола (ЕД-40), поліамід (Л-20), прискорювач, наповнювач (кремнію карбід), 3% - ий розчин парафіну в стиролі і ініціатор (гідропероксид ізопропілбензолу), мають підвищену адгезійну міцність до



твердих сплавів, мінімальну чутливість до зміни навантажень і температур та можуть бути використані для покриттів ріжучих інструментів. Відзначається, що теплостійкість даного матеріалу становить 210 – 250 °С [28].

Наповнення полімерної матриці, що складається з ненасиченої поліестерної і епоксидіанової смоли, сумішшю тальк : NaSiF у співвідношенні 7 : 5 надає композитам підвищеної стійкості до дії агресивних середовищ (зокрема, до дії 10 % - го водного розчину NaCl), а також сприяє підвищенню міцнісних характеристик, зокрема міцності при згині [29].

Композиція на основі суміші ненасичених поліестерів, наприклад смоли ПН-15, ПЕ-246 та олігоестеракрилату ТГМ-3, що містить поверхнево-активну речовину Ріцинокс 80М, прискорювач N, N-диметиланілін, пероксид бензоїлу та суміш олеорозчинних солей Co і Cu (кобальту нафтенат і міді нафтенат), відзначається високими фізико-механічними характеристиками завдяки формуванню регулярної тривимірної сітки одержуваного композиту. Одночасне введення в склад композиції високомолекулярних бісфенольних і низькомолекулярних аліфатичних поліестерних смол дозволяє отримувати під час отвердження кополімер з достатньо гнучкими ділянками полімерного ланцюга. Такі ділянки виконують роль внутрішнього пластифікатора, а тому отриманий композит не є крихким і зберігає свою еластичність впродовж тривалого проміжку часу [30].

Відзначається [31], що використання абразивновмісного наповнювача (електрокорунду звичайного, електрокорунду білого з емульсією і (або) сталюю стружкою) в епоксиполіестерному композиційному матеріалі в кількості понад 35 %, понижує їх міцність на 18 – 37 %.

Використання діелектричного нагріву [32] під час отвердження гібридних композитів на основі термореактивних матриць сприяє підвищенню термостабільності одержаного матеріалу, пониженню коефіцієнта тертя, а також покращує просочувальні властивості волокнистих матеріалів.

### 1.1.2. Модифікування ненасичених поліестерних смол полімерами

Модифікування ненасичених поліестерних смол здійснюють полімерами різної природи, насамперед полістиролом та його похідними.

Для регулювання фізико-механічних властивостей поліестерних композицій доцільно вводити пінополістирол та пінополіуретан [33]. Встановлено, що кількість модифікатора, що вводиться в композит значно впливає на міцнісні показники, твердість і водопоглинання досліджуваних зразків.

Введення полімерного модифікатора полістиролу або пінополістиролу в кількості 5 – 25 мас. ч. дозволяє регулювати час гелеутворення композиції, понижувати усадку (до 2,5 – 3,5%) та підвищувати експлуатаційні властивості матеріалу, зокрема підвищує ударну в'язкість на 2,5 – 6,5 кДж/м<sup>2</sup> та зменшує водопоглинання з 3 % до 0,2 – 2,0% [34].

Модифікування поліестерної смоли додатками полімерної природи, зокрема пінополістиролом і полівінілпіролідом, суттєво знижує усадку (із збільшенням ступеня наповнення) та знижує ефект тепловиділення з одночасним покращенням фізико-механічних характеристик [35].

Введення пінополістиролу в поліестерну смолу в кількості більше 30 % об. підвищує міцність і твердість поліестерних матеріалів завдяки взаємодії поліестерної смоли з пінополістиролом. Введення пінополіуретанової крихти (понад 60 % об.) підвищує водопоглинання і набрякання, понижує міцність, твердість і крихкість, що обмежує області використання композиту [36].

Модифікування поліестерного зв'язного полістиролом марки 102D надає матеріалу високих деформаційних властивостей, зокрема і стійкості до знакозмінних навантажень [37]. Відзначається, що введення 5 – 30 мас. ч. полістиролу або інших термопластичних полімерів (наприклад, поліметилметакрилату, кополімерів вінілхлоридвінілацетату, кополімерів етилен-вінілацетату тощо) в поліестерну смолу призводить до зменшення усадки полімерних виробів під час тверднення [38].

У роботі [39] відзначено вплив полівінілацетату і поліметилметакрилату на морфологію та час гелеутворення систем на основі ненасичених поліестерних смол. Завдяки хорошій сумісності ненасиченої поліестерної смоли і ПВА спостерігається пришвидшення часу гелеутворення системи, а також підвищення фізико – механічних властивостей.

Відзначається, що введення форполімерів поліуретану в поліестерну матрицю спричиняє зростання міцності під час розривання, стійкості до ударних навантажень, а також відносного видовження одержаних матеріалів. Зокрема, введення форполімеру поліуретан – натуральний каучук з кінцевими гідроксильними групами в поліестерну смолу підвищує міцність під час розтягування отверджених композицій на 20 %, з одночасним зростанням ударної в'язкості на 188 %. Також, слід відзначити, що одержані модифіковані матеріали мають більшу гнучкість та міцність [40].

Виявлено, що введення в поліестерну смолу порошкоподібних поліолефінів, зокрема поліпропілену, поліетилену, етилен-пропіленового каучуку або їх похідних (до 10 % мас.), дозволить отримати композицію зі значно меншим рівнем технологічної усадки під час отвердження, а також підвищити гнучкість сформованих виробів [41].

Введення в розчин ненасиченої поліестерної смоли поліолефінів у вигляді пасти хлоропрену або етилен-пропіленового каучуку у стиролі дає можливість отримати композицію для одержання тонких липких плівкових матеріалів однакової щільності і товщини [42].

Підвищити в'язкість, ударостійкість та пластичність, значно зменшити усадку поліестерних виробів можна фізико-хімічним модифікуванням ненасичених поліестерних смол еластомерами, що відповідають наступним характеристикам [43,44]:

- а) оптимальний розмір дискретних частинок гуми;
- б) термодинамічна несумісність з смолою;
- в) достатня кількість полярних груп;

г) відносно висока молекулярна маса

Запропоновані різні механізми посилення поліестерних смол еластомерами, що базуються на зміні міжфазних характеристик систем.

Модифікування поліестерної смоли нітрильним, натуральним, хлоропреновим і бутилкаучуками підвищує ударну стійкість матеріалів та міцність під час розтягування. Максимальне підвищення властивостей матеріалу спостерігається за вмісту 2,5 % нітрільного каучуку в поліестерній матриці [45].

Відоме також модифікування поліестерних смол уретановими каучуками та нітрильними каучуками з кінцевими карбокси- і вінільними групами [46].

Твердими каучуками, що використовуються для модифікування ненасичених поліестерних смол є 1,2-полібутадієн, 1,4-полібутадієн, стирол-бутадієнові каучуки, бутадієн-акрилонітрилові каучуки з аміновими кінцевими групами, галогеновані бутильні каучуки, хлорсульфовані поліолефіни, а також пластифікований полівінілхлорид [47].

Відомі також блок-співполімери, що містять поліестери з поліуретанами, поліуретами, полісилоксанами, поліімідами, поліоксазолінами або полігліколями [48].

Відзначається, що в поліестерну смолу, як модифікатори, вводять відходи пластикової тари з гранулами різних фракцій [49]. Такі модифікуючі добавки підвищують міцнісні показники і стійкість композиту до агресивних середовищ.

Модифікування поліестерної смоли кополімером стиролу з метилвінілдиметокси(етокси)силаном в кількості до 10 % мас. підвищує гнучкість і морозостійкість (до - 55 – 60 °С) полімерного матеріалу завдяки взаємодії карбоксильних і гідроксильних кінцевих груп поліестеру та реакційноздатних алкоксильних груп кополімеру з утворенням зв'язків Si – O – C [50].

Відзначається [51], що введення термопластичних полімерів – гомополімерів стиролу, кополімерів стирол – метакрилат – бутадієнакрилонітрил – малеїнова кислота, кополімерів вінілхлорид – вінілацетат або етилен – вінілацетат сприяє зменшенню усадки виробів.

З метою забезпечення тиксотропних властивостей композицій на основі ненасичених поліестерних смол і запобігання стікання їх з вертикальних і профільованих поверхонь використовують полівінілхлорид [52], ацетобутират целюлози або коллоксилін [53].

### **1.1.3. Суміщення ненасичених поліестерних смол з низькомолекулярними речовинами**

Для підвищення фізико-механічних характеристик, зниження значення технологічної усадки матеріалів на основі ненасичених поліестерних смол використовують фізичні та хімічні методи модифікування за участі низькомолекулярних речовин, в тому числі і мономерів різної природи.

Відзначається [54], що модифікування ненасиченої поліестерної смоли метилфенілтриетоксисиланом і дициклопентандієнілсилоксаном підвищує вологостійкість отриманого матеріалу.

З метою надання ненасиченим поліестерним смолам покращених фізико-механічних властивостей використовується дициклопентадієн [55] та бісмалеїд [56].

Відзначається, що хімічне модифікування ненасичених поліестерних смол хлорендіковою, тетрахлорфталевою кислотою, а також мономерами, зокрема, хлорстиролом, вінілхлорацетатом і іншими хлорвмісними сполуками, понижує горючість поліестерних матеріалів [57].

Поряд з цим, введення в поліестерну матрицю оксиалкілових карбамідів (формули  $R_1R_2N-CO-NR_3R_4$ , де  $R_1R_2R_3$  – може бути гідроген, ацил монокарбонової кислоти  $C_1 - C_{12}$  або дикарбонової кислоти  $C_2 - C_8$ , а  $R_4$  – поліоксиалкілен зі ступенем оксиалкілювання 1- 50) в кількості 2 – 30 % мас.

дозволяє отримати композицію зі зменшеною усадкою при збереженні високих фізико-механічних характеристик та забезпеченні необхідних санітарно-гігієнічних властивостей готових виробів [58].

Співполімеризацією ненасичених поліестерів з акрилонітрилом отримують матеріали з хорошими механічними властивостями, однак, слід відзначити, що одержані таким чином вироби непрозорі.

Модифікуванням поліестерних смол метилакрилатом і метилметакрилатом підвищують стійкість поверхневого шару матеріалу до дії вологи і інших чинників, зі збереженням блиску одержаного виробу.

Слід відзначити, що завдяки пониженому показнику заломлення метилакрилат використовують, як модифікуючий додаток в складі поліестерних зв'язних для одержання листових склопластиків підвищеної світлопроникності. При цьому спостерігається підвищення деяких фізико – механічних властивостей, зокрема підвищення стійкості до розшарування на 30 % та зростання граничної міцності під час згинання [59].

Модифікування термореактивних зв'язних малими концентраціями естеру ортокремневої кислоти призводить до зміни фізико-механічних властивостей матеріалу. Так, міцність і модуль пружності зростають на 40-50 % за вмісту етилсилікату (ЕТС-40) 0,4 %, що обумовлено проходженням реакцій гідролітичної конденсації та утворенням твердих нанорозмірних частинок [60].

Водонепроникність, міцність на розрив та теплостійкість ненасичених поліестерних смол значно підвищується при введенні елеостеаринової кислоти. Зростання механічних характеристик зумовлено високою сумісністю елеостеаринової кислоти та поліестерної матриці [61]. Відзначається, що за вмісту елеостеаринової кислоти в кількості 9 % мас. спостерігається зменшення адсорбції НПС на 12,3%, тоді як міцність на розрив після модифікування збільшується на 35,5%, а кінцева температура термічного розкладу зростає з 440 °С до 458,7 °С [62].

Плівки на основі модифікованої ненасиченої поліестерної смоли, що містить 9 % мас. метил- $\alpha$ -олеостеарату-малеїнового ангідриду, відзначаються збільшенням стійкості до води та толуолу відповідно на 21,0% і 18,6%. Поряд з цим, спостерігається зростання міцності на розрив на 14 % і температури термічного розкладу на 20 °С [63].

Відомий лакофарбовий матеріал [64-65], до складу якого входять натрієве рідке скло, поліестерна смола П-7М, амін або біс-етиленгліколевий естер малеїнової кислоти, що отверджується за кімнатних температур впродовж 24 год. Одержаний таким чином матеріал характеризується підвищеними захисними властивостями, зокрема підвищеною водостійкістю.

Композиційні поліестерні матеріали, до складу яких введено 0,05 мас. ч. пластифікатора, зокрема ненасичений уретановий акрилат у стиролі, відзначаються модулем пружності під час розтягування 64 ГПа, відносною деформацією 2,3 %, ударостійкістю понад 5 кДж/м<sup>2</sup>, високою стійкістю до ультрафіолетового випромінювання та високою адгезією до поверхонь різної природи [66].

## **1.2. Технологічні та фізико-хімічні закономірності створення композитів на основі поліестерних зв'язних**

Одним із найбільш поширених методів впливу на властивості полімерних матеріалів є створення полімерних композитів [67]. Природою та вмістом різноманітних за призначенням компонентів можна регулювати в широких межах фізико-механічні, теплофізичні, технологічні властивості полімерних матеріалів, зокрема поліестерних, а також об'єднати унікальні властивості, що притаманні наповнювачам і полімерній матриці [68-70].

Композити на основі термореактивних зв'язних характеризуються високою міцністю, підвищеними фізико-механічними властивостями, корозійно- та морозостійкістю, а також довговічністю.

Комплекс експлуатаційних характеристик, що вигідно відрізняє поліестерні композити від матеріалів на основі інших типів зв'язних, пов'язаний із закономірностями тверднення термореактивного зв'язного в присутності різноманітних наповнювачів і модифікуючих додатків без виділення низькомолекулярних продуктів [71].

На морфологію наповнених поліестерних матеріалів, а також на їхні технологічні і експлуатаційні характеристики впливають як вміст і природа наповнювача, так і його дисперсність. При цьому найбільший вплив спостерігається на формування структури матриці і властивості композиту та на утворення міжфазного шару на границі поділу фаз матриця - наповнювач [72,73].

Як наповнювачі поліестерних смол часто застосовують сполуки органічного і мінерального походження у вигляді гранул правильної і неправильної форми, волокнисті і пластинчасті матеріали, просторові елементи тощо.

Встановлено [74], що для кожного типу термореактивного зв'язного і дисперсного мінерального наповнювача існує певний ступінь наповнення,



який забезпечує максимальні міцнісні показники матеріалу і економічність його використання.

Відзначається [75], що під час створення композиційного матеріалу слід враховувати специфічні адсорбційні взаємодії на границі зв'язне-дисперсний наповнювач, які призводять до виникнення на частинках наповнювача поверхневого шару.

Для створення поліестерних композитів найбільш широко розповсюджені неорганічні наповнювачі: різні оксиди, силікати і деякі інші сполуки, які повинні бути нейтральними або слабо лужними, не реагувати ні зі смолою, ні з отверджувачем [76].

Силікати є найпоширенішою групою наповнювачів, що використовуються для наповнення ненасичених поліестерних смол. До них належать силікати магнію (тальк, азбест), алюмінію (каолін, осаджений силікат алюмінію), алюмінію – калію (слюда), алюмінію – натрію – калію – магнію (бентоніт, прожарені глини), кальцію (воластоніт), алюмінію – кальцію натрію (лабрадорит) і інші. Ці наповнювачі використовуються найбільше в лакофарбовій промисловості [77].

Найхарактернішою рисою таких наповнювачів є наявність гідроксильних груп, поведінка й хімічна активність яких може суттєво відрізнятись, а кількість може бути досить значною [78]. Саме гідроксильні групи відіграють визначальну роль під час взаємодії наповнювачів з термореактивними олігомерами [79].

Органічні наповнювачі, порівняно з неорганічними, менше використовуються для наповнення ненасичених поліестерних смол, хоча деякі з них можуть надавати отвердженим продуктам специфічних властивостей.

Слід відзначити, що наповнювачі здатні змінювати в'язкість поліестерних систем: найменше збільшення в'язкості викликають наповнювачі, що складаються з пилоподібних частинок [80].

Поряд з цим, найбільш суттєвий вплив на формування поліестерної матриці мають фізичні і хімічні особливості поверхні мінеральних наповнювачів, зокрема, висока поверхнева енергія і реакційна здатність функціональних груп твердих неорганічних сполук, що обумовлюють здатність до адсорбції і хемосорбції, тобто до утворення хімічних зв'язків між поверхнею наповнювача і молекулами полімерної матриці [81, 82]. Поряд з цим, відзначається [83, 84], що вплив різних за своєю природою наповнювачів на структуру та властивості поліестерних композиційних матеріалів визначається їхнім концентраційним складом, природою та особливостями взаємодії з полярними групами полімерів.

У виробництві полімерних композиційних матеріалів широко використовуються як природні силікатні наповнювачі (монтморилоніт, каолін, воластоніт тощо), так і синтезовані [85-87].

Суттєву зміну характеристик наповнених полімерів, а саме реологічних і фізико-механічних, що викликані впливом наповнювача на структуру і властивості граничного шару полімеру, а також взаємодією частинок наповнювача між собою, можна досягти введенням в поліестерну смолу воластоніту  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  та діопсиду  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  [88]. Введення воластоніту в кількості від 30 до 55 % мас. покращує міцнісні показники композиту на 8-26 %, підвищує температурний інтервал експлуатації матеріалу до  $180^\circ\text{C}$  і зменшує усадку матеріалів на 3-5 %.

Для наповнення ненасичених поліестерних смол також широко використовують маршаліт (кварцеве борошно з вмістом  $\text{SiO}_2$  - 93 - 94 % мас.) і діабазове борошно ( $\text{SiO}_2$  - 50 % мас.,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 15,4 % мас., решта – оксиди Fe, Mg, Ca) з розмірами частинок 14 – 16 мкм та 12-16 мкм відповідно [89].

Відзначається [90], що введення 200-230 мас.ч. маршаліту в композицію, що містить ненасичену поліестерну смолу (100 мас.ч.), N, N'-диметиланілін (0,08-0,15 мас.ч.), пероксид бензоїлу (0,5-1,0 мас.ч.), дибутилфталат (1,5-3,0 мас.ч.), діоксид титану (5,0-10,0 мас.ч.) і тальк (5,0-10,0 мас.ч.) підвищує міцність на удар до 600-800 Н/см, еластичність під час

згинання до 20 мм, забезпечує час висихання шпаклівки до ступеня 5 за 10-15 хв і теплостійкість 175 °С.

Слід відзначити, що введенням в поліестерну смолу гідроксиду алюмінію в кількості 10 % мас. отримують композит, який відзначається пониженою горючістю.

З метою пониження технологічної усадки виробів в композицію на основі ненасиченої поліестерної смоли вводять 300 мас.ч. неорганічного наповнювача доломіту (Са-Mg карбонат) з середнім діаметром частинок 7,5 мкм [91].

Для підвищення експлуатаційних властивостей матеріалу, зокрема пониження водопоглинання до 0,2-2,0% та усадки до 2,5-3,5 % в поліестерну смолу вводять 50-100 мас. ч. базальту, кварцу або бариту [34].

Як наповнювачі для поліестерних зв'язних широко також використовують шаруваті силікати, наприклад монтморилоніт, що покращують механічні властивості композитів, підвищують модуль пружності і міцності, а також суттєво підвищують всі властивості пожежобезпеки [92]. Введення в склад ненасичених поліестерних смол монтморилоніту сприяє підвищенню фізико-механічних властивостей матеріалів, зокрема міцності під час стискання, модуль пружності, міцність під час згинання і опір розколюванню [93].

Наповнення ненасичених поліестерних смол 3 мас. % бентоніту, попередньо модифікованого силсеквіосанами [94], зокрема похідними четвертинного амонію октасилсеквіоксанів, покращує механічні властивості отвердженого композиту. Так, міцність під час розтягування зростає на 44 %, модуль Юнга – на 33 %, а ударна міцність – на 59 %. Поряд з цим, наявність модифікованих бентонітів в отверджених поліестерних смолах покращує їх стійкість до горіння, про що свідчить збільшення граничного індексу кисню від 17,2 для ненаповненої смоли до 25,2 для смоли, що містить 3 мас. % модифікованого бентоніту[95,96].

Використання гідроксиапатиту, борату цинку, леткої золи в поєднанні з триоксидом стибію дозволяє отримувати поліестерні матеріали з різними механічними характеристиками, термо- і вогнестійкістю [97]. Порівняльним аналізом впливу  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $2\text{ZnO}_3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  та сажі на вогнестійкість та механічні характеристики встановлено, що оптимальний вміст борату цинку, як наповнювача становить 30 % мас. і він завдяки хорошій термічній стабільності, низькій щільності і хорошій змішуваності проявляє ефективнішу стабілізуючу дію та вищу вогнестійкість [98].

Наповнення поліестерів слюдою і каоліном дозволяє підвищити механічні і електрофізичні властивості композитів, а саме: опір дуги, поверхневий питомий опір та питомий об'ємний опір. Поряд з цим, додаткова обробка поверхні каоліну забезпечує підвищення механічних та електричних характеристик композиційних матеріалів завдяки кращому диспергуванню наповнювача в полімерній матриці [99-103].

Відзначається, що керамзитова крихта підвищує міцність і твердість поліестерного композиту, що є наслідком більш щільного упакування частинок керамзитової крихти [36].

Термостабільність поліестерної смоли підвищують введенням неорганічних додатків [104,105], які підвищують жорсткість поперечних зв'язків поліестерних ланцюгів, а також наповнювачів, що зв'язують полімерні ланцюги з поверхневими центрами [106-108]. Термостабільність підвищують використовуючи нанорозмірні частинки наповнювачів з високою реакційною здатністю [109].

Серед нанорозмірних наповнювачів поліестерних смол широко використовується  $\text{SiO}_2$  [110, 111]. Завдяки великій питомій площі поверхні  $\text{SiO}_2$  відбувається утворення міцних міжфазних зв'язків між наповнювачем та полімерною матрицею, що сприяє підвищенню механічних і термічних властивостей композиту [112-114]. Якщо частинки наповнювача рівномірно розподілені та утримуються в полімерній матриці, наповнення

нанодисперсним  $\text{SiO}_2$  полімерних композиційних матеріалів підвищує їх жорсткість та міцність [115, 116].

Введення нанорозмірного  $\text{SiO}_2$  з питомою поверхнею  $\sim 400 \text{ м}^2/\text{г}$  до поліестерної смоли підвищує термостійкість полімеру, значно послаблює деструкцію макромолекул [117] та підвищує температуру деструкції на  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  [118]. Поряд з тим, наповнення смоли наночастинками  $\text{TiO}_2$  сприяє зростанню термостійкості полімеру [119].

Слід відзначити, що введення в композицію на основі поліестерного зв'язного наночастинок  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  знижує коефіцієнт термічного розширення матриці на 8-20% (залежно від температури дослідження і типу наповнювача) [120]. Це, у свою чергу, призводить до виникнення великих напружень на поверхні поділу фаз наповнювач – полімер навіть під час нагрівання композитів до помірних температур [121-123].

Зниження коефіцієнту термічного розширення нанокompозитів пов'язують [124] з так званим ефектом наноадгезії, що полягає в сильному підвищенні рівня взаємодій полімерна матриця – наповнювач [125]. Цей ефект спостерігається лише за розміру частинок менше 80 нм, коли наявність великих виступів і впадин понижує площу контакту полімеру з наповнювачем і, відповідно, адгезійну міцність.

Підвищити механічні властивості поліестерного матеріалу, зокрема щільність, твердість, жорсткість та ударну міцність, можна введенням наночастинок різноманітних оксидів, наприклад, кремнію і алюмінію. Покриття та плівки, що містять нанорозмірні наповнювачі ( $<400 \text{ нм}$ ), відзначаються підвищеною стабільністю, стійкістю до вогню, високими бар'єрними властивостями до газів та стійкістю до подряпин [126].

З метою підвищення тріщиностійкості, стійкості до стирання і термостабільності матеріалу використовують наночастинки оксиду кремнію, модифіковані кремнійорганічними азотовмісними сполуками [127,128].

Введення в склад ненасичених поліестерних смол наночастинок оксидів, ряду  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і

SnO, що містять ненасичені C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> вуглецеві групи, призводить до підвищення фізико-механічних характеристик одержуваного матеріалу. Відзначається, що використання наночастинок оксиду кремнію (аеросилу A300) в кількості 0,43 % мас. підвищує ударну в'язкість композиту на 3-5 кгс·см/см<sup>2</sup> та твердість за Брінелем на 5-10 кгс/см<sup>2</sup> [129].

Як дисперсні наповнювачі також широко використовують металеві порошки. Такі наповнювачі, порівняно мало впливаючи на міцнісні показники наповненого матеріалу, дозволяють в широких межах змінювати тепло- і електропровідність, теплоємність, магнітні характеристики та електричні властивості. Найбільш широко використовують порошки заліза, міді, алюмінію та цинку [130].

З метою зменшення усадки, підвищення в'язкості і водостійкості, а також покращення зовнішнього вигляду виробів в склад поліестерних смол вводять скляні, карбонові, борні та органічні волокна [92,131,132].

Широке використання для наповнення поліестерних смол знаходять целюлозні волокна [133]. При чому, введення, наприклад, модифікованих волокон коноплі, сизалю в поліестерну матрицю призводить до покращення механічних властивостей композитів [134, 135].

Для підвищення термостабільності поліестерної смоли в її склад вводять скловолокно, лляні волокна тощо [136-138]. З метою підвищення хімічної стійкості покриттів на основі поліестерних смол використовують розпушені та оброблені відходи вуглецевої тканини УТМ-8-1 довжиною 1-3 мм [139].

Відомо, що для наповнення поліестерних матеріалів застосовують карбонові нанотрубки, що мають ряд переваг: малу вагу, високу пружність та міцність під час розривання, високу електро- і термопровідність [140]. Завдяки високорозвиненій поверхні, малого розміру і протяжній структурі в мікромаштабі карбонові нанотрубки здатні виступати не як концентратори напружень, а як зшиваючі агенти полімерної сітки, формуючи особливу морфологію сітки під час виготовлення матеріалу [141].

### **1.3. Вироби на основі ненасичених поліестерних смол, технологічні особливості їх одержання та використання**

Зростання вимог до економічної ефективності, енергоємності та трудомісткості виробів масового виробництва, утилізації матеріалів і виробів, змушують постійно шукати нові рішення в області композиційних матеріалів та виробів на їхній основі [143, 144].

Найбільш поширеними полімерними композиційними матеріалами є поліестерні матеріали. Ненасичені поліестери отримали широке розповсюдження завдяки високим деформаційно-механічним характеристикам, хорошій технологічності, що дозволяє формувати з них вироби в широкому діапазоні температур [87,145,146].

Ненасичені поліестери широко застосовуються в техніці: з них отримують ізоляцію в електро- і радіотехніці, цемента, покриття, а також склопластики, які використовуються в авто-, корабле- і авіабудуванні. В автомобільній промисловості вони застосовуються для виготовлення кузовів, бамперів, тюнінгових деталей автомобілів. Із застосуванням ненасиченого поліестеру і склотканини формують корпуси човнів і катерів, усувають пошкодження на кузовах автомобілів. Ненасичені поліестерні смоли добре поєднуються з різними пігментами, барвниками, пластифікаторами і сухими сипучими наповнювачами (крейда, тальк, пісок, каолін тощо). З них методом заливки в форми виготовляються вироби декоративного призначення (фурнітура, статуетки), полімербетон і штучний камінь (стільніці, підвіконня, плінтуса, облицювання камінів, раковини, ванни, мийки, плитка).

Ненасичена поліестерна смола використовується для одержання порошкових фарб [147]. Такі поліестерні фарби крім ненасиченої поліестерної смоли містять пігменти, добавки та отверджувачі. Відзначається [148], що найбільш перспективними порошковими фарбами є фарби на основі поліестерного зв'язного, що містить гідроксиалкіламід (примід) як отверджувач. Ці фарби, порівняно з іншими, утворюють плівки міцніші і

еластичні, повільніше руйнуються під впливом кліматичних чинників. При цьому, структура поверхні плівки гладка, однорідна, що вказує на відсутність значних внутрішніх напружень в них.

Встановлено, що використання приміду дає можливість одержувати плівки з поліестерних порошкових фарб з високими фізико-механічними характеристиками, зокрема міцністю під час розривання – 24,6 МПа, відносним видовженням під час розривання – 2,35% та модулем пружності – 1610 МПа, які можуть бути використані для елементів архітектурних конструкцій, де важливе значення має довговічність захисного покриття під дією несприятливих умов середовища [149].

Лакофарбові композиції на основі ненасичених поліестерних смол, до складу яких вводять діізоціанат з поліфенілсилоксаном у співвідношенні 2,5:1, розчинник і електропровідний наповнювач (менілітовий сланець та арзаміт у кількості 10-13 мас. %), мають підвищену еластичність і хімічну стійкість та електропровідність використовуються для захисту внутрішніх поверхонь металевих резервуарів для зберігання нафтопродуктів [150].

Полімерні композиційні матеріали на основі поліестерних смол широко застосовуються в різних галузях сучасної техніки, оскільки вони мають ряд переваг порівняно з металами, бетоном, склом і часто стають ефективною альтернативою традиційним конструкційним матеріалів [151,152]. Завдяки високому рівню питомих показників та невисокій енергоємності технологічного процесу на основі поліестерних композицій одержують полімерні композиційні матеріали зернистої структури – литий штучний камінь, що призначений для заміни природного граніту, мармуру та інших порід в будівництві та машинобудуванні [13]. З подібних матеріалів виготовляють оздоблювальні плити, лабораторні столи, лабораторні раковини, облицювання стін в рентгенкабінетах і кабінетах комп'ютерної томографії, стіни в операційних. Також ефективне використання штучного каменю в інтер'єрах будівель, в авіації і космонавтиці, як легкий і нерадіоактивний оздоблювальний матеріал [153,154].



Введення наповнювача, зокрема кварцового піску, мармурової крихти, гідроксиду алюмінію і інших матеріалів, в ненасичену поліестерну смолу ортофталевого типу виробництва Ashland дозволяє одержати матеріал з високими пружними характеристиками під час розтягування та стиснення [7].

Полімербетонний композит для виготовлення облицювальних плит в будівельній промисловості, що має твердість за Брінелем 140 - 190 МПа та міцність під час стиснення 82,1 - 106,2 МПа можна отримати введенням мармурової крихти в ненасичену поліестерну смолу [155].

Відзначається, що литтєвий штучний камінь на основі поліестерної смоли марки Agarol S280E, зміцненої дисперсним наповнювачем у вигляді суміші карбонату кальцію і карбонату магнію, має міцність під час розтягування 4,85 МПа, міцність під час стиснення 74,5 МПа, значення модуля пружності під час розтягування і стиснення 14000 і 18900 МПа відповідно [156].

Наповнення ненасиченої поліестерної смоли крихтою мармуру, сланцю, барвниками і сухими пігментами дозволяє одержати матеріал, що може бути використаний для виробництва декоративних виробів із штучного мармуру, які відзначатимуться високими фізико-механічними показниками, зокрема міцністю під час стискання – 85-95 МПа, модулем Юнга – 1,8-2,1 МПа та коефіцієнтом Пуассона – 0,28-0,3 [157].

Поряд з цим, штучний камінь, одержаний литтям, що містить ненасичену поліестерну смолу в кількості 27-45%, органічну суху суміш (мікрокальцит, гіпс) в кількості 50-75%, барвник і наповнювач (гранітну або мармурову крихту) відзначається гігроскопічністю, що становить 0,5%, міцністю під час розтягування 1700 МПа і теплопровідністю 0,80 Вт/м·°C та може бути використаний для виробництва виробів складної і навіть замкненої форми, різноманітних кольорів і відтінків штучного каменю [158].

Відомий також штучний мармур на основі поліестерного зв'язного, що додатково містить неорганічний наповнювач гідроксид алюмінію в кількості 170 мас. ч. та тривимірну світлопроникну мармурову крихту, поверхня якої

оброблена фарбувальним матеріалом (на основі металу з групи Au, Ag, Cu, Al чи Ni), в кількості 50 мас. ч. на 100 мас. смоли. Одержаний таким чином матеріал, через невисоку атмосферостійкість, може використовуватися, наприклад, як матеріал для кухонних стільниць, мийок, ванн, поверхонь столів, предметів інтер'єру тощо [159].

Наповнення ненасиченої поліестерної смоли марки Norpol M888 подрібненими відходами склопластиків (вміст наповнювача 30–50 мас. %) дає можливість одержати об'ємні виробів із штучного каменю [160].

За останні 25-30 років все більшою мірою зростає інтерес до полімерних композитів, що дозволяє істотно розширити комплекс властивостей традиційних полімерних матеріалів і створити нові матеріали, аналогів яким не існує в природі. Це відноситься не тільки до високоміцних і високомодульних армованих волокнами матеріалів, що знайшли широке застосування в авіа- і космічних галузях, але і до матеріалів на основі рідких терморезистивних зв'язних, наповнених зернистими наповнювачами (ступінь наповнення до 90-95 % мас.) – полімербетонів [161].

Полімербетони на основі ненасичених поліестерних смол (вітчизняних та імпортованих) відзначаються міцністю під час стискання 70-90 МПа. Тому вони використовуються для отримання менш відповідальних виробів (сантехніка, обробна плитка, дренажні труби, збірники неагресивних відходів і т.п.). Однак, у зв'язку з безбарвністю і прозорістю поліестерних смол подібні полімербетони часто застосовують для виготовлення забарвлених декоративних скульптурних та архітектурних деталей, що імітують напівкоштовні мінерали (онікс, малахіт, лазурит, мармур і т.п.). Вироби побутового призначення, виготовлені з цих матеріалів (сантехнічне обладнання, обробна плитка, домашні фонтани, сходи з блясинами, надгробні плити і пам'ятники), відрізняються дуже привабливим зовнішнім виглядом і продаються за досить високою ціною. Як правило, для їх виготовлення застосовують спеціальні наповнювачі (мармурове борошно, гідроксид алюмінію тощо) [162].

Досить поширеними матеріалами на основі ненасичених поліестерів є клеї, герметики, замазки, шпаклівки, різноманітні адгезиви тощо. Дані матеріали знаходять широке використання в різноманітних галузях промисловості.

Клейова композиція, що містить ненасичену поліестерну смолу, ініціатор, прискорювач та поверхнево-активну речовину – катіоноактивний олігоуретансемікарбазид у кількості 0,1-5,0 мас. ч. використовують для ремонту та захисту технологічного обладнання, адже дана композиція відзначається підвищеними як когезійними (межа міцності під час розтягування становить 35,1-42,3 МПа), так і адгезійними (межа міцності під час рівномірного відривання становить 23,1-31,5) властивостями [163]

Відома полімерна композиція [164], що використовується для герметизації деформаційних швів аеродромних і дорожніх цементобетонних покриттів, які піддаються значним експлуатаційним впливам і температурним коливанням, з наступним складом компонентів, мас.ч.: ненасичені поліестерні смоли (56-58), отверджувач (7-9), пластифікатор - дибутилфталат (0,8- 1), наповнювач - мелений мармуровий кальцит (26-28), антиоксидант - агідол 21 (1-2), антипор - негашене вапно (1,5-2), загущувач - технічний вазелін або літол (1-2) і каталізатор - сикатив СЖ1П-35 (1,4-1,5). Дана композиція відзначається пониженою технологічною усадкою виробів (0,1-0,4%), відносним видовженням 645-690% та робочою температурою до - 10 – - 15 °С.

Оздоблювальні лакофарбові матеріали, зокрема шпаклівки для заповнення тріщин, сколів, вирівнювання і моделювання металевих, дерев'яних, алюмінієвих поверхонь, а також бетону, кераміки, склопластиків одержують на основі ненасиченої поліестерної смоли, до складу якої входять (мас.ч.): N'-диметиланілін (0,08-0,15), пероксид бензоїлу (0,5-1,0), дибутилфталат (1,5-3,0), діоксид титану (5,0-10,0), тальк (5,0-10,0) і маршаліт (200-230). Відзначається, що поліпшити тиксотропні властивості і

еластичність під час згинання матеріалу до 10 мм можна введенням оксиду магнію в кількості 0,1-1,0 мас. ч. [165].

У випадку використання суміші талькового (21,5-21,8 мас.%), транспарентного (3,0-8,0 мас.%), карбонатного (3,0-8,0 мас.%) та доломітового (3,0-10,0 мас.%) наповнювачів можливо отримати шпаклівку для рихтувальних лакофарбових матеріалів, яка після введення затверджувача може використовуватися для вирівнювання та моделювання металевих поверхонь, зокрема для ремонту кузовів транспортних засобів [166].

Крім матеріалів з полівінілхлориду, лінолеуму і синтетичного каучуку, що застосовуються в зонах з незначними механічними навантаженнями, в виробничих приміщеннях і лабораторіях широко застосовуються наливні покриття на основі поліестерних, епоксидних і поліуретанових смол. Крім запропонованих нормами показників, вони мають значні переваги порівняно з рулонними матеріалами: наливні покриття мають однорідну безшовну поверхню, стійкі до впливу хімічних речовин і придатні для високих механічних навантажень [167].

Введення 4 мас. ч. аеросилу, 0,1 мас. ч. ПАВ, 2 мас. ч. нафтенату кобальту та 10 мас. ч. сажевої пасти на основі ненасичених поліестерних олігомерів в поліестерну смолу, з подальшим набряканням суміші впродовж 12-24 год та перетирання, дозволяє отримати гелкоути, що застосовуються як декоративні шари виробів з склопластиків. Отриманий таким чином гелкоут є стійким в часі та забезпечує створення непрозорого декоративного шару підвищеної однорідності і покривності, що є перспективним для використання в автомобільній промисловості [168].

Відомо, що композиція, яка включає поліестерну смолу, хлорид натрію, гідрокарбонат натрію, за наступного співвідношення компонентів, мас.%: поліестерна смола - 17-60, натрію хлорид - 79,5-38,5, натрію гідрокарбонат - 0,5-0,7, отверджувач - 1,5, прискорювач - 1,5, використовується для формування антиобледенільних будівельних і оздоблювальних матеріалів,

таких як плитка, черепиця, шифер, які відзначаються стійкістю до перепадів температур і мають високу міцність, довговічність і екологічність [169].

У даний час існує велика кількість методів одержання виробів на основі ненасичених поліестерних смол: пряме пресування, вільна заливка, інжекційне формування. Відомий [170] спосіб отримання штучного каменю пресуванням композиції із поліестерної смоли (3-10 мас. %), кремневого або вапняного мінералу (не менше 80 мас. %) під вакуумом до тих пір, поки об'єм початкової суміші не зменшиться на 40 %, з подальшим структуруванням зв'язного. При цьому отримують високоміцний мінеральний композиційний матеріал з високим вмістом мінералу, який має покращені властивості зі зносостійкості, твердості, хімічній стійкості і стійкості до атмосферних впливів.

Спосіб виготовлення штучного каменю за методом [158] включає нанесення на підготовлену поверхню тонкого шару поліестерного зв'язного і наповнювача (гранітна або мармурова крихта з розмірами фрагментів від 1 до 4 мм), отвердження композиції і шліфування поверхні.

Відомий спосіб формування декоративного шару під час виготовлення штучного каменю із ненасичених поліестерних смол, коли на поверхню послідовно наносять розподільний шар, захисний шар із прозорої маси, багат шаровий декоративний шар з твердого матеріалу у вигляді різнокольорових фракцій, прозорий зв'язуючий та армуючий шари [171].

Спосіб виготовлення облицювальної плити на основі мармурової крихти, що широко використовується в будівельній промисловості, полягає в змішуванні розчину пероксиду бензоїлу в ацетоні (співвідношення 1: 1,6 - 1: 2,5) з поліестерною смолою та наповнювачем. Отриману полімербетонну суміш заливають у змащену антиадгезивом форму і подають у термошафу з температурою 100-120 °С на 30-60 хв [172].

Отже, проведений огляд науково-технічної літератури показав, що сьогодні підвищена увага приділяється таким методам фізичного

модифікування ненасичених поліестерних олігомерів, як суміщення з додатками різноманітної природи, зокрема з олігомерами [18-20, 24], полімерами [37-39, 41, 47] і низькомолекулярними сполуками [52, 56], та створенню композиційних матеріалів на їхній основі [85-88, 141, 166].

Використання цих методів дозволяє ефективно впливати на морфологію поліестерних матеріалів під час їх структурування і направлено регулювати їхні технологічні та експлуатаційні властивості в широкому діапазоні [12, 30, 44, 71-73]. Визначальним чинником впливу на морфологію і властивості модифікованих поліестерних 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 тощо [14-17].

Створення композиційних матеріалів на основі ненасичених поліестерних олігомерів і дрібнодисперсних наповнювачів різної природи сприяє підвищенню фізико-механічних [87, 121, 157], технологічних [91, 99, 129, 164], теплофізичних [88, 130, 158] властивостей, термо- [104-109, 119] та вогнестійкості [95, 97, 98], що дозволяє використовувати їх як основи для клеїв [163], захисних покриттів [147-150], полімербетонів [155, 161, 162], штучного каменю [153-156] тощо.

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

#### 2.1. Характеристика вихідних матеріалів

##### *1. Ненасичені поліестерні смоли*

Для досліджень використовували ненасичені поліестерні смоли марок Estromal 11LM-01, Estromal 11LM-02 та Estromal A023 виробництва “LERG”, Польща. Основні характеристики яких наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Властивості ненасичених поліестерних смол в рідкому стані

№ з/п	Показник	Estromal 11LM-01	Estromal 11LM-02	Estromal A023
1	Кислотне число, мгКОН/г	макс.26	макс.26	макс.30
2	Густина <sup>1)</sup> , кг/м <sup>3</sup>	1000÷1140	1000÷1140	1100÷1150
3	В'язкість по Брукфільду <sup>2)</sup> , мПа·с	1100÷1500	1100÷1500	250÷350
4	Вміст стиролу, %	38÷42	39	35
5	Час гелювання <sup>3)</sup> , хв	25÷35	20÷30	15÷20*
6	Максимальна температура кополімеризації <sup>3)</sup> , °С	100÷120	100÷120	140÷170*

1) за 23 °С

2) за 23 °С, 10 об/хв

3) за 25 °С, 100 г смола; 2 г пероксиду метилетилкеону

\* за 25 °С, 100 г смола; 2 г пероксиду метилетилкетону; 0,8 г 1 %-ого розчину кобальту нафтенату

Основні експлуатаційні характеристики ненасичених поліестерних смол марок Estromal 11LM-01, Estromal 11LM-02 та Estromal A023 наведені в табл.2.2.

Таблиця 2.2

## Властивості ненасичених поліестерних смол в отвердженому стані

№ з/п	Показник	Estromal 11LM-01*	Estromal 11LM-02*	Estromal A023**
1	Температура теплової деформації, К	333	333	343
2	Міцність на згин, МПа	75	103	90
3	Модуль пружності під час згину, МПа	3500	3500	3800
4	Міцність під час розривання, МПа	40	64	55
5	Видовження під час розривання, %	1,8	2,27	2,2

\* за витримки 16 год за 40 °С, 100 г смола; 2 г пероксиду метилетилкетону

\*\* за витримки 16 год за 40 °С, 100 г смола; 2 г пероксиду метилетилкетону; 0,8 г 1 %-ого розчину кобальту нафтенату

## 2. Ініціатори тверднення

Для досліджень використовували ініціюючу систему на основі пероксиду метилетилкетону (ПМЕК), зокрема його 50 %-ий розчин в диметилфталаті та кобальту нафтенат (КН), зокрема 6 %-ий стирольний розчин кобальтових солей 2-етилгексанової кислоти.



Пероксид метилетилкетону відзначається такими фізичними характеристиками: густина - 1020 кг/м<sup>3</sup>; в'язкість за 20 °С - 13 мПа·с; вміст пероксидної складової – 35-37 %.

Кобальту нафтенат – це рідина від рожевого до темно-фіолетового кольору з густиною 930-950 кг/м<sup>3</sup> та температурою плавлення 140 °С.

### 3. Полімерний модифікатор – полівінілхлорид

Для досліджень використовували полівінілхлорид марки Lascovyl PB1156 виробництва ТЗОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш, Україна), характеристики якого наведені в табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Властивості полівінілхлориду марки Lascovyl PB1156

№ з/п	Показник	Значення
1	Константа Фікентчера	66
2	Насипна густина, кг/м <sup>3</sup>	530÷610
3	Індекс в'язкості, мл/г	110
4	Розмір частинок, мкм	100÷200
5	Сипучість 150 г матеріалу, с	20
6	Вміст води і летких, %	0,3
7	Вміст вінілхлориду, %	≤ 1
8	Залишок після сита: 250 мкм, % не більше	1
	63 мкм, % не більше	95

#### 4. Пластифікатори

Для досліджень використовували діестерфталатні пластифікатори – дибутилфталат (ДБФ) та діоктилфталат (ДОФ), основні характеристики яких наведені в табл. 2.4.

Таблиця 2.4

#### Властивості пластифікаторів

№ з/п	Показник	Пластифікатор	
		ДБФ	ДОФ
1	Молекулярна формула	$C_{16}H_{22}O_4$	$C_{24}H_{38}O_4$
2	Молекулярна маса, г/моль	273	390
3	Густина, кг/м <sup>3</sup>	1045	984
4	Динамічна в'язкість за 25 °С, мПа·с	20÷30	80÷85
5	Температура кипіння, °С	340	385
6	Температура плавлення, °С	35	50
7	Динамічна в'язкість, мПа·с	21	81

#### 5. Металовмісний полімер-силікатний наповнювач

Для одержання металовмісних полімер-силікатних наповнювачів згідно методики [173] використовували промисловий водорозчинний силікат – натрієве рідке скло (Na-РС) з концентрацією 1 моль/л і модулем  $n=2,8$ , який очищали фільтрацією від механічних домішок сажі, колоїдних частинок  $SiO_2$  и  $Si$ , водорозчинні функційно- і поверхнево-активні полімерні модифікатори – ПВС і ПВП та хлориди металів (ч.д.а.) різної природи (Cu, Co, Ni, Ba, Fe, Zn).

Для отримання металовмісних полімер-силікатних матеріалів попередньо готували розчини: ПВС і ПВП в Na-PC, на які діяли розчинами хлоридів металів, а також розчини хлоридів металів з розчиненим в них ПВС і ПВП, якими діяли на Na-PC. Концентрацію ПВС і ПВП змінювали від 0 до 0,4 осн.-моль/л. Отриманий осад фільтрували, вакуумували та ретельно промивали дистильованою водою для видалення йонів  $Cl^-$  і  $Na^+$ , після чого сушили в вакуум-сушарці за 80-90°C.

Одержані металовмісні полімер-силікатні наповнювачі з розмірами частинок 50-200 нм відзначаються високими значеннями площі активної поверхні 60 – 76 м<sup>2</sup>/г та кількістю активних центрів сорбції за метиленовим синім 77 – 99·10<sup>-6</sup> моль/г.

#### *б. Неорганічні дрібнодисперсні наповнювачі*

Для досліджень використовували неорганічні дрібнодисперсні наповнювачі – алюмінію оксид ( $Al_2O_3$ ) та кальцію карбонат ( $CaCO_3$ ), основні характеристики яких наведені в табл. 2.5. та табл. 2.6. відповідно.

Таблиця 2.5

#### Властивості алюмінію оксиду ( $Al_2O_3$ )

№	Характеристика	Показник
1	2	3
1	Зовнішній вигляд	Порошок білого кольору, можливий злегка кремовий відтінок
2	Насипна густина, кг/м <sup>3</sup>	450÷550
3	Міцність при стиранні, %	не менше 65
4	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	не менше 200

1	2	3
5	Масова частка пилу, %	не менше 0,5
6	Масова частка заліза, %	не більше 0,05
7	Густина, кг/м <sup>3</sup>	3500÷3900
8	Температура плавлення, °С	2010÷2050

Таблиця 2.6

Властивості кальцію карбонату (CaCO<sub>3</sub>)

№	Характеристика	Показник
1	Зовнішній вигляд	Порошок білого кольору
2	Масова частка водорозчинних речовин, не більше %	0,10
3	Масова частка піску, не більше %	0,015
4	Масова частка оксиду заліза (III), не більше %	0,15
5	Залишок на ситі з сіткою №0045, %	0,5
6	Масова частка вологи, не більше %	0,15
7	Густина, кг/м <sup>3</sup>	2700÷2900
8	Температура плавлення, °С	1339

## **2.2. Методики проведення експериментів**

### **2.2.1. Методика одержання поліестерних композицій**

Поліестерні композиції на основі ненасичених поліестерних смол марок Estromal 11LM–01, Estromal 11LM–02 та Estromal A023 готували в скляних ємностях наступним чином: в ненасичену поліестерну смолу кімнатної температури вводили прискорювач кобальту нафтенат (у випадку використання ненасиченої поліестерної смоли марки Estromal A023) та перемішували впродовж 5 – 15 хв. Туди ж під час перемішування за необхідності завантажували діестерфталатний пластифікатор дибутилфталат. Після введення прискорювача кобальту нафтенату та діестерфталатного пластифікатора дибутилфталату під час перемішування впродовж 5 – 10 хв додавали попередньо висушені (до вмісту вологи не більше 0,1 % мас.) полімерний модифікатор полівінілхлорид та (або) металовмісні полімер-силікатні наповнювачі чи неорганічні дрібнодисперсні наповнювачі (алюмінію оксид або кальцію карбонат). За необхідності одержання суміші полімерного модифікатора і неорганічного дрібнодисперсного наповнювача попереднє змішування полівінілхлориду і наповнювача проводили у кульовому змішувачі впродовж 20 – 30 хв. Після введення модифікатора та (або) наповнювачів до одержаної композиції додавали пероксидний ініціатор - пероксид метилетилкетону і отриману композицію перемішували ще 5 – 10 хв. Одержану композицію піддавали дегазації у вакуумі, заливали в спеціальні форми та поміщали на вібростіл з метою уникнення утворення внутрішніх пустот у виробі.

### **2.2.2. Методика одержання зразків для проведення випробувань**

Для одержання плівкових матеріалів на основі поліестерних композицій зразки готували нанесенням композиції на попередньо підготовлені пластини з низьковуглецевої сталі розміром 150x50x3 мм,

скляні пластини розмірами 50x20x2 мм і на фторопластові формочки (для одержання вільних плівок та зразків для фізико – механічних випробувань). Сформовані таким чином композиції отверджували за кімнатної температури впродовж 24-72 год.

### **2.2.3. Методика визначення часу гелеутворення та часу висихання поліестерних матеріалів**

Визначення часу гелеутворення досліджуваних систем проводили згідно ISO 2535:2001, що базується на визначенні часу від моменту введення в систему твердника до моменту, коли зв'язне втрачає здатність до розтікання.

Час висихання поліестерних матеріалів визначали згідно з DIN 53150. Методика полягала у визначенні часу, протягом якого досягався 3-й ступінь висихання матеріалу. Дослідження проводили за кімнатної температури. Згідно методики на досліджуваній зразок клали листок паперу, на який накладали гумову пластинку, на середину якої встановлювали наважку масою 200 г і витримували протягом 60 с. Час до моменту, коли папір не прилипав до досліджуваного матеріалу, свідчив про висихання матеріалу.

### **2.2.4. Методика проведення реологічних досліджень**

Реологічні дослідження проводили за допомогою ротаційного віскозиметра “Rheomat-30” за швидкості зсуву  $28,5 \text{ сек}^{-1}$  з використанням системи коаксіальних циліндрів згідно ISO 3219 та за методом Брукфільда згідно ISO 255-89.

За отриманими результатами будували реологічні криві залежності в'язкості композиції від часу її тверднення. Також, будували кінетичні залежності в'язкості поліестерних композицій від часу та вмісту модифікатора і пластифікатора.

### **2.2.5. Методика проведення термометричних досліджень**

Визначення максимальної температури тверднення ненасиченої поліестерної смоли проводили згідно з ГОСТ 21970 – 2015. Суть методу полягає у неперервному визначенні температури композиції під час тверднення за температури 25 °С з додаванням до ненасиченої поліестерної смоли прискорювача в присутності ініціатора. Для цього пробірку з досліджуваною композицією поміщали в рідинний термостат, що обладнаний термометром, для підтримання необхідної температури в зоні реакції. Температуру вимірювали за допомогою термопари хромель-копель Х-К-0,3, що занурена в пробірку з досліджуваною композицією.

### **2.2.6. Методика проведення фотоколориметричних досліджень**

Для досліджень готували 1 % стирольні розчини полівінілхлориду і ненасиченої поліестерної смоли. Значення оптичної густини визначали для розчинів з різним співвідношенням полімерних складових. Як розчин порівняння використовували стирол. Вимірювання проводили на фотоколориметрі КФК - 2 МП в діапазоні довжин світла  $\lambda = 340$  нм з використанням кювети з базовим числом  $2 \cdot 10^{-2}$  м.

### **2.2.7. Методика визначення твердості покриття за маятниковим приладом**

Визначення твердості покриття за маятниковим приладом проводили згідно ISO 1522-73. Дослідження твердості полімерних покриттів виконували за допомогою маятника типу М-3.

Величину твердості (Н) визначали за формулою:

$$H = \frac{t}{t_1}, \quad (2.1)$$

де  $t$  – час затухання коливань маятника на досліджуваному лакофарбовому покритті, с;

$t_1$  – час затухання коливань маятника на скляній пластинці («скляне число»), с.

### **2.2.8. Методика визначення поверхневої твердості**

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

Кінчну точку текучості (поверхневу твердість  $F$ ) ( $\text{H}/\text{m}^2$ ) обчислювали за формулою:

$$F = \frac{4 \cdot G}{\pi \cdot S^2}, \quad (2.2)$$

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

### **2.2.9. Методика визначення твердості за Брінелем**

Визначення твердості досліджуваних зразків за Брінелем проводили згідно ISO 410 - 82, що базується на вдавлюванні сталюї кульки у зразок під дією зусилля, прикладеного перпендикулярно поверхні зразка протягом 30 сек, і вимірювання діаметру відбитка після зняття навантаження.



### 2.2.10. Методика дослідження пружно-деформаційних властивостей

Пружно-деформаційні властивості визначали згідно методики [174], що ґрунтується на модуль-деформаційному методі розрахунку, який базується на введенні конусоподібного індентора під навантаженням в досліджуваний зразок. Даний метод дає можливість визначити, крім твердості, також пружні, високоеластичні, пластичні і інші деформаційні властивості матеріалу. Схема вимірювання деформаційних властивостей матеріалу з використанням конусоподібного індентора зображена на рис. 2.1.

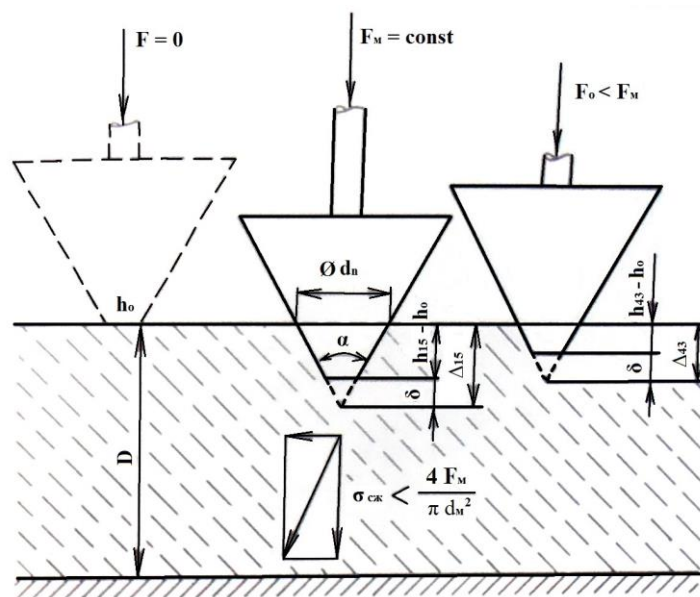


Рис. 2.1. Схема вимірювання деформаційних властивостей матеріалу

Згідно методики, початкове навантаження становило 120 Н, залишкове – 30 Н, а товщина зразків не менше 5 мм. Вимірювали покази індикатора (глибину занурення індентора) після 1 с, 5 с і 1, 3, 12, 15 хв прикладення навантаження та 1 с, 3 хв після зняття основного навантаження.

Нові можливості визначення великої кількості параметрів в невеликі терміни дозволяє комплексно досліджувати не лише фізико-механічні властивості матеріалу, а й його однорідність та зміну властивостей в різноманітних умовах переробки та експлуатації.

Коефіцієнт структури, що характеризує наявність просторової сітки визначали за формулою:

$$K = \frac{\Delta_1^3}{\Delta_{15}^3 - \Delta_1^2 \cdot \Delta_{15}}, \quad (2.3)$$

де,  $\Delta_1$ ,  $\Delta_{15}$  – глибина занурення індентора на 1 і 15 хв дослідження відповідно.

Сукупність середніх значень властивостей і коефіцієнтів дозволяє охарактеризувати матеріал за фізичними, реологічними і частково технологічними властивостями.

### **2.2.11. Методика визначення теплостійкості матеріалу за Віка**

Дослідження теплостійкості полімерного матеріалу проводили згідно ISO 306 використовуючи консистометр Хеплера. Зразки готували у вигляді таблетки товщиною 4-5 мм. Для визначень досліджуваний зразок встановлювали у приладі таким чином, щоб відшліфована частина наконечника знаходилася в центрі зразка і стикалась з ним. Температура, за якої наконечник приладу вдавлювався в зразок на глибину 1 мм, є показником теплостійкості матеріалу за Віка.

### **2.2.12. Термомеханічний аналіз зразків**

Термомеханічні криві знімали на консистометрі Хеплера за допомогою визначення деформації зразка у вигляді таблетки товщиною 4 мм зі зміною температури при дії на шток площею 23,7 мм<sup>2</sup> навантаження 5,0 кг. Початкова температура досліджень 293 К. Наступні виміри деформовності проводили через кожні 0,1-0,5 °С. Швидкість нагрівання  $\approx 2$  °С/хв.

Деформовність зразків  $\varepsilon$  визначали за формулою:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{h} \cdot 100\% = \frac{l - l_0}{h} \cdot 100\%, \quad (2.4)$$

де  $l_0$  – покази індикатора без навантаження;  $l$  – покази індикатора після 10 с витримки під навантаженням;  $h$  – висота таблетки, мм.

### 2.2.13. Методика визначення технологічної усадки зразків

Технологічну усадку зразків визначали порівнюючи за 293 К розмір відформованого зразка з розмірами форми згідно ISO 2577. Зразки випробовувалися не раніше, ніж через 72 год з моменту їх виготовлення. Випробування проводилися не менш, ніж на п'яти зразках. Розміри зразків вимірювали штангенциркулем з точністю до 0,01 мм.

Розрахункову усадку обчислювали за формулою:

$$U = \frac{l_\phi - l_\varepsilon}{l_\phi} \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

де  $l_\phi$  – розмір формуючої порожнини за 293 К;

$l_\varepsilon$  – розмір виробу за 293 К.

### 2.2.14. Методика визначення ударної в'язкості поліестерних матеріалів

Ударну в'язкість поліестерних матеріалів визначали згідно з ISO 179-1:2010. Суть методу полягає у випробуванні, при якому зразок, що лежить на двох опорах, зазнає удару маятника, причому лінія удару знаходиться посередині між опорами. Повну роботу копра, витрачену на ударне руйнування зразка, визначали як різницю між його початковою і кінцевою (після удару) потенційними енергіями.

Ударну в'язкість зразків без надрізу визначали за формулою:

$$a = \frac{A}{b \cdot s}, \quad (2.6)$$

де,  $A$  – енергія удару, що витрачається на руйнування зразка без надрізу,  
Дж;

$b$  – ширина зразка, мм;

$s$  – товщина зразка, мм.

### 2.2.15. Методика дослідження корозійної стійкості полімерних покриттів

Дослідження корозійної стійкості полімерних покриттів здійснювали за допомогою імпедансного методу використовуючи міст змінного струму Р-5083 з автоматичною фіксацією ємності та опору.

Як корозійне середовище були обрані 10%  $H_2SO_4$ , 3 % розчин  $NaCl$  та синтетичний кислий дощ з  $pH \approx 4,5$  наступного складу (табл. 2.7):

Таблиця 2.7

Склад синтетичного кислого дощу

Синтетичний кислий дощ	Компоненти	Концентрація, мг/л
рН було приведено до 4,5 додаванням $Na_2CO_3$	$H_2SO_4$ (98 %)	3,185
	$(NH_4)_2SO_4$	4,620
	$Na_2SO_4$	3,195
	$HNO_3$ (70%)	1,575
	$NaNO_3$	2,125
	$NaCl$	8,483

### 2.2.16. Методика проведення ІЧ спектроскопічних досліджень

Для характеристики фізичних і хімічних взаємодій в поліестер-полівінілхлоридних композиціях і матеріалах на їхній основі

використовували ІЧ-спектроскопічний аналіз на спектрофотометрі марки “SPECORD-70 ” в області частот 400...4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **2.2.17. Методика проведення сканувальної електронної мікроскопії**

Сканувальну електронну мікроскопію одержаних матеріалів проводили на растровому електронному мікроскопі PEM-106И, використовуючи зразки з мідним напиленням, для визначення елементного складу використовували ЕДРС детектор EDAX.

#### **2.2.18. Методика проведення термогравіметричних досліджень**

Комплексний термічний аналіз проводили на дериватографі Q-1500D системи „F. Paulik-J. Paulik-L. Erdey” з реєстрацією аналітичного сигналу втрати мас та теплових ефектів (швидкість нагрівання 5  $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$  у повітрі). Вимірювання проводили в діапазоні 373-973 К.

#### **2.2.19. Методика проведення міцності адгезійних з’єднань**

Міцність адгезійних з’єднань поліестерного композиту до металевого субстрату (СтЗ) визначали за «методом грибків» вимірюючи руйнівне напруження під час рівномірного відривання пари з’єднаних зразків згідно ISO 4624:2002.

#### **2.2.20. Методика статистичної обробки результатів досліджень**

Для визначення величини, яка була б найбільш наближеною до точного значення, визначали величину середнього квадратичного відхилення результатів вимірювань за формулою:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (2.7)$$

де  $\bar{x}$  – середньо арифметичне значення величини;  $x_i$  – окреме значення величини;  $N$  – кількість показників, що входять у розрахунок.

Для розрахунку величини помилки дослідних даних використовували формулу:

$$\Delta = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \cdot 100\% \quad (2.8)$$

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

### РОЗДІЛ 3

#### **ВСТАНОВЛЕННЯ ВЗАЄМОЗВ'ЯЗКУ УМОВ ОДЕРЖАННЯ, МОРФОЛОГІЇ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІЕСТЕР- ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНИХ ЗВ'ЯЗНИХ**

Одним із ефективних методів модифікування термореактивних зв'язних, зокрема поліестерних, є введення в композицію термопластичних полімерів [45]. На відміну від олігомерних і каучукоподібних додатків термопласти дозволяють підвищити стійкість до ударних навантажень поліестерних композиційних матеріалів без значного зменшення їх теплостійкості, зменшити технологічну усадку.

Як вже відзначалось у розділі 1.2, серед методів модифікування поліестерних смол, застосування яких призводить до надання матеріалам необхідного комплексу технологічних і експлуатаційних властивостей, технологічно і економічно обґрунтованими є фізичні методи, які базуються на суміщенні поліестерних олігомерів з олігомерами іншої природи, переважно карбамідоформальдегідними, меламіноформальдегідними, анілінофенолоформальдегідними, епоксидними [86, 175-177] тощо; а також з високомолекулярними сполуками, зокрема полістиролом, поліетиленоксидом, поліпропіленоксидом, полі [ε-капролактам - b - перфторетером], поліметилметакрилатом, поліестерімідом, полікарбонатом [49, 178-182].

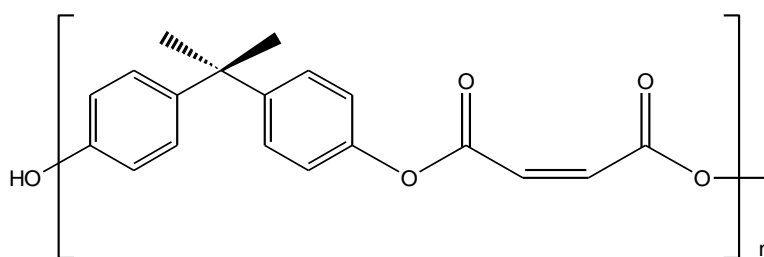
У цей же час, процес модифікування поліестерних зв'язних термопластичними додатками слід розглядати, як перехід до багатокомпонентних систем, як спосіб створення певної фазової надмолекулярної структури матеріалу, а також, як метод направленої регулювання експлуатаційних властивостей матеріалів і виробів з них.

### 3.1. Закономірності тверднення ненасиченої поліестерної смоли в присутності інгібіторів радикальних процесів

На закономірності тверднення ненасичених поліестерних смол (НПС) та властивості готового продукту значний вплив матиме введення в склад поліестерної композиції як модифікаторів, так і наповнювачів, які здатні змінювати швидкість хімічних взаємодій на кожній стадії процесу тверднення, зокрема на стадіях активування, ініціювання, полімеризації стиролу і прищеплення макроланцюгів полістиролу до ненасичених зв'язків поліестерної смоли.

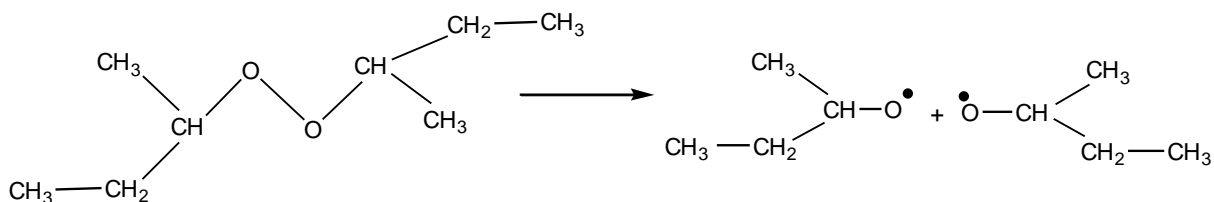
З метою прискорення тверднення поліестерної смоли її змішують з мономером, зокрема з стиролом, що здатен до співполімеризації з поліестером і є розчинником для нього. Такі особливості проведення процесу пов'язані з тим, що швидкість взаємодії подвійних зв'язків поліестеру з подвійними зв'язками мономера значно вища, ніж швидкість взаємодії подвійних зв'язків поліестеру між собою [183].

Для підвищення швидкості тверднення поліестерної смоли в склад композиції додатково вводять органічні пероксиди [184,185], найчастіше пероксид метилетилкетону, що забезпечує синтез реактивних ланцюгів мономера стиролу з ненасиченими зв'язками поліестеру, який має наступний вигляд:



ПМЕК містить в собі пероксидний зв'язок, що здатен легко руйнуватися під впливом зовнішніх чинників, утворюючи при цьому вільні радикали:





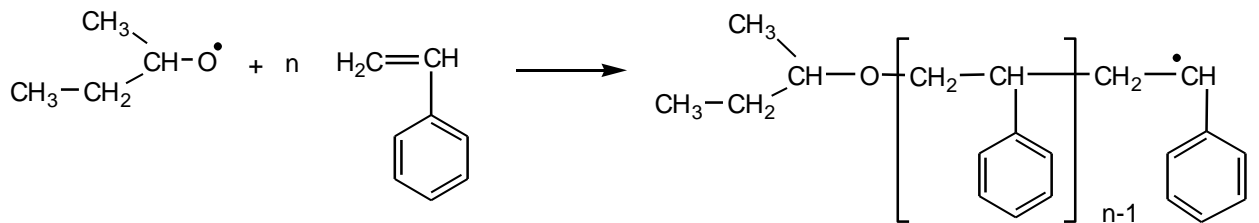
Утворені радикали, в свою чергу, ініціюють полімеризацію стиролу та процес тверднення термореактивної поліестерної смоли.

Для проведення тверднення смоли за кімнатної температури використовують активатори (окисно – відновні системи) на основі солей металів змінного ступеня окиснення (найчастіше кобальту нафтенату) [186].

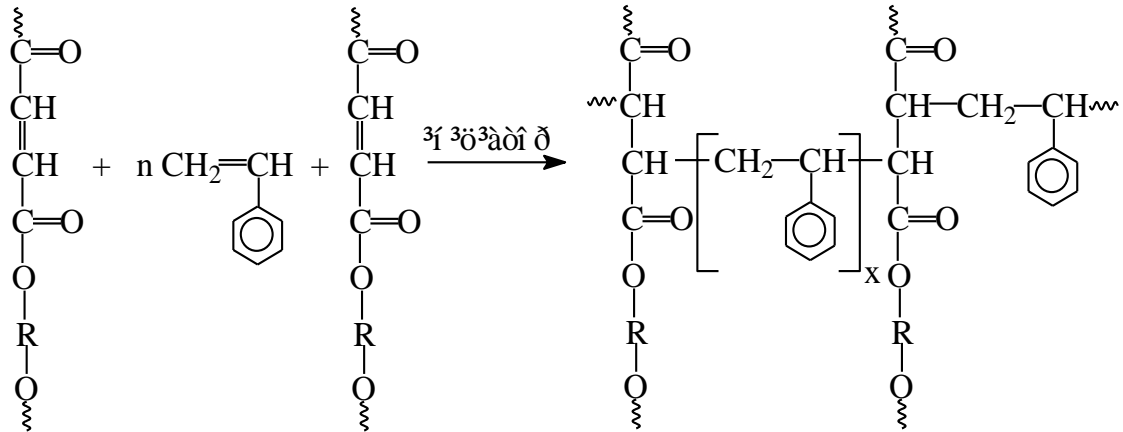
Для виявлення чинників впливу на закономірності тверднення поліестерних смол і характеру міжмолекулярних взаємодій в реакційній системі, а також зміщення характеристичних смуг функційних груп процес структурування ненасиченої поліестерної смоли марки Estromal 11LM-01 досліджували в присутності інгібіторів на основі похідних 1,4 – нафтохінонів, а саме амінокислотних похідних 1,4 – нафтохінону: 3-(3-хлоро-1,4-діоксо-1,4-дигідронафталеніл-2-аміно)-пропіонової кислоти та 3-[3-(3,5-ди-*tert*-бутил-4-гідроксифеніл)-1,4-діоксо-1,4-дигідронафталеніл-2-аміно]-пропіонової кислоти, що були одержані згідно методики [187]. Особливості структурування поліестерних смол у вказаних системах оцінювали на основі термометричних досліджень. Одержані результати термометричних досліджень наведені на рис. 3.1.

Як бачимо (рис.3.1), введення даних речовин призводить до відчутного зменшення величини теплового ефекту процесу структурування ненасиченої поліестерної смоли, що обумовлено їх інгібуючою дією стосовно утворених в системі вільних радикалів [188]. Після вичерпання інгібіторів значення теплового ефекту дещо зростає (закономірно в більшій мірі це проявляється за меншого вмісту інгібітора), що також свідчить про вільнорадикальний механізм проходження процесу.





### 3. Твердження поліестерної смоли



Основною особливістю процесу твердження поліестерних смол, на відміну від інших поліконденсаційних смол, є утворення просторового полімеру внаслідок взаємодії стиролу з поліестером полімеризацією за радикальним механізмом. При цьому утворюються структуровані, неплавкі та нерозчинні продукти, що мають достатньо високі механічні і термічні властивості [190]. У присутності високомолекулярного модифікатора можлива передача ланцюга на полімер або формування напіввзаємопроникних сіток.

Виявлені закономірності процесу структурування поліестерних матеріалів в присутності інгібіторів радикальних процесів, зокрема 3-(3-хлоро-1,4-діоксо-1,4-дигідронафталеніл-2-аміно)-пропіонової кислоти та 3-[3-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гідроксифеніл)-1,4-діоксо-1,4-дигідронафталеніл-2-аміно]-пропіонової кислоти, очевидно, обумовлені характером міжфазних і міжмолекулярних взаємодій в системі. Характер міжмолекулярних взаємодій між компонентами було оцінено на підставі ІЧ-спектроскопічних досліджень, результати яких наведені на рис. 3.2.

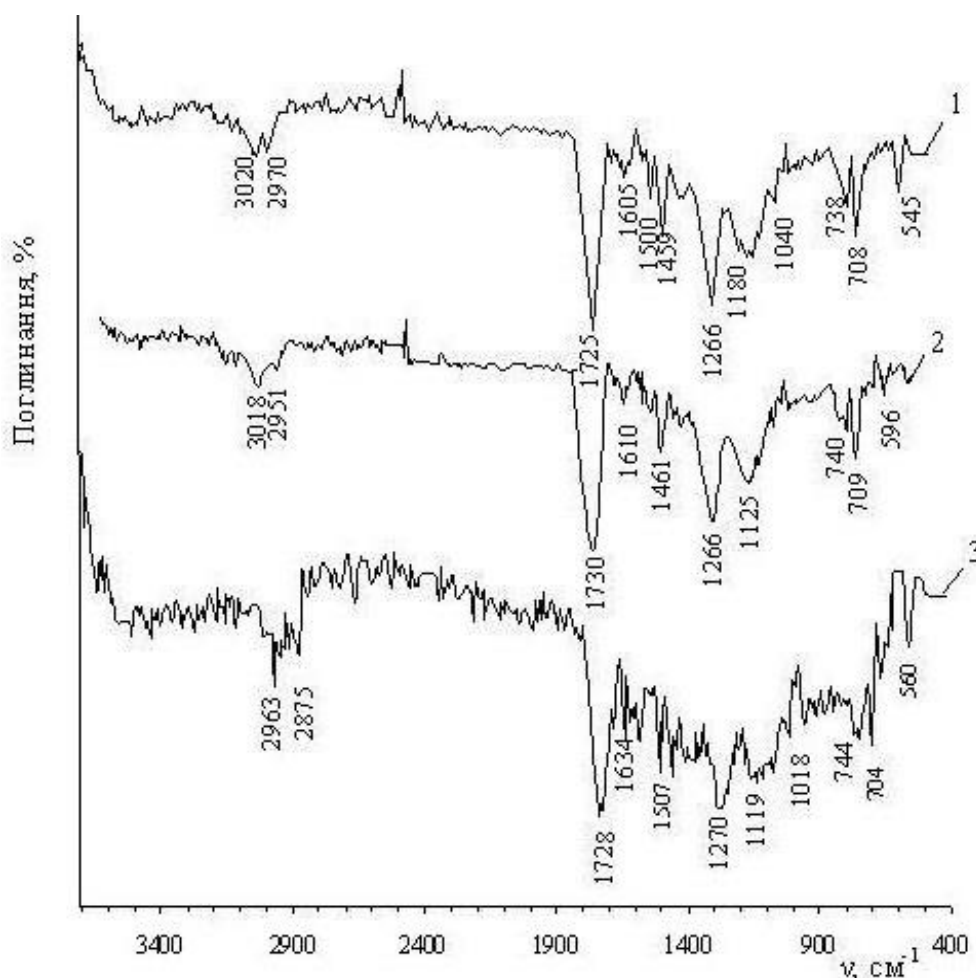


Рис. 3.2. ІЧ спектри поглинання поліестерних смол на основі Estromal 11LM-01 в присутності інгібіторів: 1 – без інгібітора; 2 - 3-(3-хлоро-1,4-діоксо-1,4-дигідронафталеніл-2-аміно)-пропіонова кислота; 3 - 3-[3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гідроксифеніл)-1,4-діоксо-1,4-дигідронафталеніл-2-аміно]-пропіонова кислота. Вміст інгібітора – 0,003 мас. ч. Вміст ПМЕК – 1 мас. ч.

Отримані ІЧ спектри поглинання свідчать про те, що введення в поліестерну матрицю інгібіторів радикальних процесів, зокрема 3-(3-хлоро-1,4-діоксо-1,4-дигідронафталеніл-2-аміно)-пропіонової кислоти та 3-[3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гідроксифеніл)-1,4-діоксо-1,4-дигідронафталеніл-2-аміно]-пропіонової кислоти, впливає на процес структурування поліестерних матеріалів. Слід відзначити, що для поліестерного матеріалу, який не містить інгібіторів, інтенсивність асиметричних валентних коливань  $-C=O$  груп має максимум за  $1725\text{ см}^{-1}$ , а в композиціях, що містять інгібітори цей максимум зсунутий в область більших значень. Поряд з цим, спостерігаються і деякі

зміни в смугах коливань за  $1450 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ , які характерні для валентних коливань зв'язків C-C в бензольному кільці. Присутність смуги поглинання за  $1630 \text{ cm}^{-1}$  у зразку 3 викликана зв'язком C=O та вказує на утворення внутрішньокмплексного зв'язку.

Слід відзначити, що зміни в області частот за  $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ , які відповідають смугам коливань СН-зв'язку вінільної групи, та в області частот за  $1040-1180 \text{ cm}^{-1}$ , викликані коливаннями зв'язку -C-O-.

Виявлені зміни інтенсивності смуг поглинання та їх зміщення у спектрах матеріалів, які містять інгібітори, вказують на те, що введення інгібіторів впливає на процес структурування поліестерних олігомерів, а також підтверджують вільнорадикальний механізм процесів в досліджуваних системах.

### **3.2. Закономірності структурування модифікованих полівінілхлоридом поліестерних зв'язних**

Суттєвий вплив на морфологію, властивості та технологічні особливості одержання модифікованих поліестерних матеріалів, очевидно, мають кінетичні закономірності тверднення поліестерного зв'язного в присутності модифікатора, зокрема полівінілхлориду.

З метою одержання інформації про проходження процесу структурування використовують реокінетичний підхід, який дозволяє реєструвати зміну комплексу характеристик реакційного середовища, зокрема в'язкістних. Поряд з цим, на морфологію і властивості структурованих полімерів суттєвий, а іноді і визначальний вплив має швидкість фізичних, фізико-хімічних і хімічних процесів, які відбуваються під час формування модифікованих поліестерних матеріалів [191]. Роль кінетичних чинників особливо важлива під час формування структурованих полімерів на основі багатокомпонентних систем, коли процес тверднення супроводжується фазовими перетвореннями, релаксацією вільного об'єму, випаровуванням розчинника, взаємодіями зв'язного з наповнювачами тощо. Від особливостей процесу структурування залежить технологія одержання або модифікування зв'язних, час гелеутворення, ступінь конверсії та кінцеві експлуатаційні характеристики [192]. У зв'язку з цим, дослідження кінетичних закономірностей структурування є важливим науковим і практичним завданням.

Використовуючи реологічні методи досліджень можна встановити безпосередній зв'язок між кінетичними закономірностями реакцій і реологічними властивостями, а також кількісно розрахувати кінетичні параметри досліджуваних процесів. Порівняно з традиційним кінетичним аналізом, реокінетика надає кількісно нову інформацію, оскільки однакові значення конверсії можуть відповідати різноманітним фізичним станам системи залежно від фізико-хімічних властивостей реагентів.

Загалом, процес тверднення ненасичених поліестерних олігомерів в присутності полімерних модифікаторів можна розділити на дві стадії:

перша – характеризується зростанням розгалуженості макромолекул, однак при цьому відсутня загальна сітка, що охоплює весь об'єм матеріалу;

друга – формування сітки, що переважно відбувається після точки гелеутворення.

Відомо [193], що до точки гелеутворення система може бути досліджена методами віскозиметрії, зокрема ротаційної, яка дозволяє реєструвати зміну реологічних властивостей в широкому діапазоні в'язкостей.

Зміну реологічних властивостей термореактивних систем, зокрема і поліестерних, від часу тверднення ( $\tau$ ) описує експоненціальне рівняння [194]:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(k_\eta \cdot \tau) \quad (3.1)$$

де  $\eta_0$  – початкова в'язкість, Па·с;  $k_\eta$  – кінетична константа наростання в'язкості, с<sup>-1</sup>.

З результатів проведених віскозиметричних досліджень модифікованих поліестерних матеріалів виявлено, що для всіх досліджуваних композицій, незалежно від природи ненасиченої поліестерної смоли, спостерігається стрімке наростання значення в'язкості системи під час тверднення зв'язного.

Значення константи наростання в'язкості для досліджуваних систем за різного вмісту полімерного модифікатора можна визначити графічним методом за кутом нахилу кривої залежності (3.1) в напівлогарифмічних координатах:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + k_\eta \cdot \tau \quad (3.2)$$

Залежності зміни логарифма в'язкості від часу тверднення поліестерних композицій, які містять ПВХ, наведено на рис. 3.3. та рис. 3.4.

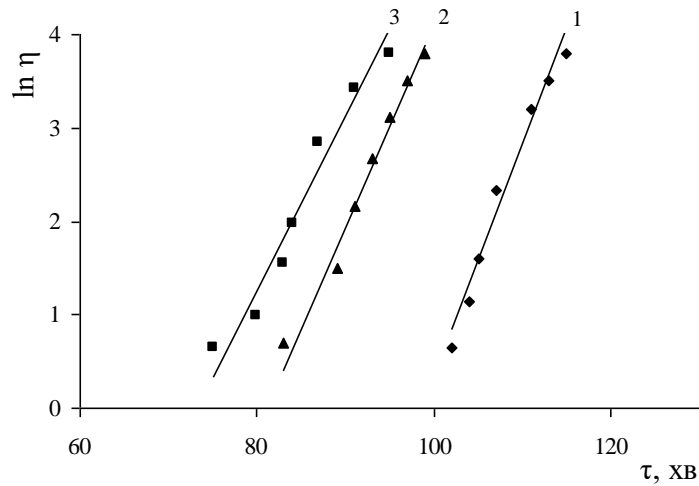


Рис. 3.3. Кінетичні залежності логарифма в'язкості поліестерних композицій на основі Estromal 11LM-01.

Вміст ПВХ, мас.ч.: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 5. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

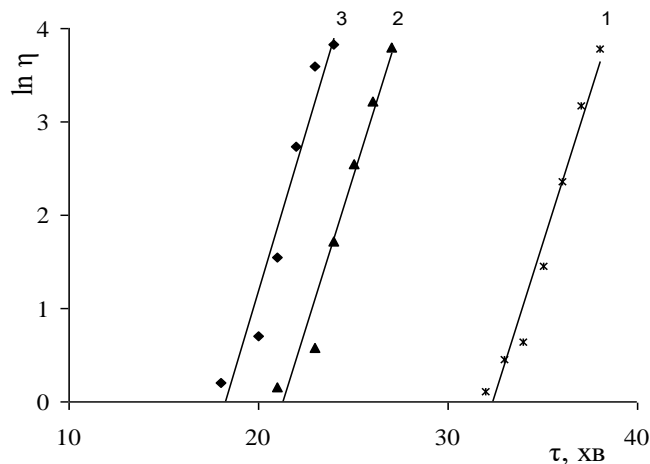


Рис. 3.4. Кінетичні залежності логарифма в'язкості поліестерних композицій на основі Estromal 11LM-02.

Вміст ПВХ, мас.ч.: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 5. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

Слід відзначити, що введення полівінілхлориду в кількості від 2 до 5 мас.ч на 100 мас.ч. олігомеру (тут і далі за текстом вміст всіх компонентів наведено у мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру) в ненасичену поліестерну смолу незалежно від її марки призводить до пришвидшення процесу тверднення, що, очевидно, обумовлено впливом полімерного модифікатора на характер міжмолекулярних взаємодій між компонентами системи.



Значення кінетичних констант наростання в'язкості залежно від вмісту полімерного модифікатора полівінілхлориду наведені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Залежність значення кінетичної константи наростання в'язкості від вмісту полімерного модифікатора

№ з/п	Вміст ПВХ, мас.ч.	Константа наростання в'язкості ( $k_{\eta}$ ), $\text{с}^{-1}$	
		Estromal 11LM-01	Estromal 11LM-02
1	0	0,0042	0,0108
2	2	0,0036	0,0109
3	5	0,0031	0,0113

Виявлено, що константа наростання в'язкості для композицій на основі НПС марки Estromal 11LM-01 зменшується зі збільшенням вмісту полімерного модифікатора. Очевидно, це викликано суттєвим зростанням в'язкості системи під впливом полівінілхлориду. Однак, для поліестерних композицій на основі Estromal 11LM-02 спостерігається дещо інша залежність – зі збільшенням вмісту ПВХ константа наростання в'язкості дещо зростає. Це, очевидно, обумовлено тим, що полімерний модифікатор полівінілхлорид вступає в фізичні взаємодії з поліестерним олігомером, що позначається на кінетиці проходження реакції структурування. Така закономірність проходження процесу структурування модифікованих поліестерних зв'язних також може бути спричинена утворенням кополімерів і пониженням молекулярної маси полімеру за часткового розчинення ПВХ в поліестерному олігомері [195].

Час гелеутворення ( $\tau_{\text{гел}}$ ) визначали з залежності оберненої в'язкості від часу на завершальних стадіях проходження процесу тверднення апроксимацією прямої на вісь абсцис (рис. 3.5. та рис. 3.6.).

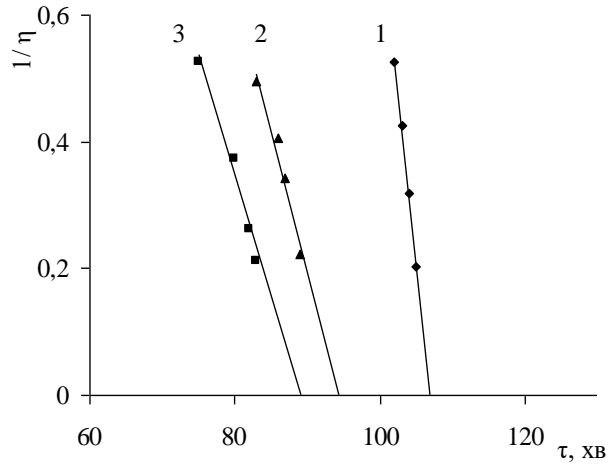


Рис. 3.5. Залежність оберненої в'язкості композицій на основі НПС марки Estromal 11LM-01 від часу тверднення.

Вміст ПВХ, мас.ч.: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 5. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

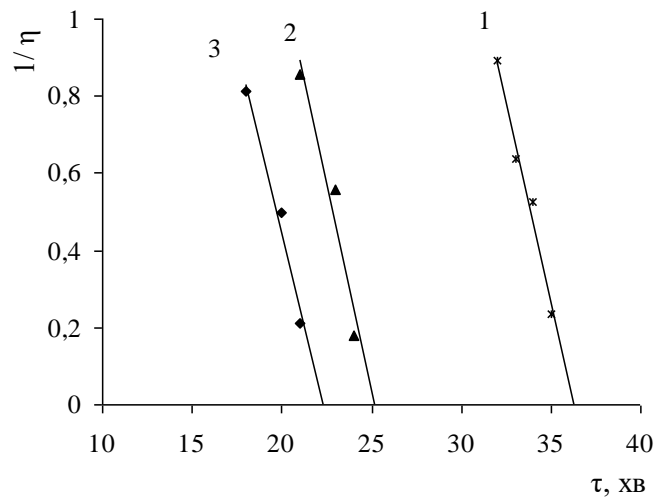


Рис. 3.6. Залежність оберненої в'язкості композицій на основі НПС марки Estromal 11LM-02 від часу тверднення.

Вміст ПВХ, мас.ч.: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 5. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

Отримані результати визначення часу гелеутворення залежно від природи поліестерної смоли і вмісту полімерного модифікатора наведені в табл. 3.2.

Залежність початкової в'язкості ( $\eta_0$ ) та часу гелеутворення ( $\tau_{\text{гел}}$ ) від вмісту полімерного модифікатора

№ з/п	Марка НПС	Вміст ПВХ, мас.ч.	Характеристики	
			$\eta_0$ , Па·с	$\tau_{\text{гел}}$ , хВ
1	Estromal 11LM-01	0	0,45	106,9
2		2	1,12	94,4
3		5	1,34	89,1
4	Estromal 11LM-02	0	0,47	36,3
5		2	0,56	25,1
6		5	0,67	22,3

З отриманих результатів помітно, що введення полівінілхлориду в кількості 2-5 мас. ч. в композиції на основі НПС марок Estromal 11LM-01 та Estromal 11LM-02 пришвидшує процес гелеутворення системи. Такі закономірності процесу структурування, очевидно, спричинені як суттєвим зростанням в'язкості системи під час введення полівінілхлориду, так і специфікою міжмолекулярних взаємодій між компонентами.

Під час модифікування поліестерних матеріалів полівінілхлоридом, відповідно до структурної теорії гелеутворення [196], формування просторової сітки відбувається, очевидно, через стадію утворення областей локальної впорядкованості, що виникають внаслідок міжмолекулярних взаємодій. Існуюча впорядкованість розташування олігомерних макромолекул спричиняє неомогенне тверднення полімерних систем і фазове розділення компонентів. Просторова сітка, що виникає в області гелеутворення, відзначається нерівномірністю відстаней між вузлами структурування. При цьому спочатку відбувається структурування агрегатів розгалужених макромолекул і тільки на глибших стадіях процесу гелеутворення вони утворюють суцільну просторову сітку завдяки зв'язуванню між собою прохідними ланцюгами.

У зв'язку з цим, процес тверднення термореактивних олігомерів відбувається з утворенням в системі частинок мікрогелю. При цьому, частинки мікрогелю можуть утворюватися як з самого початку реакції, так і в певний момент. Це, у свою чергу, дозволяє розглядати системи з мікрогелем як наповнені системи, що дає можливість застосування відомих реологічних концепцій до опису залежності в'язкості від часу тверднення.

Процес структурування біля точки гелеутворення описується скейлінговим (перкуляційним) рівнянням [197]:

$$\eta/\eta_0 = (1 - \tau/\tau_{\text{гел}})^{-b} \quad (3.3)$$

де  $\tau_{\text{гел}}$  – час гелеутворення, с;  $\eta_0$  – початкова в'язкість, Па·с;  $\eta$  – в'язкість, Па·с;  $\tau$  – час, с;  $b$  – «скейлінговий» коефіцієнт, теоретичне значення якого рівне  $0,7 \pm 0,07$ .

Мікрогелеутворення в системі під час структурування підтверджується перегином на кінетичній залежності в'язкості в логарифмічних координатах  $\ln(\eta/\eta_0)$  від  $\ln(1 - \tau/\tau_{\text{гел}})$ . Графічне зображення для процесу мікрогелеутворення в поліестерних композиціях на основі Estromal 11LM-02 наведено на рис. 3.7.

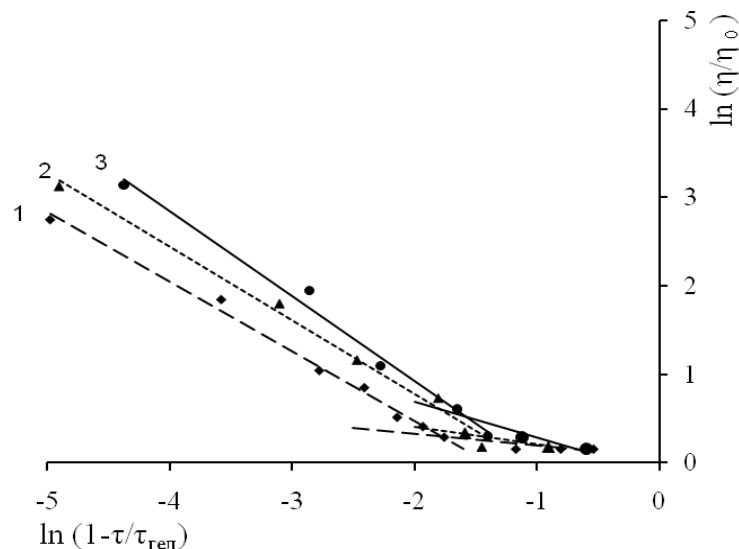


Рис. 3.7. Залежності  $\ln(\eta/\eta_0)$  від  $\ln(1 - \tau/\tau_{\text{гел}})$  для модифікованих поліестерних композицій на основі Estromal 11LM-02.

Вміст ПВХ, мас.ч.: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 5. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

Слід відзначити, що залежності в'язкості в логарифмічних координатах для композицій на основі ненасичених поліестерних смол Estromal 11LM-01 мають аналогічний характер.

Встановлено, що для досліджуваних систем зміна в'язкості в координатах перкуляційного рівняння (3.3) описується двома прямими з різними кутами нахилу [197].

Характер наведених залежностей свідчить про те, що тверднення поліестерних матеріалів відбувається неоднорідно через стадію мікрогелеутворення.

Значення «скейлінгових» коефіцієнтів  $b_1$  та  $b_2$ , що характеризують кут нахилу та часу мікрогелеутворення ( $\tau_m$ ) від вмісту полімерного модифікатора наведені в табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Значення коефіцієнтів  $b_1$  і  $b_2$  та часу мікрогелеутворення ( $\tau_m$ ) від вмісту полімерного модифікатора

№ з/п	Марка НПС	Вміст ПВХ, мас.ч.	Характеристики		
			$b_1$	$b_2$	$\tau_m$ , хв
1	Estromal 11LM-01	0	0,9	0,43	92,03
2		2	1,03	0,47	80,25
3		5	1,24	0,58	78,79
4	Estromal 11LM-02	0	0,79	0,13	30,37
5		2	0,84	0,2	19,9
6		5	0,96	0,39	17,91

Встановлено, що скейлінговий коефіцієнт не рівний теоретичному значенню 0,7. Тверднення модифікованих полівінілхлоридом поліестерних матеріалів характеризується зростанням скейлінового коефіцієнту  $b_1$ , як для НПС марки Estromal 11LM-01, так і для Estromal 11LM-02. Такі закономірності, очевидно, зумовлені зміною характеру структурування поліестерних олігомерів під дією макромолекул полівінілхлориду. Введення

2-5 мас. ч. полівінілхлориду в поліестерну композицію призводить до зменшення часу мікрогелеутворення в досліджуваних системах.

Про пришвидшення процесу тверднення поліестерної смоли під впливом полівінілхлориду свідчать значення максимального теплового ефекту, що наведені в табл. 3.4.

Таблиця 3.4

Вплив вмісту полімерного модифікатора на характеристики процесу тверднення поліестерної смоли марки Estromal 11LM-01

№	Вміст ПВХ, мас. ч.	Час досягнення в'язкості 40 Па·с, хв	Максимальний тепловий ефект, °С/г
1	-	114,5	3,79
2	0,5	122,5	2,82
3	2	98,5	5,57
4	5	94	6,12

Такі особливості впливу полімерного модифікатора на процес структурування, очевидно, обумовлені більшим значенням в'язкості вихідної композиції, а також матричним ефектом відносно молекул стиролу за безпосередньої участі макромолекул ПВХ.

Виявлено деяке сповільнення швидкості процесу тверднення поліестерної смоли в присутності незначної кількості полімерного модифікатора ПВХ (до 0,5 мас. ч.), що характеризується найбільшим часом досягнення певного значення в'язкості та найменшим значенням теплового ефекту. Це, очевидно, пов'язано зі збільшенням гетерофазності та вільного об'єму системи. Поряд з цим, найбільша швидкість тверднення поліестерної смоли спостерігається за вмісту полівінілхлориду 5 мас. ч., що підтверджується найбільшими значеннями максимального теплового ефекту.

Фізико-хімічні закономірності модифікування полівінілхлоридом поліестерних матеріалів, що, очевидно, обумовлені характером міжфазних і

міжмолекулярних взаємодій в системі було оцінено на підставі ІЧ-спектроскопічних досліджень, результати яких наведені на рис. 3.8.

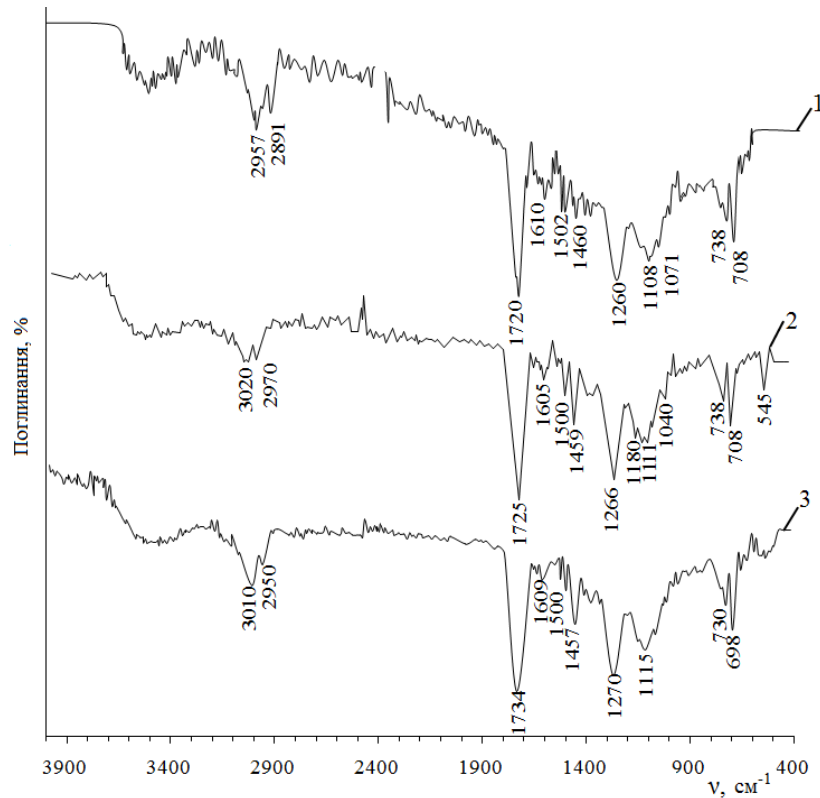


Рис. 3.8. ІЧ спектри поглинання неотверджених (1), отверджених немодифікованих (2) і модифікованих полівінілхлоридом (3) поліестерних матеріалів на основі НПС марки Estromal 11LM-01.

Вміст ПМЕК, мас.ч.: 1 - 0; 2,3 – 1. Вміст ПВХ, мас.ч.: 1,2 – 0; 3 – 10.

Таблиця 3.5

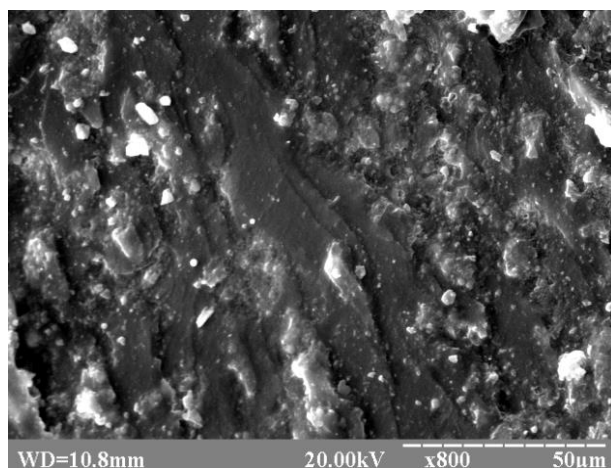
Характерні довжини хвиль поглинання зв'язків модифікованих поліестерних матеріалів

Зразок	Довжина хвилі поглинання, см <sup>-1</sup>					
	Тип коливань зв'язку					
	$\nu_{s.v.} -CH$	$\nu_{as.v.} -C=O$	$\nu_{def.} -C=C-$	$\nu_{as.v.} -C-O-C-$	$\nu_{def.} C-H$	
Неотверджена НПС	2957	1720	1260	1108	738	708
Отверджена НПС	3020	1725	1266	1111	738	708
Отверджена модифікована НПС	3010	1734	1270	1115	730	698

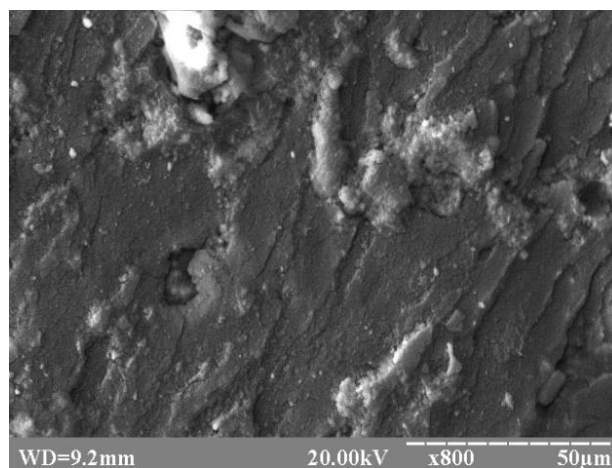
На підставі аналізу ІЧ спектру немодифікованого поліестерного матеріалу виявлено існування широкого спектру смуг поглинання, які характеризують валентні, маятникові та деформаційні коливання бокових груп та сегментів макромолекул [198]. Введення в поліестерну матрицю полівінілхлориду призводить до зміни інтенсивності смуг поглинання, їх перерозподілу та виникнення нових. Слід відзначити, що для немодифікованого поліестерного матеріалу інтенсивність асиметричних валентних коливань  $-C=O$  груп має максимум за  $1725\text{ см}^{-1}$ , а в композиціях з ПВХ цей максимум зсунутий в область  $1734\text{ см}^{-1}$ . Такі зміни, швидше за все, обумовлені спряженням електронної густини за участі ненасиченої групи поліестерного ланцюга під впливом макромолекул ПВХ. Також слід звернути увагу на зміни в області частот за  $2820\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ , які відповідають смугам коливань  $C-H$  зв'язку вінільної групи, та в області частот за  $1040\text{--}1180\text{ см}^{-1}$ , що відповідають смугам коливань зв'язку  $-C-O-$ .

Виявлені зміни інтенсивності смуг поглинання та їх зміщення у спектрах модифікованих полівінілхлоридом матеріалів вказують на те, що модифікатор впливає на процес структурування поліестерних олігомерів та про виникнення активних взаємодій, очевидно, гідрофобного характеру між поліестерною матрицею і макромолекулами полімерного модифікатора [199].

На підставі скануючої електронної мікроскопії встановлено вплив полімерного модифікатора полівінілхлориду на морфологічні особливості поліестерних матеріалів (рис. 3.9).

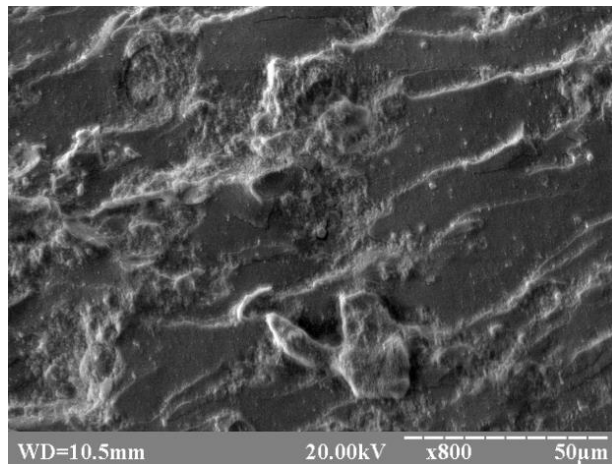


1



2





3

Рис. 3.9. СЕМ фотографії модифікованих поліестерних матеріалів.

Вміст ПВХ, мас.ч.: 1 – 0; 2,3 – 10. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

Час від початку введення ПВХ до початку тверднення композиції, хв:

1- 0; 2 – 5; 3 – 90.

Виявлено, що на морфологічні особливості матеріалу значний вплив має технологічність приготування композиції, зокрема попереднє набрякання і часткове розчинення модифікатора у стиролі, який є розчинником і для НПС, що сприяє формуванню модифікованих поліестерних матеріалів з менш вираженою гетерофазністю.

### 3.3. Фізико-хімічні процеси в системі ненасичена поліестерна смола – полівінілхлорид - діестерфталатний пластифікатор

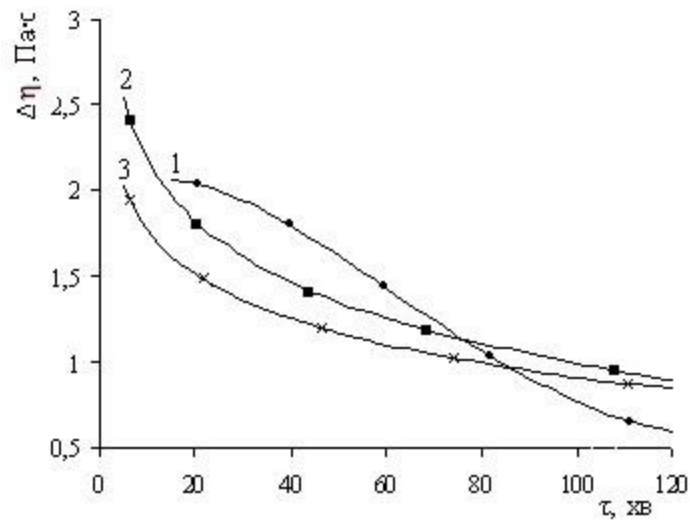
Введення пластифікаторів є одним із методів структурного модифікування полімерів, внаслідок чого матеріал стає менш крихким, еластичним, підвищується його морозостійкість і здатність до переробки. Хімічна будова, структура та фазовий стан пластифікатора і полімерів, зокрема полівінілхлориду, чи олігомерів на основі ненасичених поліестерів впливають на механізм пластифікування та ефективність процесу.

Поряд з цим, важливим чинником, що визначає вибір інгредієнтів під час розроблення багатокомпонентної полімерної композиції є їх сумісність. Відомо, що пластифікатори дибутилфталат (ДБФ) та діоктилфталат (ДОФ) добре сумісні із ПВХ. Параметр взаємодії ПВХ з пластифікатором ДБФ і ДОФ становить  $\chi = -223$  Дж/моль і  $\chi = -394$  Дж/моль відповідно. Значення параметра Флорі-Хаггінса ( $\chi$ ) лінійно зменшується зі збільшення кількості атомів у вуглеводневому радикалі молекул пластифікатора. Тобто, взаємодія з макромолекулами ПВХ у ряду ДБФ – ДОФ підсилюється [200, 201].

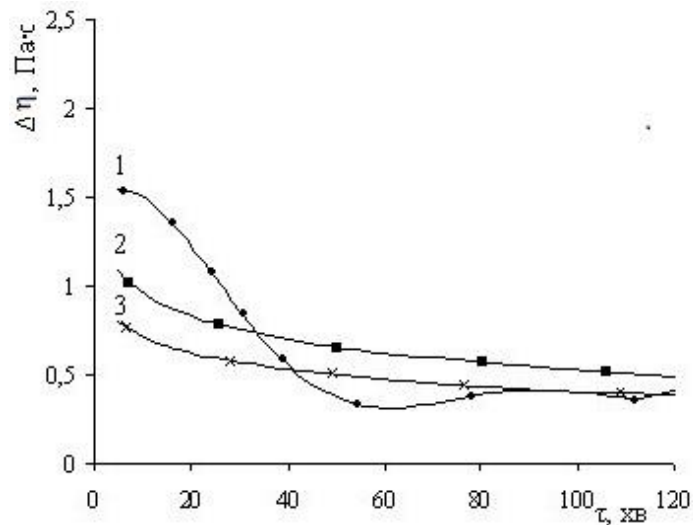
З результатів досліджень сумісності ненасиченої поліестерної смоли з діестерфталатними пластифікаторами встановлено, що діоктилфталат висаджує з стирольного розчину поліестерні олігомери типу Estromal A023 і Estromal 11LM–02, а дибутилфталат добре суміщається з Estromal 11LM–02 і частково з Estromal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

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

Результати залежностей зміни в'язкості модифікованих полівінілхлоридом поліестерних композицій від часу та вмісту ДБФ наведені на рис. 3.10.



a)



б)

Рис. 3.10. Залежність зміни в'язкості поліестерних композицій на основі Estromal A023 (a) та Estromal 11LM-02 (б) від часу та вмісту ДБФ (мас. ч.): 1 -0; 2 -7,5; 3- 25. Вміст ПВХ 50 мас. ч.

Виявлено, що з часом значення в'язкості модифікованих поліестерних композицій збільшуються, що обумовлено перебігом фізико-хімічних процесів, насамперед проникненням молекул пластифікатора і стиролу в дрібнодисперсні полівінілхлоридні частинки з подальшим набряканням

макромолекул полівінілхлориду в комбінованому середовищі [202]. Найбільша зміна значень в'язкості для модифікованих композицій на основі Estromal A023 спостерігається до 50-70 хв (рис. 3.10, а), а на основі Estromal 11LM-02 – до 20-30 хв (рис. 3.10, б).

Слід відзначити, що введення в поліестерну композицію дибутилфталату в кількості 7,5 мас. ч. спричиняє більшу зміну значень в'язкості порівняно з композиціями, що містять 25 мас. ч. дибутилфталату. Особливості кінетичних залежностей в'язкості модифікованих композицій залежно від природи і вмісту компонентів, очевидно, обумовлені фізико-хімічними процесами, найважливішими серед яких є сольватація, набрякання і часткове розчинення ПВХ у стирольному розчині поліестеру і пластифікаторі, дифузія компонентів системи, осадження полімерних макромолекул, їх агрегація тощо [203].

Особливості міжмолекулярних взаємодій в багатокомпонентній полімерній системі наближено можна оцінити на підставі фотоколориметричних досліджень, що дозволяють оцінити термодинамічні параметри міжмолекулярної взаємодії в розчинах полімерів, оскільки розсіювання світла обумовлено особливостями фазового стану системи. Результати фотоколориметричних досліджень наведені на рис. 3.11.

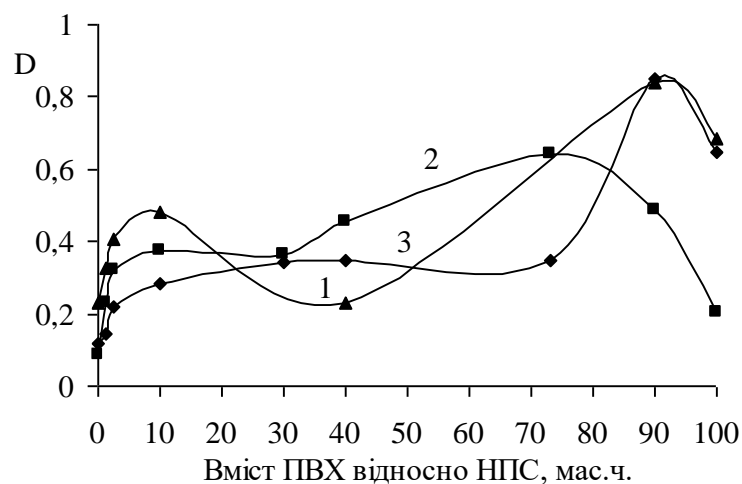


Рис. 3.11. Залежність оптичної густини (D) системи НПС–ПВХ-стирол від вмісту ДБФ (мас. ч.): 1 – 0; 2 – 7,5; 3 - 25.

Концентрація розчинів полімерів становить 1 %.

Встановлені на підставі фотоколориметричних досліджень залежності оптичної густини стирольних розчинів ПВХ і НПС залежно від вмісту пластифікатора та співвідношення полімерних розчинів підтверджують зміну характеру міжмолекулярних взаємодій в системі НПС-ПВХ-стирол, а також конформаційні зміни та перегрупування макромолекул полімерів [204].

Виявлено, що співвідношення полімерів у стирольному розчині залежно від вмісту пластифікатора має відчутний вплив на оптичні характеристики досліджуваних систем. Як видно (рис. 3.11.) ДБФ приймає активну участь в міжмолекулярних взаємодіях в системі НПС–ПВХ-стирол. Вплив ПВХ на оптичну густину системи зменшується, особливо за вмісту 7,5 мас. ч. Такий вплив є більш відчутним для композицій з меншим вмістом ПВХ.

На підставі досліджень встановлено, що дибутилфталат за вмісту 7,5 мас. ч. утворює з поліестерними олігомерами, ПВХ і стиролом колоїдну систему, а за вмісту більше 25 мас. ч. сприяє висаджуванню поліестерних олігомерів з стирольного розчину.

Фізико-хімічні процеси, найважливішими серед яких є сольватація, набрякання і часткове розчинення ПВХ у стирольному розчині поліестеру і пластифікаторі, дифузія компонентів системи, осадження полімерних макромолекул, їх агрегація тощо, впливають на морфологічні зміни у модифікованих поліестерних композиціях [205], які були виявлені на підставі результатів мікроскопічних досліджень (рис. 3.12.).

На морфологію поліестер-полівінілхлоридних композицій найбільш відчутний вплив має дибутилфталат та природа поліестеру.

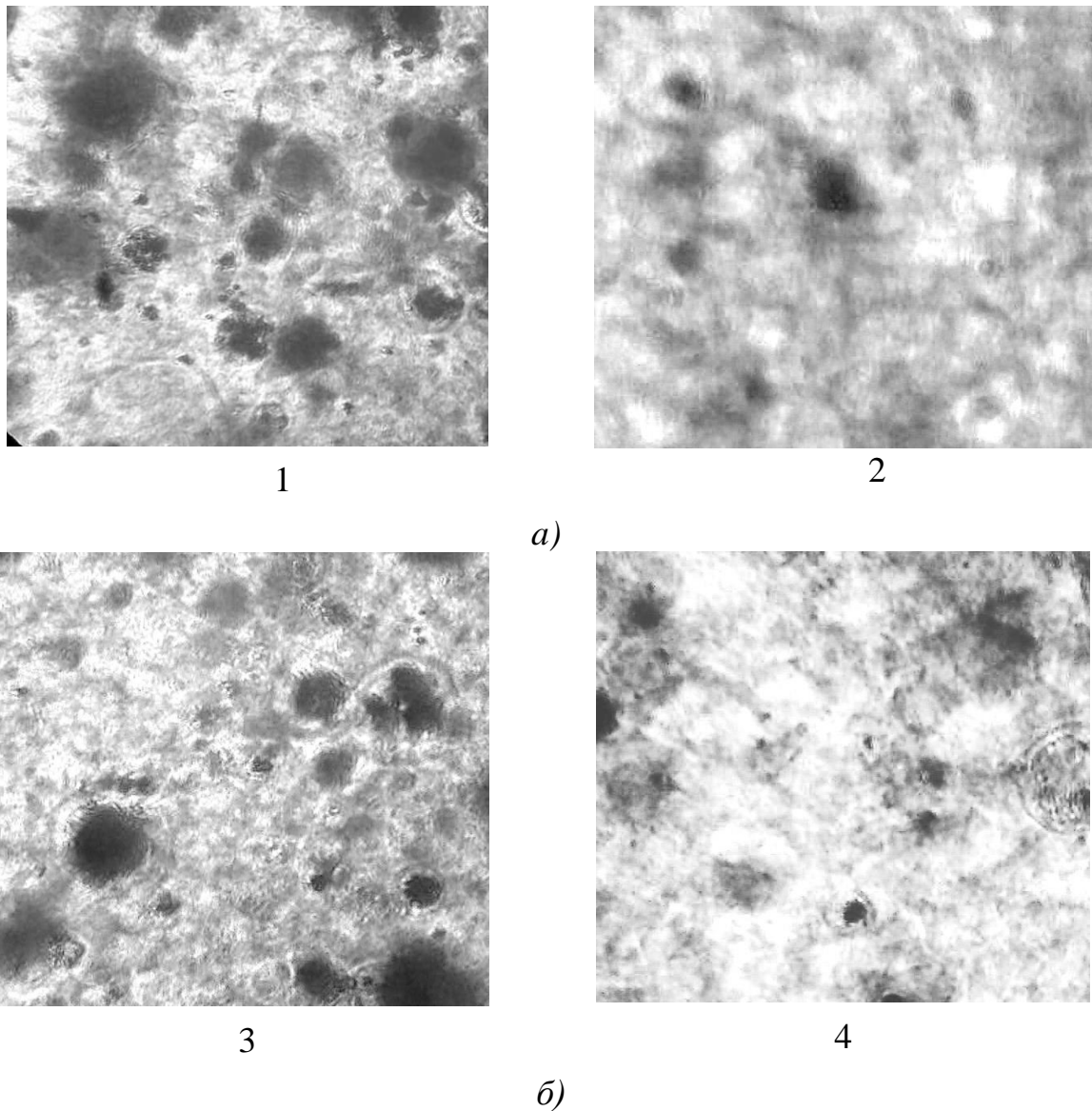


Рис. 3.12. Мікрофотографії поліестерних композицій на основі НПС Estromal A023 (а) та Estromal 11LM-02 (б) залежно від вмісту ДБФ ( мас.ч.): 1,3 – 0; 2,4 – 25. Вміст ПВХ – 50 мас. ч. х640.

Поряд з цим, на процеси модифікування поліестерних матеріалів значний вплив мають технологічні параметри процесу формування композицій (тривалість тверднення, температура), природа і вміст полімерного модифікатора – полівінілхлориду. Ці чинники в значній мірі визначатимуть фізико – механічні (поверхневу твердість, твердість за маятником, число пружності, міцність адгезійних з'єднань) та теплофізичні властивості модифікованих поліестерних матеріалів [206].

### **3.4. Властивості модифікованих поліестерних матеріалів**

Розроблення модифікованих матеріалів на основі гібридних полімер-полімерних зв'язних, що містять термореактивну та термопластичну матрицю, переважно призводить до підвищення фізико-механічних, зокрема деформаційних властивостей, в тому числі і стійкості до дії знакозмінних навантажень [207,208].

Направлене введення в склад поліестерної композиції полімерних модифікаторів дозволяє понижувати рівень залишкових напружень у полімерній структурованій матриці матеріалу, понижувати значення технологічної усадки та направлено регулювати комплекс експлуатаційних і технологічних характеристик [5, 209, 210].

#### **3.4.1. Вплив модифікатора на фізико – механічні властивості та технологічну усадку поліестерних матеріалів**

З огляду на сфери використання полімерних композиційних матеріалів, зокрема поліестерних, до них ставляться підвищені вимоги щодо їх фізико – механічних, технологічних та теплофізичних властивостей [211, 212]. У даній роботі підвищена увага була приділена таким фізико – механічним показникам як поверхнева твердість, числа твердості, пружності та пластичності.

Слід відзначити, що поліестерні композиції відзначаються зміною фізико – механічних властивостей в часі, оскільки повне тверднення поліестерних олігомерів відбувається впродовж 10 – 30 діб залежно від марки поліестеру.

У зв'язку з цим були проведені дослідження з встановлення впливу вмісту полімерного модифікатора на кінетику зміни поверхневої твердості впродовж 30 діб.

Залежність значення поверхневої твердості ( $F$ , МПа) від кількості модифікатора зображено на рис. 3.13:

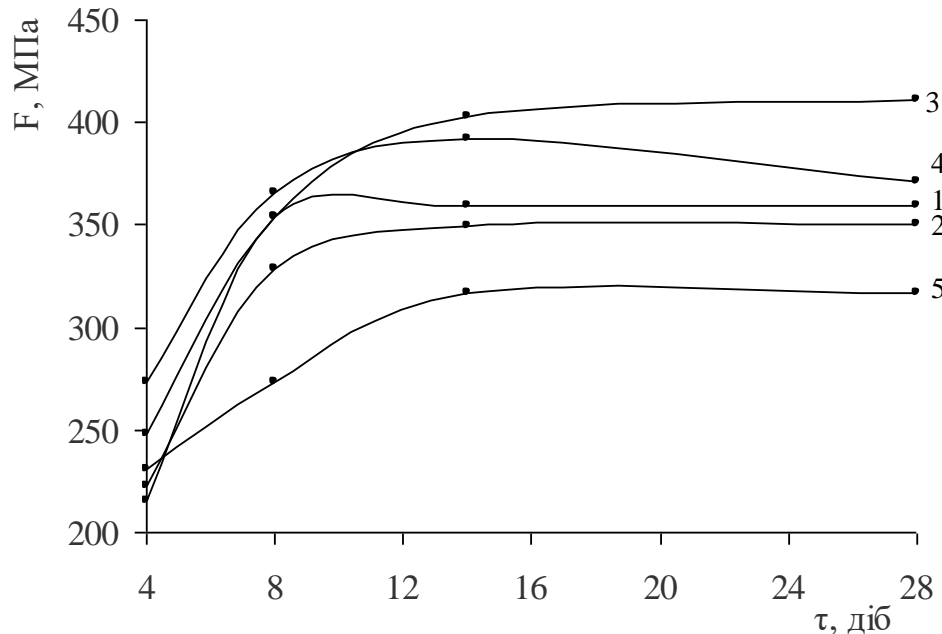


Рис. 3.13. Залежність значення поверхневої твердості від часу для поліестерних матеріалів з різним вмістом ПВХ (мас. ч.):  
1 - 0; 2 - 2; 3- 10; 4 – 20; 5 – 50. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

Як бачимо, значення поверхневої твердості для модифікованих і не модифікованих матеріалів зростають упродовж 12 – 15 діб, що пов'язано з продовженням процесів структуроутворення в поліестерній матриці. Окрім того, введення ПВХ спричиняє підвищення значень поверхневої твердості на 10 – 50 МПа за вмісту 10 - 20 мас. ч. в композиції. Подальше збільшення вмісту ПВХ дещо зменшує значення поверхневої твердості, що, очевидно, обумовлено суттєвим збільшенням гетерогенності системи, утворенням міжфазних областей, в яких зменшена щільність флуктуаційної сітки між структурованою поліестерною матрицею і макромолекулами ПВХ.

Значення поверхневої твердості після витримки впродовж 28 діб, які визначені за двома методиками: на консистометрі Хеплера ( $F$ ) та за маятником наведені в табл. 3.6.



Таблиця 3.6

Вплив вмісту модифікатора та температури термооброблення (ТО) на фізико – механічні властивості поліестерних матеріалів

№	Вміст ПВХ, мас. ч.	Твердість за маятником		Поверхнева твердість, F, МПа
		без ТО	ТО	
1	-	0,64	0,73	359,7
2	2	0,54	0,71	350,7
3	5	0,71	0,83	381,6
4	10	0,70	-	410,6
5	20	0,34	-	371,6

Слід відзначити, що значення твердості, визначені за двома методами, які відрізняються за вектором прикладеного навантаження, корелюють між собою.

Як бачимо, модифікування поліестерних матеріалів полівінілхлоридом дозволяє регулювати міцнісні властивості матеріалу. Так, як вже відзначалось вище, введення ПВХ дозволяє підвищити поверхневу твердість досліджуваних матеріалів. Встановлено, що оптимальний вміст полімерного модифікатора у складі поліестерної смоли становить 5 – 20 мас. ч. Подальше збільшення вмісту ПВХ в складі поліестерної композиції призводить до падіння значення поверхневої твердості, що очевидно, є наслідком зміни поверхневих характеристик матеріалу.

Для встановлення впливу полівінілхлориду на технологічні особливості поліестерних матеріалів, зокрема на значення технологічної усадки, були проведені дослідження результати яких наведені на рис. 3.14.

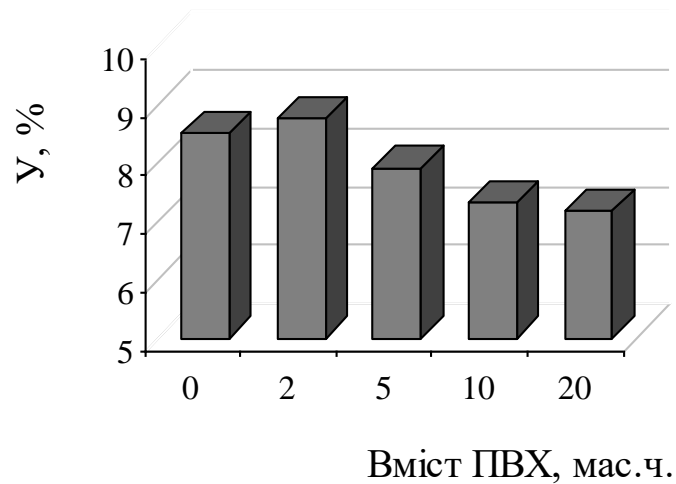


Рис. 3.14. Значення технологічної усадки модифікованих поліестерних матеріалів. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

Виявлено, що модифіковані полівінілхлоридом поліестерні матеріали характеризуються пониженими значеннями технологічної усадки. Введення полівінілхлориду в кількості до 2 мас.ч. дещо підвищує значення технологічної усадки поліестерних матеріалів. Це, обумовлено наявністю більшої кількості різноманітних полярних груп в таких композиціях. Однак подальше збільшення вмісту ПВХ призводить до пониження значення технологічної усадки з 8,51 % до 7,18 %. Встановлені закономірності пов'язані, як з специфікою міжмолекулярних взаємодій між макромолекулами поліестерного олігомеру та модифікатора, так і зі змінами у морфології модифікованих матеріалів.

#### **3.4.2. Вплив полівінілхлориду на теплофізичні властивості поліестерних матеріалів**

На зміну теплофізичних властивостей наповнених модифікованих матеріалів суттєвий вплив матимуть технологічні параметри процесу тверднення (час, температура), природа і вміст полімерного модифікатора, зокрема полівінілхлориду.

Теплофізичні властивості поліестерних матеріалів залежно від вмісту полівінілхлориду наведені в табл. 3.7.

Таблиця 3.7

Вплив вмісту модифікатора на теплофізичні властивості поліестерних матеріалів

№ з/п	Вміст ПВХ, мас. ч.	Теплостійкість за Віка (Т <sub>В</sub> ), К	
		без термообробки	Термооброблені
1	-	363	385
2	2	371	382
3	5	376	375
4	10	372	382
5	20	348	374
6	50	333	-

Слід відзначити, що для композицій з вмістом ПВХ до 10 мас. ч. спостерігається збільшення значення теплостійкості за Віка. Однак, за подальшого збільшення вмісту ПВХ (понад 20 мас. ч.) спостерігається зворотня картина – теплостійкість за Віка дещо зменшується.

Як бачимо, теплостійкість за Віка змінюється екстремально залежно від вмісту полімерного модифікатора - полівінілхлориду. Наглядніше це видно з результатів досліджень, наведених на рис. 3.15.

Такі особливості властивостей модифікованих матеріалів, насамперед, можна пояснити впливом полімерного модифікатора на морфологію поліестерної смоли, а також різним характером взаємодії та різним ступенем набрякання ПВХ в смолі. Це, у свою чергу, спричиняє суттєві зміни в надмолекулярній структурі ПВХ і поліестерній матриці, що спричиняє тим самим, і зміни властивостей поліестерного матеріалу [213].

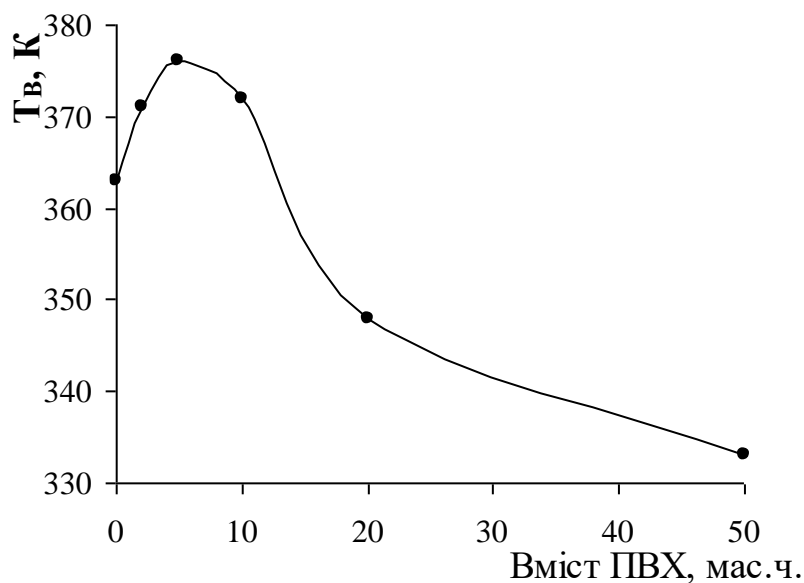


Рис. 3.15. Вплив вмісту полівінілхлориду на теплостійкість за Віка поліестерів. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

Термооброблення поліестерних матеріалів за 363 К призводить до суттєвого підвищення теплофізичних властивостей. Це, очевидно, пов'язано з додатковим структуруванням поліестерних матеріалів за підвищених температур. Поряд з цим, збільшення вмісту ПВХ призводить в термооброблених матеріалах до зниження теплостійкості за Віка (з 385 К до 374 К за вмісту 20 мас. ч. ПВХ).

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

Поряд з цим, на термомеханічні властивості модифікованих поліестерних матеріалів мають значний вплив і хімічні перетворення в багатокомпонентній системі, оскільки при цьому відбувається зміна довжини

молекулярного ланцюга, їх гнучкість і рухливість; утворюються або навпаки руйнуються міжмолекулярні зв'язки; виникають та руйнуються просторові структури; змінюється характер і інтенсивність міжмолекулярних взаємодій [214].

Результати термомеханічних досліджень пластифікованих модифікованих полівінілхлоридом поліестерних матеріалів марки Estromal 11 LM-01 наведені на рис. 3.16.

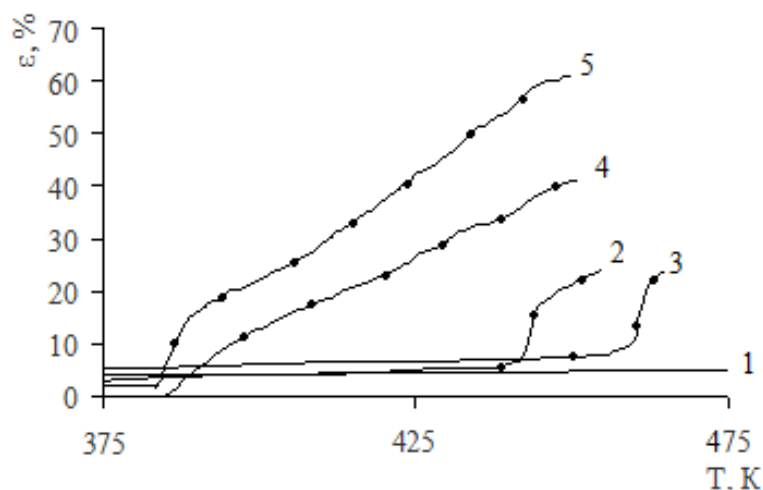


Рис. 3.16. Термомеханічні криві поліестер-полівінілхлоридних матеріалів. Вміст ПВХ, мас.ч.: 1 – 20; 2-5 – 50.

Вміст ДБФ, мас.ч.: 1 – 0; 2,3 – 10; 4,5 – 50. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

Температура термооброблення (ТО), К: 1, 2 – без ТО; 3, 5 – 363; 4 – 398.

Як бачимо (рис. 3.16.), характер термомеханічних кривих в значній мірі залежить від компонентного складу модифікованих поліестерних матеріалів, насамперед, від вмісту пластифікатора. Полівінілхлорид – поліестерний матеріал, який не містить пластифікатора не піддається деформації в умовах проведення досліджень. Виявлено, що зі збільшенням вмісту пластифікатора деформація зразків закономірно розпочинається за нижчих температур: так, за вмісту ДБФ 10 мас. ч. ця температура становить 445 - 456 К, а за вмісту ДБФ 50 мас. ч. – 382-387 К.

Слід зауважити, що під час проведення термомеханічних досліджень в умовах нагрівання матеріалів 2 К/хв можуть відбуватися як хімічні

(додаткове поперечне структурування поліестерної смоли, яке призводить до утворення нових різної довжини містків між олігомерними молекулами, та лінійне структурування, яке призводить до збільшення розмірів макроланцюгів), так і фізичні (утворення або руйнування зачеплень флуктуаційної сітки як між макромолекулами полівінілхлориду, так і полівінілхлориду з поліестерною сіткою) процеси, які відбуваються одночасно і можуть мати вплив на характер термомеханічних залежностей.

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

Також, слід відзначити, що на характер термомеханічних кривих має вплив як термооброблення зразків, так і температура, за якої воно відбувається. Різний характер термомеханічних кривих (крива 4 і крива 5) обумовлений особливістю желювання полівінілхлоридвмісних матеріалів залежно від температури їх термооброблення.

### **3.4.3. Пружно-деформаційні властивості модифікованих поліестерних матеріалів**

Результати досліджень деформаційних властивостей модифікованих поліестерних матеріалів, які наведені в табл. 3.9., підтверджують зміни в морфології поліестерних матеріалів під впливом модифікатора.

Як бачимо (табл. 3.9), значення твердості ( $T$ ), модуля деформації ( $E_d$ ) та модуля високоеластичності ( $E_{ve}$ ), що визначаються невеликими зміщеннями атомів, зміною міжатомних і міжмолекулярних відстаней та незначною зміною валентних кутів, в умовах проведення експерименту для модифікованих матеріалів на основі ненасиченої поліестерної смоли марки Estromal 11LM-02 зростають під впливом модифікатора.

Таблиця 3.9

## Пружно-деформаційні властивості поліестерних матеріалів

№ з/п	Характеристика	Estromal 11LM-02		Estromal A023	
		Вміст ПВХ, мас. ч.			
		0	20	0	20
1	Твердість $T$ , МПа	147	173,5	196,9	188,4
2	Модуль деформації $E_d$ , МПа	1601,5	2053,5	2481,4	2322,7
3	Рівноважний модуль пружності $E_{ув}$ , МПа	3107	4093,8	4299,2	4442,4
4	Умовно-миттєвий модуль пружності $E_o$ , МПа	3659,8	4729,3	4845,9	5036,5
5	Модуль високоеластичності $E_{ве}$ , МПа	20573,4	30464,3	38107	37664,6
6	Коефіцієнт структури $K$	5,02	7,42	8,32	9,19

Проте, для матеріалів на основі ненасиченої поліестерної смоли марки Estromal A023 спостерігається зворотна картина – введення модифікатора призводить до зниження цих показників. Це, очевидно, є наслідком зменшення рухливості атомних груп і сегментів внаслідок зміни характеру міжмолекулярних і міжфазних взаємодій між ПВХ модифікатором і поліестерної матрицею, а також різною хімічною природою поліестерних смол типу Estromal 11LM-02 та Estromal A023 [215].

Зростання значень рівноважного модуля пружності ( $E_{ув}$ ) і умовно-миттєвого модуля пружності ( $E_o$ ), що пов'язані з конформаційними змінами макромолекул для модифікованих поліестерних матеріалів незалежно від типу поліестерної смоли, очевидно, також є наслідком змін в морфології матеріалів під впливом взаємодій між компонентами системи.

Зростання коефіцієнту структури (K) свідчить про те, що введення полімерного модифікатора в поліестерну матрицю в кількості 20 мас. ч. призводить до формування більш розвиненої просторової тривимірної структури.

#### **3.4.4. Адгезійні властивості модифікованих поліестерних матеріалів**

Ненасичені поліестерні смоли та матеріали на їхній основі широко використовуються в різних галузях промисловості як покривні та шпаклювальні матеріали. Саме тому, поліестерним матеріалам, які використовуються для нанесення покриттів, розроблення ґрунтувальних і шпаклювальних матеріалів та герметиків велике значення приділяється їх адгезійним властивостям до поверхні різної природи.

Найважливішим чинником, що визначає підсилюючу дію модифікатора у полімерних системах, незалежно від фізичного стану полімеру при його експлуатації, є адгезія полімеру до поверхні модифікатора. Збільшення адгезії, у свою чергу, впливає на властивості граничного шару полімеру. Він стає жорсткішим і не щільно упакованим. Поява внаслідок дії межі розділу різних рівнів мікрогетерогенності також вносить у всіх випадках істотний внесок до властивостей досліджуваної системи.

Важливим чинником, що визначає підсилюючу дію модифікаторів в полімерах, є структуроутворення. Цю проблему можна розглядати з двох точок зору: формування в полімері структури внаслідок взаємодії частинок між собою і структуроутворення в полімері під впливом поверхні модифікатора. Останнє особливо важливе тоді, коли вміст модифікатора в системі не особливо великий і він не може утворити суцільної просторової структури.



Результати з впливу вмісту ПВХ на адгезійні властивості модифікованих поліестерних матеріалів наведені на рис.3.17.

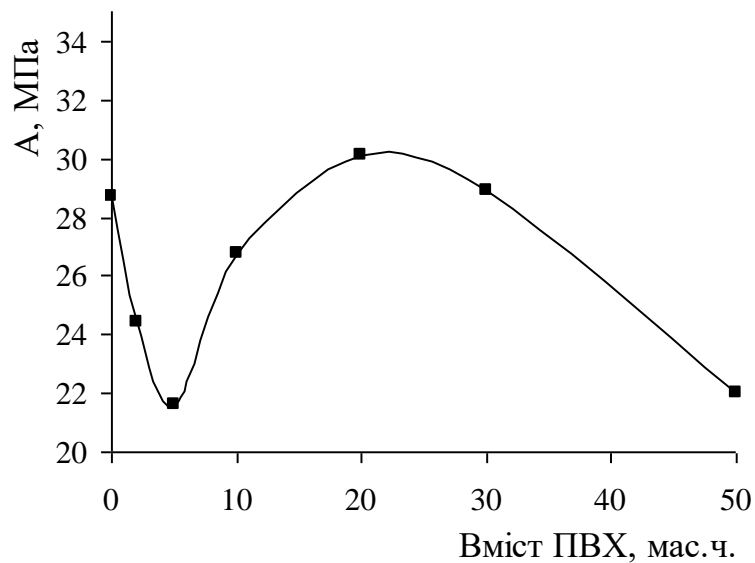


Рис. 3.17. Вплив ПВХ на адгезійну міцність поліестерної композиції.

Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

Як бачимо, введення полівінілхлориду в кількості до 10 мас. ч. дещо знижує значення адгезійної міцності поліестерів до металевої підкладки. Збільшення вмісту ПВХ понад 10 мас. ч. призводить до зростання значення адгезійної міцності. Такий ефект, очевидно, пов'язаний з наявністю більшої кількості різноманітних полярних груп в таких композиціях, а також зі зміною морфології матеріалів з утворенням флуктуаційної сітки між структурованою поліестерною смолою та макромолекулами ПВХ [216].

#### **3.4.5. Антикорозійні властивості покриттів на основі ненасичених поліестерних смол**

Серед інших полімерних матеріалів для розроблення захисних покриттів, зокрема, для металевих поверхонь широко використовують поліестерні матеріали.

Оцінити захисні властивості покриттів у середовищі можна за допомогою дослідження складових імпедансу системи метал – покриття. Одержана при цьому кінетична залежність ємності покриттів на початку випробувань може характеризувати набрякання полімерного шару, а пізніше, коли електролітичне середовище досягне поверхні сталі, – появу електрохімічної складової (ємності подвійного шару) в загальній ємності покриття. В свою чергу, залежність опору покриття від часу дає можливість оцінити зміну діелектричних властивостей полімерного шару в середовищі та встановити час, коли визначальним фактором стають не ізоляційні властивості покриття, а опір поляризації електродних процесів на поверхні розділу сталь – полімерне покриття.

У зв'язку з цим, були проведені електро – хімічні дослідження з встановлення впливу природи метал – силікатних наповнювачів (МСН) на антикорозійні властивості модифікованих поліестерних матеріалів марок Estromal 11LM-01 в середовищі  $H_2SO_4$ . Одержані результати наведені на рис. 3.18.

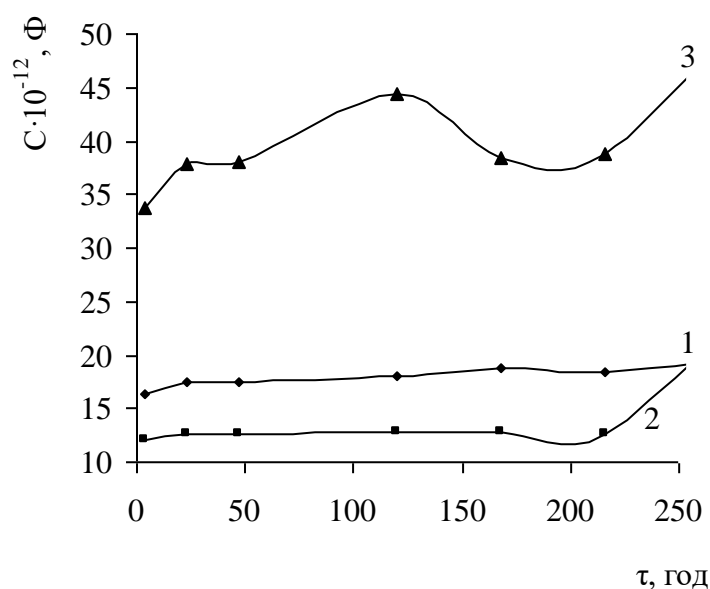


Рис. 3.18. Зміна ємності (C) в часі покриттів з модифікованих поліестерних композицій марок Estromal 11LM-01 за частоти 100 кГц з різним вмістом ПВХ (мас.ч.): 1 – 0; 2 – 2; 3 – 5.

З отриманих результатів помітно, що для модифікованих поліестерних композицій, які нанесені на металеву підкладку, під час експозиції в агресивному середовищі ємність покриття після незначного початкового зростання, яке свідчить про набрякання покриття в середовищі, стабілізується на певному рівні. При цьому покриття зберігають свою захисну дію й функціонують, в основному, як бар'єр на шляху молекул води та корозійноактивних йонів.

Поряд з цим, модифіковані поліестерні матеріали з вмістом ПВХ 2 мас.ч. відзначаються найбільшою захисною дією, що свідчать найменші значення ємності. Поліестерні композиції з вмістом ПВХ 5 мас.ч. відзначаються найменшою захисною дією, що швидше за все, обумовлено, значною гетерофазністю системи, а також особливостями формування покриттів з гетерофазних систем в тонкому шарі.

Слід відзначити, що зміна опору досліджуваних покриттів з часом (рис. 3.19) корелює з даними вимірювань ємності.

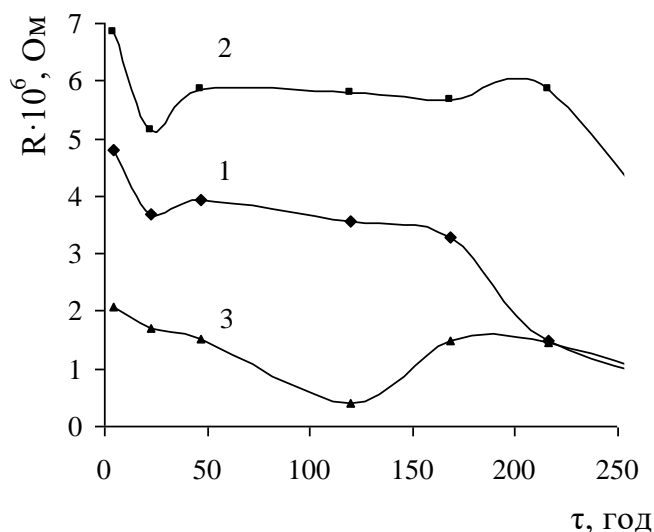


Рис. 3.19. Зміна опору (R) в часі покриттів з модифікованих поліестерних композицій марок Estromal 11LM-01 за частоти 100 кГц з різним вмістом ПВХ (мас.ч.): 1 – 0; 2 – 2; 3 – 5.

Опір деяких модифікованих поліестерних композицій, будучи значно високими в перші доби досліджень, надалі дещо знижуються та наближаються до рівня  $1,5 \cdot 10^6$  Ом, що вказує на проникнення агресивного середовища до сталевій підкладки та втрату покриттям захисних властивостей. Особливо, це стосується композицій, які містять 5 мас.ч. ПВХ. Після такого зниження опору на зразках можна спостерігати появу перших точок корозійного руйнування. Найтриваліший захист металу забезпечує покриття на основі модифікованої поліестерної смоли, до складу якої входить полівінілхлорид у кількості 2 мас.ч.

Результати електро-хімічних досліджень з встановлення впливу полімерного модифікатора полівінілхлориду на антикорозійні властивості поліестерних матеріалів марок Estromal 11LM-02 та Estromal A023 в слабкокислому дощовому розчині наведені на рис. 3.20. та рис. 3.21.

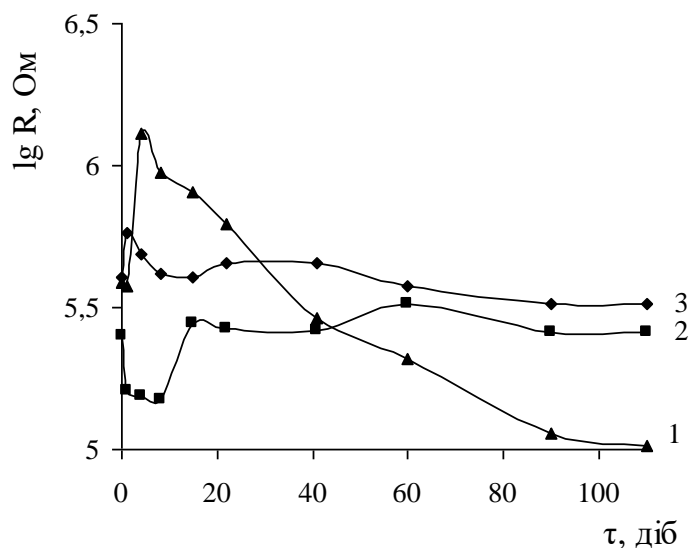


Рис. 3.20. Зміна опору в часі покриттів на основі поліестерних композицій марок Estromal 11LM-02 з різним вмістом ПВХ (мас. ч.):  
1 – 0; 2 – 5; 3 – 10. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

Встановлено (рис. 3.20.), що питомий омичний опір модифікованих і немодифікованих ненасичених поліестерних композицій в перші дні витримки в слабкокислому дощовому розчині дещо знижується.

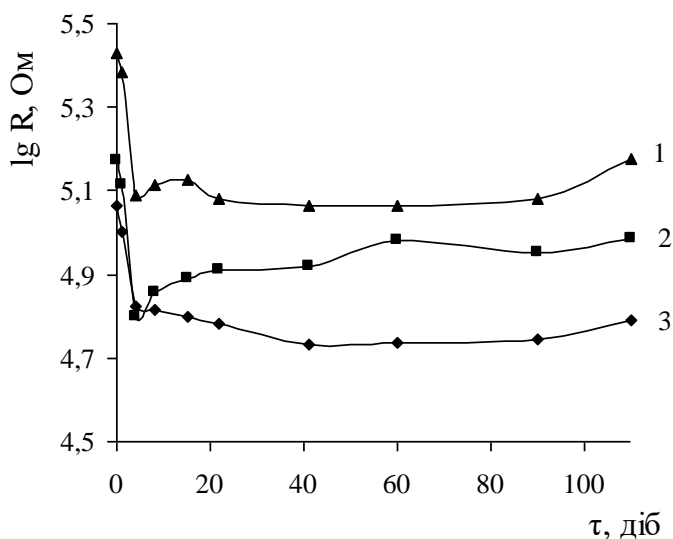


Рис. 3.21. Зміна опору в часі покриттів на основі поліестерних композицій марок Estromal A023 з різним вмістом ПВХ (мас. ч.): 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч. Вміст НК – 0,3 мас.ч.

Проте, у випадку поліестерних композицій на основі смоли Estromal 11LM-02 (рис. 3.20.) спадання опору спостерігається лише для модифікованої 5 мас. ч. полівінілхлоридом поліестерних композицій. Після такого зниження опору на зразках можна спостерігати появу перших точок корозійного руйнування. Далі опір стабілізується і впродовж 110 діб витримки в середовищі дещо зростає.

Однак, незважаючи на те, що в початковий період експозиції покриття на основі немодифікованої поліестерної композиції характеризується кращими показниками опору, після 10 діб витримки ці характеристики стрімко погіршується, що можна пояснити повною втратою покриттям захисної здатності.

Залежності ємності від часу витримки досліджуваних композицій у розчинах наближено корелюють із відповідними залежностями опору (рис. 3.22. та рис. 3.23.).

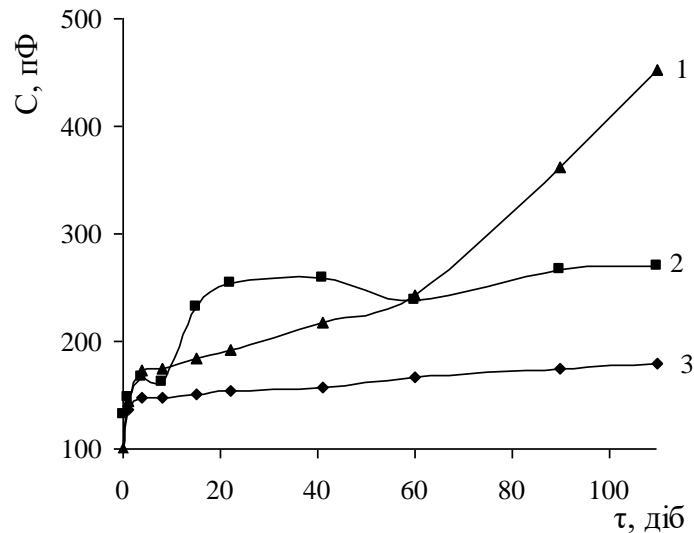


Рис. 3.22. Зміна ємності в часі покриттів на основі поліестерних композицій марок Estromal 11LM-02 з різним вмістом ПВХ (мас. ч.): 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

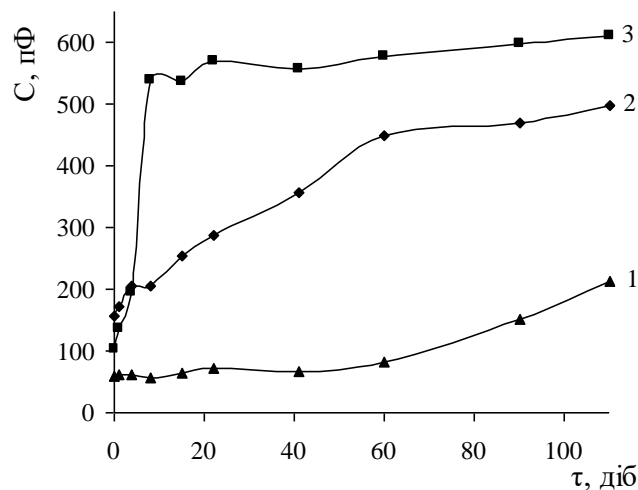


Рис. 3.23. Зміна ємності в часі покриттів на основі поліестерних композицій марок Estromal A023 з різним вмістом ПВХ (мас. ч.): 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч. Вміст НК – 0,3 мас.ч.

Виявлено, що впродовж 20...110 діб витримки в слабкислому середовищі ємність покриттів зростає, що, очевидно, спричинено проникненням молекул води і йонів розчину в полімерну композицію через мікрodefекти та проміжки тривимірної структури. Різке наростання ємності покриттів (рис. 3.22, крива 1 та рис. 3.23, крива 2) викликане появою

наскрізних пор, проникненням електролітичного середовища до сталевій підкладки та появою електрохімічної складової в сумарній ємності досліджуваних покриттів.

Також, слід відзначити, що для композицій на основі ненасичених поліестерних смол марок Estromal 11LM-02 опір приблизно в 1,2 – 1,5 рази вищий (рис. 3.20.) та ємність значно нижча (рис. 3.22.), ніж для композицій на основі ненасичених поліестерних смол марок Estromal A023, що свідчить про кращі бар'єрні властивості покриттів, а також про утворення на поверхні суцільної пасивувальної плівки.

Аналогічні залежності характерні для ненасичених поліестерних композицій досліджуваних в 3 % корозійному середовищі NaCl (рис. 3.24. та рис. 3.25.).

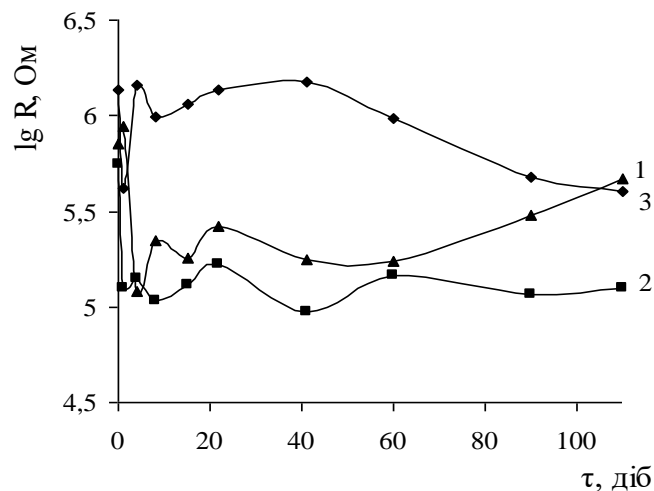


Рис.3.24. Зміна опору в часі покриттів на основі поліестерних композицій марок Estromal 11LM-02 з різним вмістом ПВХ (мас. ч.):  
1 – 0; 2 – 5; 3 – 10. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

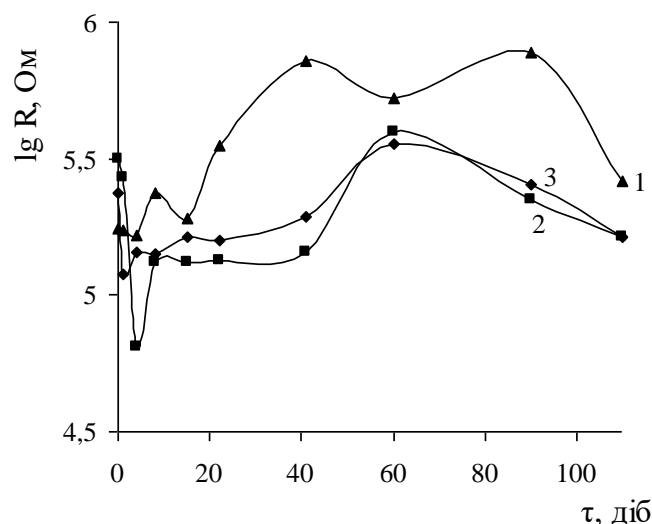


Рис.3.25. Зміна опору в часі покриттів на основі поліестерних композицій марок Estromal A023 з різним вмістом ПВХ (мас. ч.):  
1 – 0; 2 – 5; 3 – 10. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч. Вміст НК – 0,3 мас.ч.

Виявлено (рис. 3.24.), що покриття на основі ненасиченої поліестерної смоли марки Estromal 11LM-02 модифіковані 10 мас. ч. ПВХ характеризуються найвищою захисною дією. У випадку експозиції покриттів на основі ненасиченої поліестерної смоли марки Estromal A023 у даному корозійному середовищі спостерігається дещо інші закономірності: найкращу захисну дію проявляють немодифіковані поліестерні покриття, що, очевидно, пов'язано з різною природою поліестерних смол (рис. 3.25.). Також, слід відзначити, що модифіковані 10 мас. ч. ПВХ поліестерні покриття відзначаються вищою корозійною стійкістю в порівнянні з покриттями модифікованими 5 мас. ч. ПВХ.

Порівнюючи між собою покриття витримані в різних корозійних середовищах встановлено, що опір покриттів на основі ненасиченої поліестерної смоли марки Estromal 11LM-02 характеризується підвищеними значеннями опору та меншими ємності під час їх експозиції в порівнянні з покриттями на основі ненасиченої поліестерної смоли марки Estromal A023.

Отримані результати вимірювань ємності та опору поліестерних покриттів під час їх витримки в корозійному середовищі свідчать про



покращення захисних властивостей і збільшення довговічності покриттів у агресивному середовищі внаслідок їх модифікування ПВХ.

З результатів віскозиметричних та термометричних досліджень виявлено, що полівінілхлорид впливає на кінетичні закономірності тверднення ненасичених поліестерних смол, зокрема введення 2 – 5 мас.ч. полімерного модифікатора пришвидшує процес структурування ненасичених поліестерних олігомерів. Виявлено, що тверднення поліестерних композицій в присутності ПВХ відбувається неоднорідно через стадію мікрогелеутворення. Введення полівінілхлориду в композиції на основі НПС пришвидшує процес гелеутворення та зменшує час мікрогелеутворення досліджуваної системи.

На підставі результатів ІЧ спектроскопічних, фотоколориметричних та СЕМ досліджень встановлено, що процес одержання модифікованого поліестерного матеріалу супроводжується міжмолекулярними взаємодіями між компонентами реакційної системи, що містить ненасичені поліестерні олігомери, макромолекули ПВХ, стирол і ДБФ. Виявлено, що фізико-хімічні процеси, які відбуваються в складній багатокомпонентній системі, зокрема проникнення молекул стиролу і пластифікатора в полівінілхлоридні частинки, набрякання та часткове розчинення молекул ПВХ в стирольному розчині поліестеру і пластифікатора, дифузія компонентів системи, осадження та агрегація полімерних макромолекул, призводять до морфологічних змін у модифікованих поліестерних матеріалах та свідчать про виникнення активних взаємодій між поліестерною матрицею і макромолекулами модифікатора з утворенням матеріалів з напіввзаємопроникними сітками.

Виявлено, що використання полімерного модифікатора полівінілхлориду призводить до підвищення фізико-механічних, теплофізичних, адгезійних та антикорозійних властивостей ненасичених

поліестерних смол. Використання полімерного модифікатора полівінілхлориду призводить до підвищення значення поверхневої твердості - на 10 – 20 % та теплостійкості за Віка на 13 К. Введення полімерного модифікатора полівінілхлориду в поліестерну матрицю призводить до зниження технологічної усадки матеріалів. Виявлено, що модифіковані поліестерні матеріали відзначаються підвищеними значеннями міцності адгезійних з'єднань. Встановлено, що оптимальний вміст полімерного модифікатора становить 5 – 20 мас. ч.

Розроблені полівінілхлорид-поліестерні зв'язні, що відзначаються підвищеними фізико-механічними і теплофізичними властивостями та пониженою технологічною усадкою, можуть бути ефективно використані як полімерна основа для композиційних матеріалів різного призначення.

Пріоритетність розроблених матеріалів підтверджено патентом України на винахід [217].

## РОЗДІЛ 4

### ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІЕСТЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ МЕТАЛОВМІСНИХ ПОЛІМЕР-СИЛКАТНИХ НАПОВНЮВАЧІВ

Сьогодні стрімкий розвиток промисловості потребує створення нових полімерних матеріалів з заданим комплексом технологічних та експлуатаційних властивостей, насамперед матеріалів з підвищеною міцністю, жорсткістю, тепло – і термостійкістю тощо [218]. Композиційні матеріали на основі ненасичених поліестерних смол широко використовуються в різноманітних галузях промисловості, оскільки вони відзначаються високими технологічними і експлуатаційними характеристиками.

Покриття на основі ненасичених поліестерних смол характеризуються високою твердістю і вологостійкістю, підвищеними стійкістю до дії агресивних середовищ, стійкістю до дії температури, діелектричними характеристиками, а також високою адгезією до поверхні різноманітних матеріалів. Поряд з цим, ненасичені поліестерні смоли технологічно сумісні з різними за природою полімерами і наповнювачами, тому вони застосовуються як основа для клеїв, заливних компаундів, лакофарбових матеріалів, зв'язних у виробництві прес – матеріалів, склопластиків та захисних покриттів [177].

Серед великої кількості різноманітних методів одержання модифікованих поліестерних матеріалів одним з найбільш перспективних є метод модифікування поліестерних композицій найрізноманітнішими додатками, зокрема полімерними та неорганічними. Введення полівінілхлориду (ПВХ), як полімерного модифікатора, та металовмісних полімер-силікатних наповнювачів (МПСН) в поліестерну композицію, поряд з впливом на технологічні і експлуатаційні властивості модифікованих

матеріалів, дозволить регулювати процес структурування зв'язного завдяки формуванню міжфазних шарів з іншими характеристиками.

Для встановлення технологічних особливостей одержання модифікованих поліестерних матеріалів подальші дослідження спрямовані на вивчення фізико-хімічних закономірностей тверднення поліестерних композитів в присутності модифікаторів різної природи у взаємозв'язку з їх морфологією і властивостями.

#### **4.1. Фізико-хімічні закономірності структурування модифікованих поліестерних композитів з металовмісними полімер-силікатними наповнювачами**

Введення металовмісних силікатних наповнювачів (МСН) в модифіковану поліестерну композицію дає можливість регулювати процес тверднення зв'язного завдяки формуванню граничного шару з меншим ступенем структурування [190].

Доцільність проведення віскозиметричних досліджень для встановлення закономірностей тверднення смоли в присутності модифікатора та металовмісного силікатного наповнювача обумовлена тим, що під час структурування поліестерної матриці відбувається зміна значень в'язкості композицій. Термометричні дослідження були проведені у зв'язку з тим, що полімеризація стиролу, який виконує функції розчинника поліестерної смоли, характеризується значним екзотермічним ефектом і відбувається з виділенням тепла (теплота полімеризації стиролу становить 69,5 кДж/моль ( $\approx 20$  ккал/моль)) [219]. У цей же час, прищеплення полістирольних макрорадикалів до подвійних зв'язків поліестерних олігомерів також відбувається з виділенням тепла (теплота співполімеризації для еквімолекулярної кількості стиролу і поліестеру рівна 14,8 ккал/моль) [220].

Результати віскозиметричних досліджень модифікованих поліестерних композицій, які містять металовмісні силікатні наповнювачі, з використанням Rheomat – 30 наведені на рис. 4.1.

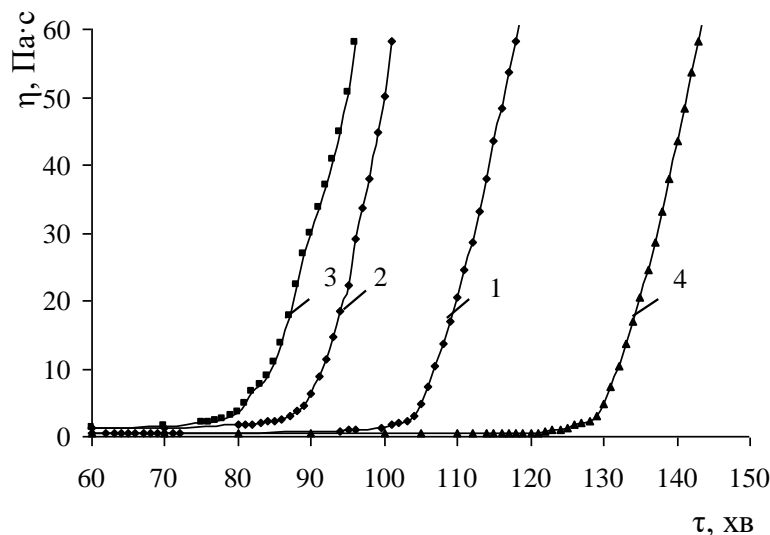


Рис. 4.1. Кінетичні залежності в'язкості модифікованих поліестерних композицій марок Estromal 11LM-01 під час їх тверднення в присутності наповнювача: 1, 2 – без наповнювача; 3 - Ні-вмісний наповнювач; 4 – Zn-вмісний наповнювач. Вміст ПВХ, мас.ч.: 1 - 0; 2 - 4 – 5.

Вміст ПМЕК – 1 мас.ч. Вміст наповнювача – 5 мас.ч.

Швидкість зсуву  $28,5 \text{ сек}^{-1}$ .

Як бачимо (рис. 4.1), для всіх досліджуваних композицій не залежно від природи компонентів спостерігається стрімке наростання значення в'язкості після 70 -120 хв тверднення поліестерної смоли.

Це, очевидно, пов'язано з тим, що реакція полімеризації стиролу при введенні активатора і ініціатора розпочинається лише після того, як завершена дія інгібіторів, що містяться в стирольному розчині ненасиченої поліестерної смоли марки Estromal 11LM-01. Після вичерпання інгібітора процес тверднення відбувається з самоприскоренням і зупиняється внаслідок обриву полістирольних макроланцюгів внаслідок передачі ланцюга на ненасичений зв'язок поліестерних олігомерів або на інший компонент реакційного середовища.

Слід відзначити, що природа металовмісного силікатного наповнювача в значній мірі впливає на процес структурування модифікованих олігомерних композицій.

Встановлено, що введення в реакційне середовище нікель-вмісних силікатних наповнювачів призводить до пришвидшення процесу тверднення поліестерної композиції, а введення цинк-вмісних силікатних наповнювачів призводить до протилежного ефекту [221]. Це обумовлено як різною активністю металів щодо впливу на окремі стадії процесу тверднення смоли, особливо на стадію активування, так і різною природою функційних поверхнево – активних груп дрібнодисперсних металовмісних силікатних утворень, зокрема кислотно – основними характеристиками поверхні [222].

Результати віскозиметричних досліджень модифікованих поліестерних композицій, які містять металовмісні силікатні наповнювачі, за методом Брукфільда наведені рис. 4.2.

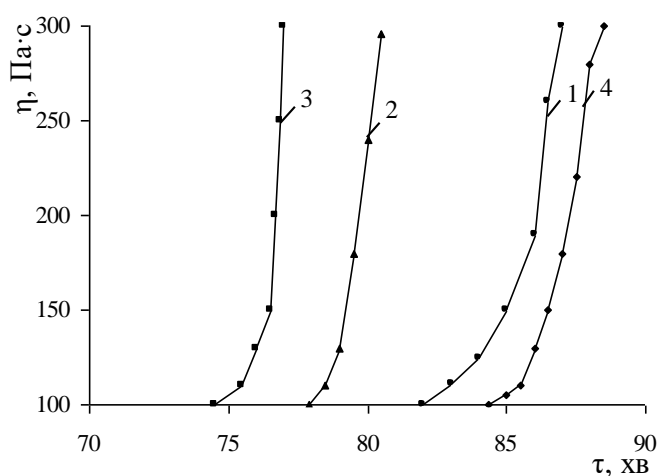


Рис. 4.2. Кінетичні залежності в'язкості за методом Брукфільда модифікованих поліестерних композицій марок Estromal 11LM-01 під час тверднення в присутності наповнювача: 1, 2 – без наповнювача; 3 - Ні-вмісний наповнювач; 4 – Zn-вмісний наповнювач.

Вміст ПВХ, мас.ч.: 1 - 0; 2 - 4 – 5. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

Вміст наповнювача – 2 мас.ч. Швидкість зсуву 1 сек<sup>-1</sup>.

Значення в'язкості композицій під час тверднення, які визначені за методом Брукфільда дещо відрізняються від значень в'язкості, які визначені на Rheomat – 30 (рис. 4.1). Це пов'язано з використанням індентора іншої форми (товщина робочої поверхні приблизно 2 мм) та іншим значенням швидкості зсуву –  $1 \text{сек}^{-1}$ . Поряд з цим, слід звернути увагу на однотипність характеру залежностей зміни в'язкості з часом незалежно від методу досліджень.

На підставі проведених за двома методами віскозиметричних досліджень встановлено, що введення Zn-вмісних силікатних наповнювачів у кількості 2 мас. ч. в склад модифікованої 5 мас.ч. ПВХ поліестерної композиції призводить до збільшення величини індукційного періоду, тобто до сповільнення швидкості тверднення. Така особливість спостерігається для обох методів визначення в'язкості (рис. 4.1, крива 4 та рис. 4.2, крива 4). Однак, введення Ni-вмісних силікатних наповнювачів в склад композиції пришвидшує процес тверднення поліестерних олігомерів (рис. 4.1, крива 3 та рис. 4.2, крива 3). Така специфічність впливу наповнювачів на процес тверднення смоли обумовлена, як наявністю полімерного модифікатора полівінілхлориду, так і кислотно – основними властивостями і характером поверхні частинок.

При цьому, збільшення вмісту активних дрібнодисперсних наповнювачів призведе до яскравішого прояву цих ефектів, оскільки підвищення ступеня наповнення композиції спричиняє агрегування частинок наповнювача аж до утворення неперервної сітки внаслідок безпосередньої взаємодії частинок наповнювача або злиття шарів полімеру, що оточують ці частинки [223].

В свою чергу, на швидкість тверднення поліестерної композиції матиме вплив ступінь дисперсності наповнювача завдяки адсорбції на його поверхні кисню повітря, що інгібує процес тверднення. Водночас, на перебіг процесу тверднення впливає і ефект зниження активності компонентів реакційної

системи, що обумовлений їх адсорбцією на поверхні наповнювача і її частковою дезактивацією.

Поряд з цим, у випадку формування поліестерного композиту, що містить Zn-вмісний силікатний наповнювач, який сповільнює процес тверднення смоли, очевидно, створюється можливість збільшення міцнісних характеристик композиту, а у композитах, до складу яких входить Ni-вмісний силікатний наповнювач, що пришвидшує процес структурування зв'язного, створюються умови для формування структури з високими внутрішніми напруженнями [224].

Для встановлення фізико – хімічних чинників впливу природи наповнювача на структурування модифікованих поліестерних композицій були проведені термометричні дослідження. Одержані результати наведені на рис. 4.3.

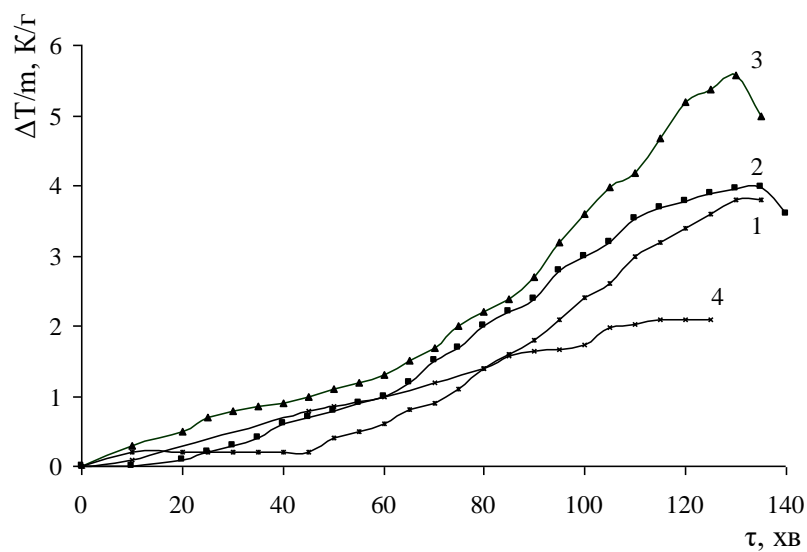


Рис. 4.3. Термометричні залежності тверднення модифікованих поліестерних композицій марки Estromal 11LM-01 в присутності МСН різної природи:

1, 2 – без наповнювача; 3 - Ni-вмісний наповнювач; 4 – Zn-вмісний наповнювач. Вміст ПВХ, мас.ч.: 1 - 0; 2 - 4 – 5. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

Вміст наповнювача – 2 мас.ч.

Слід відзначити, що тверднення всіх композицій незалежно від природи наповнювача супроводжується достатньо високим екзотермічним



ефектом. Зміна величини теплового ефекту тверднення поліестерних композицій залежно від природи наповнювача корелює з результатами віскозиметричних досліджень, які наведені вище. Найбільшим тепловим ефектом характеризується поліестерна композиція, до складу якої входить нікель-вмісний силікатний наповнювач.

Вплив природи металовмісних силікатних наповнювачів на процес тверднення модифікованих поліестерних олігомерів також підтверджений результатами досліджень, які наведені на рис. 4.4.

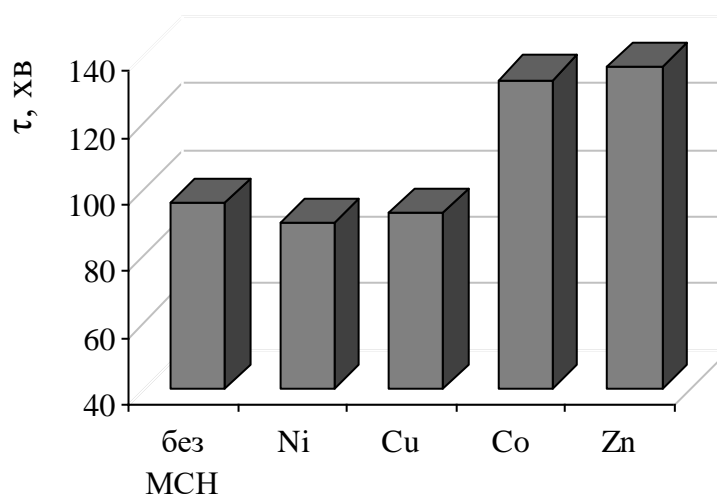


Рис. 4.4. Вплив природи металовмісних силікатних наповнювачів на час досягнення в'язкості 40 Па·с модифікованих поліестерних композицій марки Estromal 11LM-01. Вміст ПВХ – 5 мас.ч.

Вміст наповнювача – 2 мас.ч. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

Як бачимо (рис. 4.4), введення в реакційне середовище нікель –, купрум - вмісних силікатних наповнювачів призводить до пришвидшення процесу тверднення модифікованої полівінілхлоридом поліестерної композиції, а введення цинк –, кобальт - вмісних силікатних наповнювачів призводить до протилежного ефекту.

Очевидно, це обумовлено як різною активністю металів щодо впливу на окремі стадії процесу тверднення смоли, особливо на стадію активування,

так і різною природою функційних поверхнево – активних груп дрібнодисперсних металовмісних силікатних наповнювачів.

Введення металовмісних силікатних наповнювачів призводить до зміни характеру міжмолекулярних взаємодій, про що в деякій мірі свідчать результати ІЧ досліджень, зокрема, зміщення характерних смуг поглинання модифікованих поліестерних матеріалів (рис. 4.5).

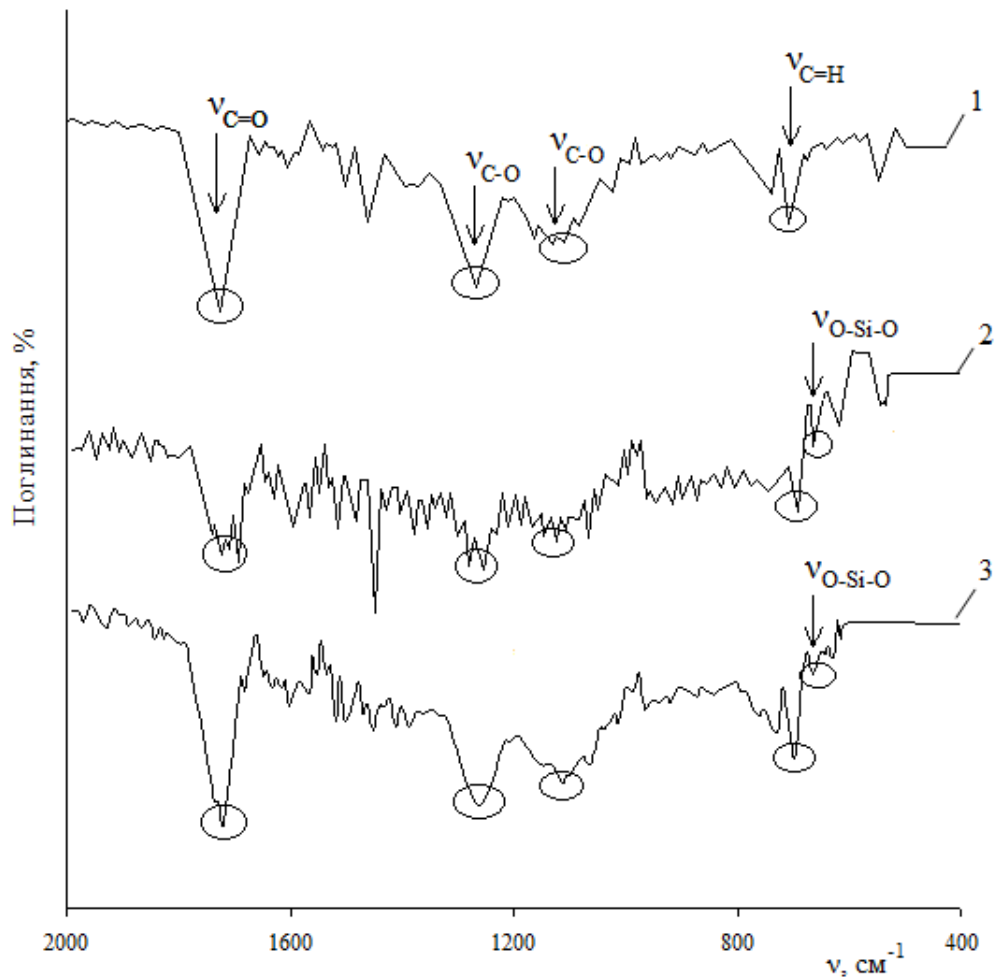


Рис. 4.5. ІЧ спектри поглинання поліестерних матеріалів залежно від природи наповнювача: 1 - без наповнювача; 2 - Ni-вмісний наповнювач;

3 - Zn- вмісний наповнювач. Вміст ПВХ, мас.ч.: 1 – 0; 2, 3 – 5.

Вміст наповнювача – 2 мас.ч.

На ІЧ спектрах відзначаються смуги поглинання характерні для поліестерних матеріалів, які було розглянуто у розділі 3.2.

Вплив наповнювача на характерні довжини хвиль поглинання зв'язків  
поліестерних матеріалів

Зразок	Довжина хвилі поглинання, $\text{cm}^{-1}$						
	Тип коливань зв'язку						
	$\nu_{\text{s.v.}} \text{ -CH}$	$\nu_{\text{as.v.}} \text{ -C=O}$	$\nu_{\text{def.}} \text{ -C=C-}$	$\nu_{\text{as.v.}} \text{ -C-O-C-}$	$\nu_{\text{def.}} \text{ C-H}$	$\nu_{\text{s.}} \text{ Si-O-Si}$	
Без наповнювача	3020	1725	1266	1111	738	708	-
Ni-вмісний наповнювач	2923	1700-1735	1291-1260	1131	700		673
Zn-вмісний наповнювач	2957	1728	1260	1108	738	708	675

Виявлено, що незалежно від природи металовмісного силікатного наповнювача в модифікованих поліестерних матеріалах спостерігаються смуги поглинання, зумовлені коливаннями зв'язків O-Si-O в діапазоні 700-600  $\text{cm}^{-1}$ .

Слід відзначити, що присутність Ni-вмісного наповнювача, на відміну від Zn-вмісного наповнювача, в композиції призводить до підвищення реакційної активності щодо функційних груп поліестерних олігомерів. Про це свідчать зміни в ділянках ІЧ-спектрів, зокрема, роздвоєння піку поглинання при 1700  $\text{cm}^{-1}$  і 1735  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідають поглинанню зв'язку C=O. На підставі аналізу цих змін є можливість направлено регулювати процес структурування поліестерних олігомерів, а також впливати на щільність і міжвузлову молекулярну масу структурованих олігомерів.

Наявність міжмолекулярних взаємодій у досліджуваних системах, що в деякій мірі підтверджується змінами інтенсивності смуг поглинання та їх зміщенням у спектрах матеріалів, також свідчить про безпосередню участь полімерного модифікатора і металовмісного силікатного наповнювача у процесі структурування поліестерних олігомерів.

Отже, на швидкість тверднення модифікованих поліестерних композицій суттєвий вплив має як природа модифікатора і металовмісного силікатного наповнювача, так і в'язкість реакційного середовища та поверхневі характеристики дрібнодисперсних наповнювачів.

Направлено регулювати поверхневі характеристики наповнювачів, підвищити їх технологічну сумісність з поліестерною матрицею можна внаслідок модифікування водорозчинними полімерами в процесі синтезу, а саме сумісним осадженням водорозчинних силікатів з функційно-активними водорозчинними полімерами, зокрема полівініловим спиртом (ПВС) або полівінілпіролідом (ПВП) (розділ 2.1), які мають високу поверхневу активність і характеризуються високою здатністю до міжмолекулярних і міжфазних взаємодій [225].

Дрібнодисперсні металовмісні полімер-силікатні матеріали (МПСН) призводять до змін кінетичних залежностей тверднення модифікованих поліестерних композицій, які в даній роботі були оцінені на підставі віскозиметричних досліджень (рис. 4.6).

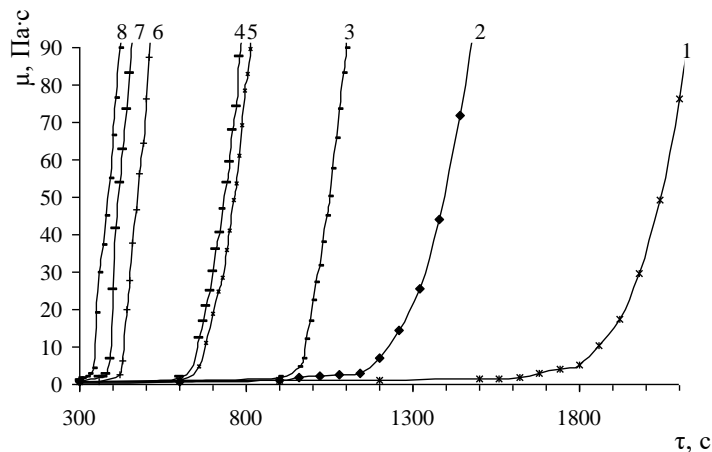


Рис. 4.6. Кінетичні залежності в'язкості модифікованих поліестерних композицій на основі смоли Estromal 11LM-02 (1-4) та Estromal A023 (5-8) під час їх тверднення в присутності Ni-вмісних силікатних наповнювачів: 1, 5 – без наповнювача; 2, 6 – наповнювач без полімерного модифікатора; 3, 7 – наповнювач модифікований ПВС; 4, 8 – наповнювач модифікований ПВП. Вміст ПВХ – 5 мас.ч. Вміст наповнювача – 10 мас.ч.

З результатів віскозиметричних досліджень тверднення модифікованих ненасичених поліестерних смол в присутності Ni-вмісних полімер-силікатних наповнювачів (рис. 4.6) виявлено, що ПВП в більшій мірі пришвидшує процес структурування модифікованих поліестерних композицій, ніж полівініловий спирт, очевидно, внаслідок більшої технологічної сумісності модифікованого наповнювача з поліестерною матрицею [226].

## **4.2. Властивості модифікованих поліестерних композитів з металовмісними полімер-силікатними наповнювачами**

Полімер-силікатні наповнювачі завдяки підвищеній технологічній сумісності з модифікованими полівінілхлоридом поліестерними матрицями, очевидно, можуть ефективно впливати на експлуатаційні характеристики поліестерних композитів та покриттів на їхній основі. У зв'язку з цим, дослідження з встановлення впливу природи і вмісту металовмісних полімер-силікатних наповнювачів на закономірності зміни фізико-механічних, адгезійних і антикорозійних властивостей поліестерних композицій є актуальним.

### **4.2.1. Фізико-механічні властивості композитів на основі ненасичених поліестерних смол з силікатними наповнювачами**

Процес утворення просторового полімеру супроводжується виникненням структурних неоднорідностей, які, у свою чергу, обумовлюють появу залишкових напружень в матриці композиту та впливають на її міцність. Введення в склад поліестерної композиції металовмісних силікатних наповнювачів дозволяє впливати на процес структурування зв'язного завдяки формуванню граничного шару з меншим ступенем впорядкованості, а також направлено регулювати комплекс експлуатаційних характеристик, зокрема фізико-механічних [227].

Вплив природи металовмісного силікатного наповнювача на поверхневу твердість поліестерної смоли наведено на рис. 4.7 і в табл. 4.1.

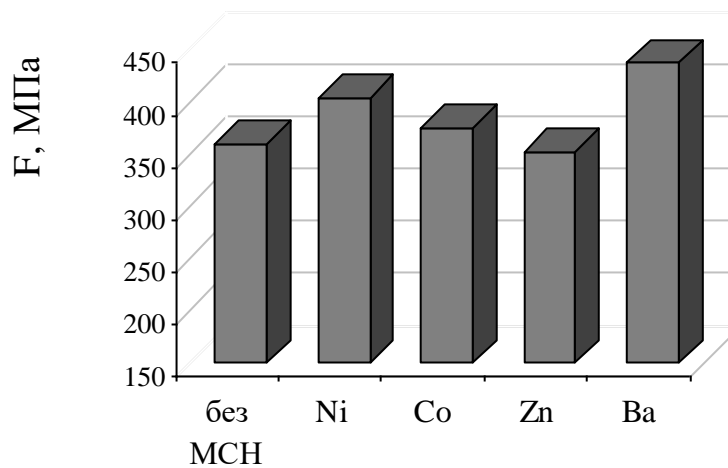


Рис. 4.7. Вплив природи наповнювача на значення поверхневої твердості поліестеру марки Estromal 11LM-01.

Вміст наповнювача – 2 мас.ч. Вміст ПМЕК – 1 мас.

Таблиця 4.1.

Вплив природи металовмісного силікатного наповнювача на міцнісні властивості поліестерних композитів

№ з/п	Металовмісний силікатний наповнювач*	F, МПа	Твердість за маятником	
			без ТО	ТО**
1	-	359,7	0,643	0,726
2	Ni	403,7	0,555	0,701
3	Zn	351,3	0,523	0,727
4	Co	375,2	0,656	0,767
5	Ba	436,4	-	-

\*- вміст наповнювача 2 мас. ч.

\*\* - температура термооброблювання 353 – 363 К

Виявлено, що композити, які містять у своєму складі металовмісні силікатні наповнювачі мають дещо інші закономірності зміни поверхневої твердості порівняно з композитами, які модифіковані полівінілхлоридом.

Введення Ni-, Co-, та Ba-вмісних силікатних наповнювачів призводить до збільшення значення поверхневої твердості. Але, у випадку введення Zn-вмісних силікатних наповнювачів спостерігається протилежний ефект – значення поверхневої твердості дещо зменшується. Такі встановлені особливості, очевидно, обумовлені різним характером впливу залежно від природи катіону металу силікатного наповнювача на процеси структурування полімерної матриці, що призводить до утворення поліестерної сітки з різним ступенем структурування та різною міжвузловою молекулярною масою [228].

Слід звернути увагу, що значення поверхневої твердості визначені різними методами корелюють між собою. Термооброблення поліестерних матеріалів за 353 – 363 К призводить до підвищення значень поверхневої твердості поліестерних композитів, що швидше за все, обумовлено як впливом природи металовмісного силікатного наповнювача на закономірності структурування поліестерної матриці, так і додатковим структуруванням поліестерних матеріалів за підвищених температур [229].

Вплив природи полімерного модифікатора металовмісного полімер – силікатного наповнювача на поверхневу твердість поліестерної смоли наведено на рис. 4.8.

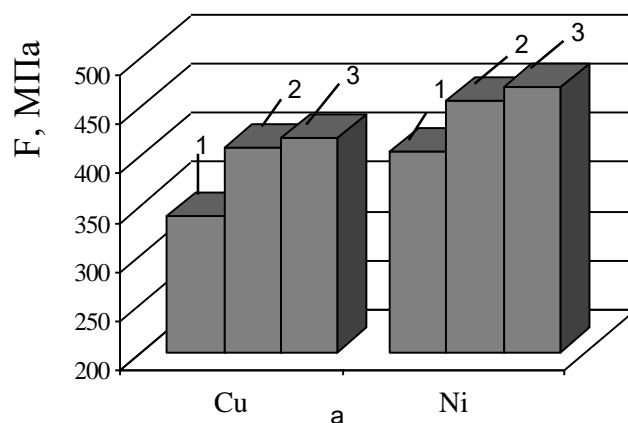


Рис. 4.8. Вплив природи модифікатора металовмісного полімер – силікатного наповнювача на значення поверхневої твердості поліестеру марки Estromal 11LM-01: 1- без модифікатора; 2- ПВП; 3- ПВС.

Вміст наповнювача – 10 мас.ч. Вміст ПМЕК - 1 мас.ч.



Слід відзначити, що модифікування Ni- та Cu – вмісних силікатних наповнювачів полівініловим спиртом та полівінілпіролідом (вміст полімерного модифікатора 15 %) призводить до зростання значень поверхневої твердості поліестерних композитів. При цьому, спостерігається однотипний вплив модифікатора на значення поверхневої твердості незалежно від природи металу. Виявлено, що поліестерні композити на основі модифікованих полівініловим спиртом металовмісних силікатних утворень відзначаються дещо більшими значеннями поверхневої твердості.

Являло інтерес проведення досліджень з встановлення впливу металовмісних силікатних наповнювачів на поверхневу твердість модифікованих полівінілхлоридом поліестерних матриць.

Вплив природи металовмісних силікатних наповнювачів на поверхневу твердість модифікованих полівінілхлоридом поліестерних композитів зображено на рис. 4.9 і в табл. 4.2.

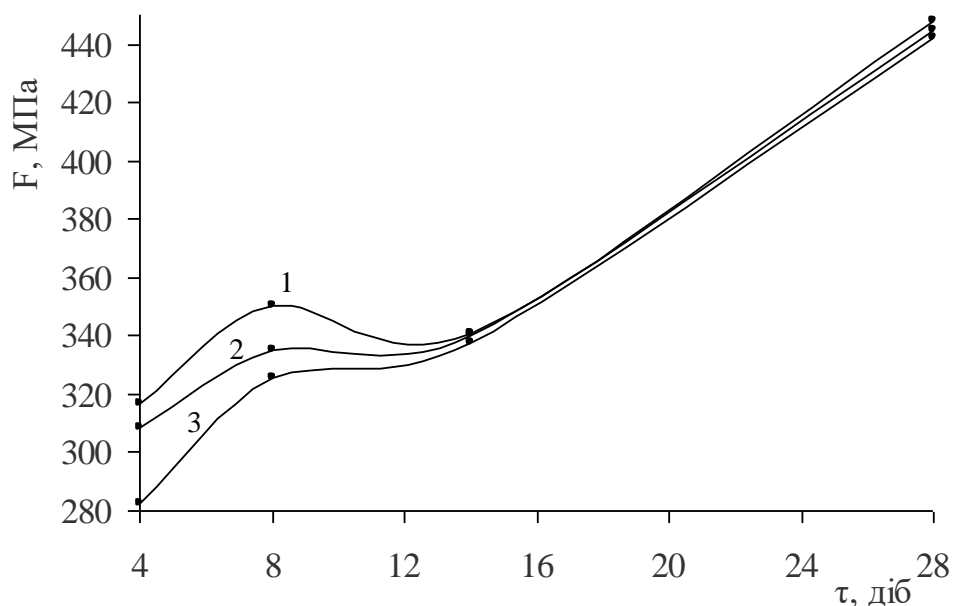


Рис. 4.9. Вплив природи металовмісних силікатних наповнювачів на кінетичні зміни значень поверхневої твердості модифікованих полівінілхлоридом поліестерних композитів марок Estromal 11LM-01:

1- Ва-вмісний наповнювач; 2 - Со-вмісний наповнювач;

3 – Си-вмісний наповнювач. Вміст ПВХ - 5 мас. ч.

Вміст наповнювача - 2 мас. ч.

Таблиця 4.2

Вплив природи МСН на поверхневу твердість модифікованої поліестерної смоли (вміст ПВХ 5 мас. ч., вміст наповнювача 2 мас.ч.)

№ з/п	Металовмісний силікатний наповнювач	Поверхнева твердість, МПа
1*	-	359,7
2	-	381,6
3	Со	445,1
4	Сu	442,2
5	Ва	448,1

\*- немодифікована ненаповнена поліестерна композиція

Поліестерні композити, що модифіковані ПВХ, та до складу яких додатково введені металовмісні силікатні наповнювачі характеризуються високими значеннями поверхневої твердості на відміну від модифікованої 5 мас.ч. ПВХ поліестерної смоли без наповнювача. При чому, значення поверхневої твердості поліестер-полівінілхлоридних композитів з металовмісними силікатними наповнювачами майже не відрізняються між собою незалежно від природи металу [230].

#### **4.2.2. Адгезійні властивості поліестерних композицій з металовмісними силікатними наповнювачами**

Оскільки матеріали на основі ненасичених поліестерних смол широко використовуються як заливні і просочувальні смоли, клеї, плівкотвірні, лакофарбові матеріали доцільним є визначення міцності адгезійних з'єднань модифікованих поліестерних композицій з металевою поверхнею. Одержані результати досліджень міцності адгезійних з'єднань наведені на рис. 4.10.

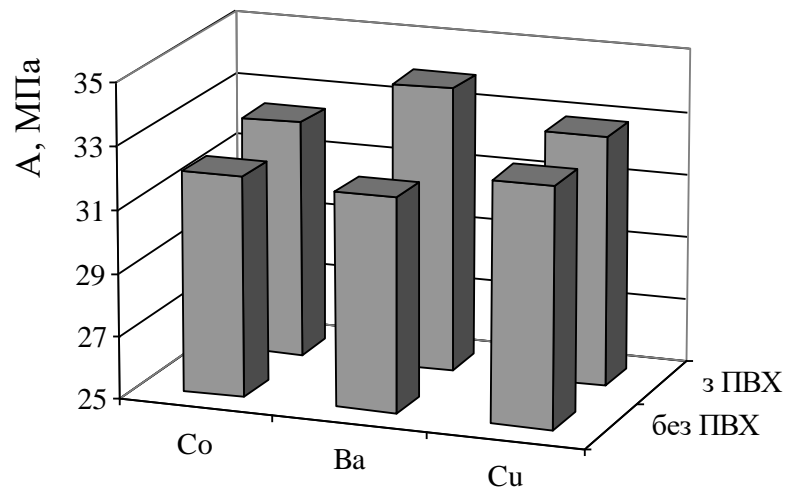


Рис. 4.10. Міцність адгезійних з'єднань модифікованих та немодифікованих поліестерних композицій марок Estromal 11LM-01.

Вміст наповнювача - 2 мас. ч. Вміст ПВХ – 5 мас.ч.

Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

Порівнюючи між собою композиції, до складу яких входить ПВХ та металовмісний силікатний наповнювач з композиціями, до складу яких входить лише металовмісний силікатний наповнювач, бачимо, що найвищі показники міцності адгезійних з'єднань покриттів забезпечують модифіковані полівінілхлоридом композити.

Такий ефект, очевидно, пов'язаний зі зміною морфології матеріалів з утворенням флуктуаційної сітки між структурованою поліестерною смолою та макромолекулами ПВХ, а також з наявністю більшої кількості різноманітних полярних груп в таких композиціях.

Порівнюючи вплив різних металовмісних силікатних наповнювачів на адгезійну міцність модифікованих та немодифікованих композицій (рис. 4.10.) встановлено, що найвищими значеннями характеризуються композиції до складу яких входить Ba-вмісний силікатний наповнювач (у випадку модифікованого полівінілхлоридом поліестерного композиту) та Cu-вмісний силікатний наповнювач (для немодифікованого поліестерного композиту).

### 4.2.3. Антикорозійні властивості покриттів на основі модифікованих поліестерів

Полімерні матеріали на основі ненасичених поліестерів широко використовуються для розроблення захисних покриттів в різних галузях промисловості завдяки їх низькій питомій вазі та високій міцності [231]. Однак, під час експлуатації покриття на основі поліестерів в недостатній мірі забезпечує антикорозійний захист металічної поверхні. Тому, надзвичайно актуальною є розроблення нових полімерних покриттів, які містять компоненти, здатні спрацьовувати в місцях наскрізного пошкодження основного покриття і додатково захищати метал від електрохімічної корозії. [232]. Перспективним може бути застосування в лакофарбових покриттях на основі ненасичених поліестерів додатків на основі металовмісних полімер-силікатних наповнювачів.

У зв'язку з цим, були проведені електро-хімічні дослідження з встановлення впливу природи і вмісту МСН на антикорозійні властивості поліестерних матеріалів, результати яких наведені на рис. 4.11.

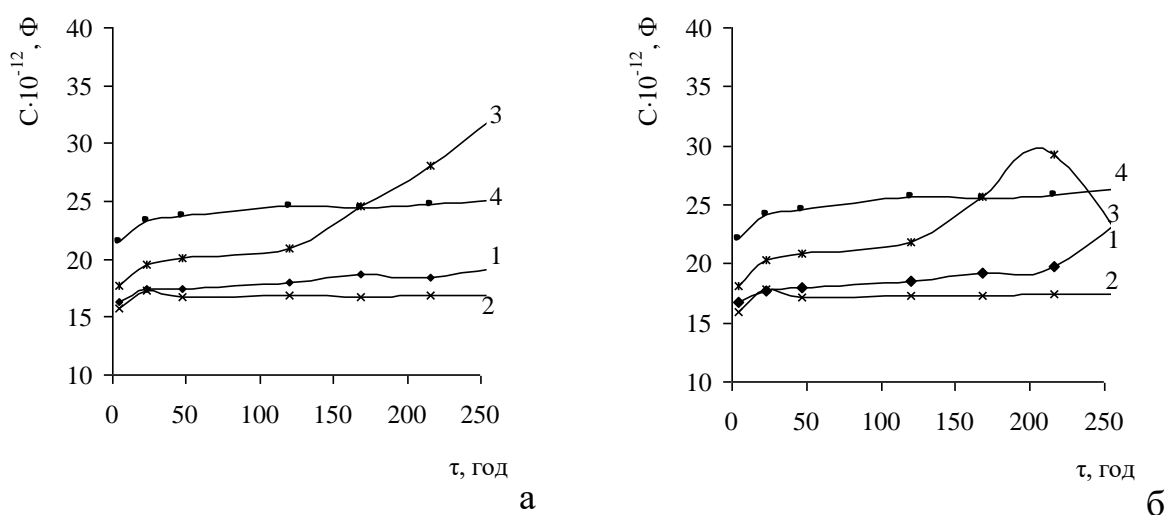


Рис. 4.11. Зміна ємності в часі покриттів поліестерних композицій марки Estromal 11LM-01 за частоти 100 кГц (а) та 10 кГц (б) залежно від природи МСН (2 мас. ч.): 1 - без МСН; 2 – Ni-силікатний; 3 – Zn-силікатний; 4 – Co-силікатний.

З отриманих результатів помітно, що для поліестерних композицій, які нанесені на металеву підкладку, під час експозиції в середовищі  $H_2SO_4$  ємність покриттів після незначного початкового зростання, яке свідчить про набрякання покриття в середовищі, стабілізується на певному рівні. При цьому покриття зберігають свою захисну дію й функціонують, в основному, як бар'єр на шляху молекул води та корозійноактивних йонів.

Серед металовмісних силікатних наповнювачів найбільшим антикорозійним захистом характеризуються нікель – вмісні силікатні наповнювачі, а найменшим – цинк - вмісні. Це, очевидно, є наслідком різного характеру електродних процесів, які відбуваються за участі йонів металів та компонентів агресивного середовища [233].

Слід відзначити, що зміна опору досліджуваних покриттів з часом (рис.4.12.) корелює з даними вимірювань ємності.

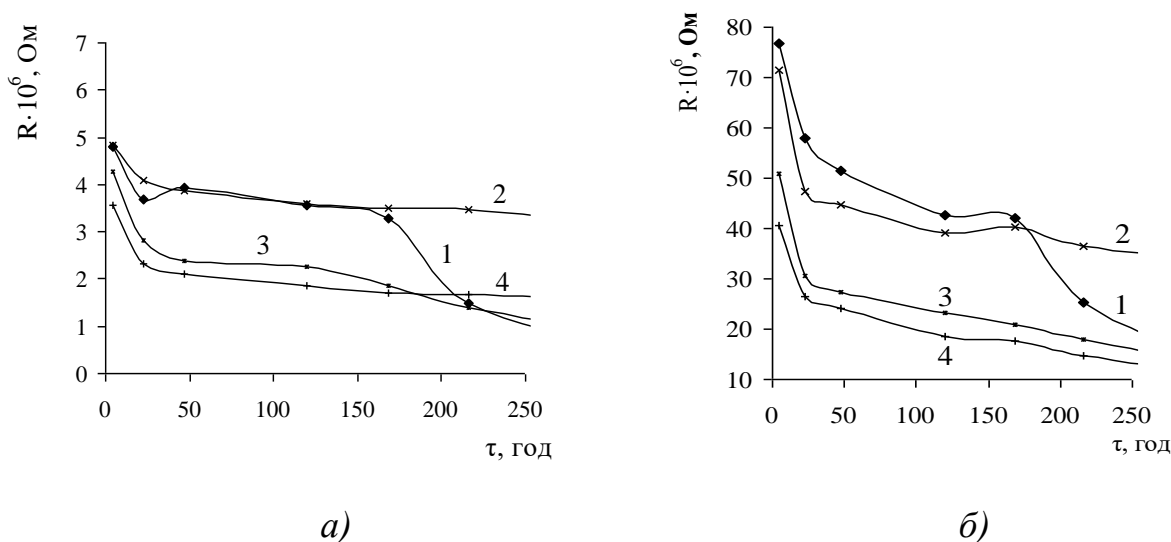


Рис. 4.12. Зміна опору в часі покриттів поліестерних композицій марки Estromal 11LM-01 за частоти 100 кГц (а) та 10 кГц (б) залежно від природи МСН (2 мас. ч.): 1 – без МСН; 2 – Ni-вмісний; 3 – Zn-силікатний; 4 – Co-силікатний.

Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

Значення опору деяких поліестерних композицій, будучи найвищими в перші доби досліджень, надалі дещо знижуються та наближаються до рівня

$1,5 \cdot 10^6$  Ом (за частоти 100 кГц), що вказує на проникнення агресивного середовища до сталевій підкладки та втрату покриттям захисних властивостей. Після такого зниження опору на зразках можна спостерігати появу перших точок корозійного руйнування. Виявлено, що найтриваліший захист металу забезпечують поліестерні покриття, що містять нікель - вмісний силікатний наповнювач [234].

Введення в поліестер-полівінілхлоридну композицію модифікованих і немодифікованих металовмісних полімер-силікатних наповнювачів суттєво впливає на кінетичні залежності зміни опору досліджуваних покриттів (рис. 4.13. та рис. 4.14.) в слабкислому дощовому розчині.

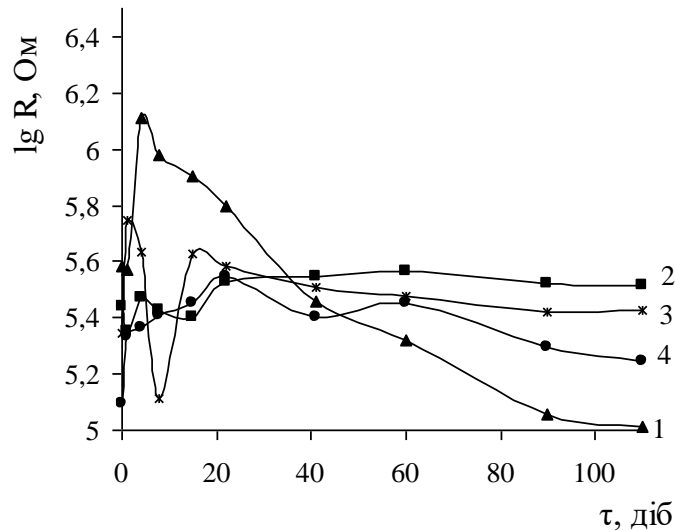


Рис.4.13. Зміна опору в часі покриттів на основі НПС марки Estromal

11LM-02 з різним типом наповнювача:

1 – без наповнювача; 2 – Ni; 3 – Ni-ПВС; 4 – Ni-ПВП.

Вміст ПВХ, мас.ч.: 1 - 0; 2 - 4 – 5 мас.ч.

Вміст наповнювача – 1 мас.ч. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

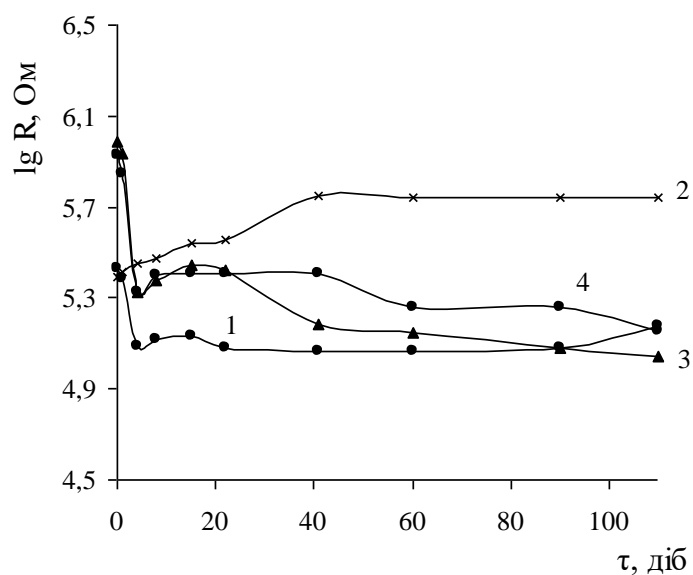


Рис.4.14. Зміна опору в часі покриттів на основі НПС марки Estromal A023 з різним типом наповнювача: 1 – без наповнювача; 2 – Ni; 3 – Ni-ПВС; 4 – Ni-ПВП. Вміст наповнювача – 2 мас.ч. Вміст ПВХ, мас.ч.: 1 - 0; 2 - 4 – 5 мас.ч. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч. Вміст КН – 0,3 мас.ч.

Виявлено, що природа наповнювача має суттєвий вплив на корозійно-електрохімічні характеристики поліестерних покриттів. Найкращі захисні властивості, як і у випадку ненасиченої поліестерної смоли марки Estromal 11LM-02, так і у випадку ненасиченої поліестерної смоли марки Estromal A023 мають модифіковані полівінілхлоридом покриття до складу яких входять Ni - вмісні наповнювачі.

Однак, слід відзначити, що поліестер-полівінілхлоридні покриття на основі немодифікованого Ni - вмісного наповнювача мають вищі значення опору порівняно з модифікованими полівінілпіролідом і полівініловим спиртом Ni – вмісними полімер-силікатними наповнювачами. Їхні захисні властивості після 40...110 діб витримки в корозійному середовищі є достаньо високими. Покриття, що містять модифіковані полівінілпіролідом і полівініловим спиртом Ni – вмісні полімер-силікатні наповнювачі хоч і характеризуються високими значеннями опору, однак їхні захисні

властивості після 60 діб витримки в корозійному середовищі дещо погіршуються.

Кінетичні залежності ємності модифікованих поліестерних покриттів (рис. 4.15. та рис. 4.16.) протягом всієї їх експозиції в слабокислому дощовому розчині корелюють із даними вимірювань опору.

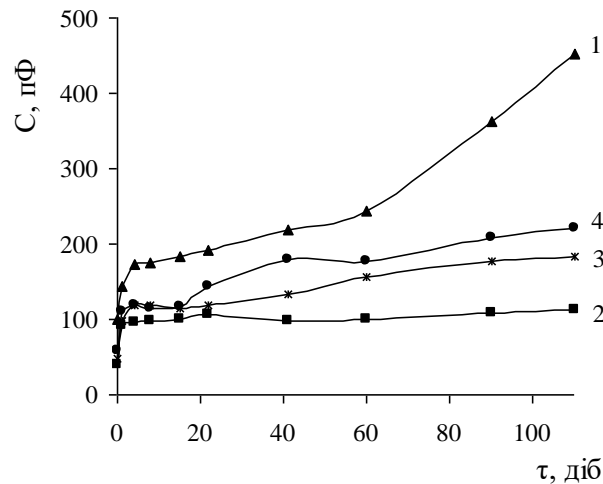


Рис.4.15. Зміна ємності в часі покриттів на основі НПС марки Estromal 11LM-02 з різним типом наповнювача: 1 – без наповнювача; 2 – Ni; 3 – Ni -ПВС; 4 – Ni - ПВП. Вміст ПВХ, мас.ч.: 1 - 0; 2 - 4 – 5 мас.ч. Вміст наповнювача – 2 мас.ч. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

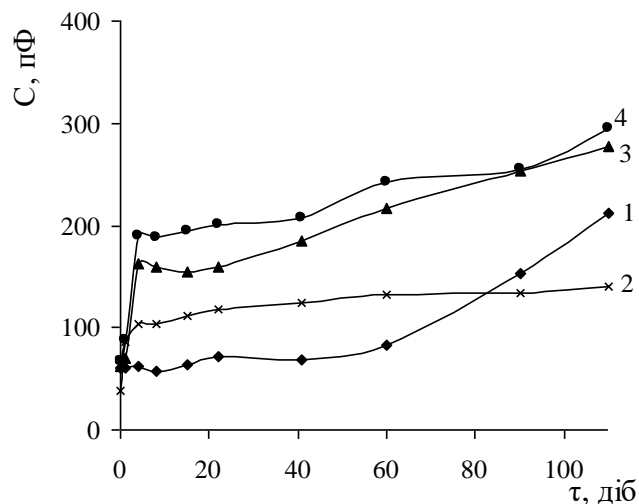


Рис.4.16. Зміна ємності в часі покриттів на основі НПС марки Estromal A023 з різним типом наповнювача: 1 – без наповнювача; 2 – Ni; 3 – Ni-ПВС; 4 – Ni-ПВП. Вміст ПВХ, мас.ч.: 1 - 0; 2 - 4 – 5 мас.ч. Вміст наповнювача – 2 мас.ч. Вміст КН – 0,3 мас.ч. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.



Встановлено, що для модифікованих поліестерних покриттів характерне інтенсивне зростання ємності вже після 40 діб їх експозиції в корозійному середовищі. Найтриваліший захист металу забезпечують поліестерн-полівінілхлоридні покриття з Ni - вмісними наповнювачами.

На підставі віскозиметричних та термометричних досліджень виявлено, що природа метал – силікатного наповнювача в значній мірі впливає на процес структурування модифікованих поліестерних смол. Введення в реакційне середовище нікель -, купрум - вмісних силікатних наповнювачів пришвидшує процес тверднення поліестер-полівінілхлоридної композиції, а введення цинк -, кобальт - вмісних силікатних наповнювачів призводить до протилежного ефекту. Виявлено, що полімерний модифікатор наповнювача пришвидшує процес структурування поліестерної матриці. Полівінілпіролідон, як модифікатор силікатних наповнювачів, в більшій мірі пришвидшує процес структурування поліестерних композицій, ніж полівініловий спирт.

На підставі результатів ІЧ спектроскопічних досліджень встановлено, що введення в модифіковану поліестерну матрицю металовмісних силікатних наповнювачів призводить до зміни інтенсивності смуг поглинання, їх перерозподілу та виникнення міжмолекулярних взаємодій між поліестерною матрицею та наповнювачем.

Виявлено, що введення металовмісного полімер-силікатного наповнювача в поліестерну матрицю призводить до підвищення фізико-механічних, адгезійних та антикорозійних властивостей модифікованих поліестерних композитів і покриттів на їхній основі. Введення Со-, Ва-, та Си-вмісних силікатних наповнювачів спричиняє збільшення значення поверхневої твердості. Відзначено, що модифіковані поліестерні матеріали з металовмісними силікатними наповнювачами відзначаються підвищеними

значеннями міцності адгезійних з'єднань. Встановлено, що природа наповнювача має суттєвий вплив на антикорозійні характеристики поліестерних покриттів. Найвищими захисними властивостями відзначаються модифіковані поліестерні покриття на основі Ni - вмісного силікатного наповнювача.

Розроблені покриття на основі модифікованих композиційних матеріалів з металовмісними полімер-силікатними наповнювачами, завдяки підвищеним фізико-механічним та антикорозійним властивостям, можуть бути використані як покриття для металевих поверхонь.

Промисловими випробуваннями на Дільниці виробництва металевих каркасів ТзОВ «ВЕЕМ Металавтопром» підтверджено ефективність використання шпаклівки на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних і дрібнодисперсних металовмісних силікатних наповнювачів.

## РОЗДІЛ 5

### ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОНАПОВНЕНИХ ПОЛІЕСТЕР-ПОЛІВІНІДХЛОРИДНИХ КОМПОЗИТІВ

Полімерні композиційні матеріали займають провідне місце серед сучасних конструкційних матеріалів [1-3, 235]. Особливу увагу привертають композити на основі ненасичених поліестерних смол, оскільки ці матеріали мають низку цінних експлуатаційних та технологічних властивостей, зокрема підвищену стійкість до дії агресивних середовищ, стійкість до дії температури, високу вологостійкість, а також підвищені фізико-механічні властивості [177].

Ненасичені поліестерні смоли технологічно сумісні з різними за природою полімерами і наповнювачами, що дає можливість надавати їм комплексу цінних властивостей [236]. У зв'язку з цим композити на їхній основі можуть мати широке використання, зокрема і в будівельній галузі, а саме для виготовлення герметиків, штучного каменю, наливної підлоги, виробів з полімербетонів тощо [237].

Серед методів модифікування поліестерних смол, застосування яких призводить до надання матеріалам необхідного комплексу технологічних і експлуатаційних властивостей, технологічно і економічно обґрунтованими є фізичні методи, які базуються на суміщенні поліестерних олігомерів з олігомерами іншої природи, а також з високомолекулярними сполуками [13-17, 40]. Введення неорганічних дрібнодисперсних наповнювачів, зокрема  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в поліестерну композицію, поряд з впливом на технологічні і експлуатаційні властивості модифікованих матеріалів, дозволить регулювати процес структурування зв'язного завдяки формуванню міжфазних шарів з іншими характеристиками і утворення фізичних і хімічних зв'язків між поверхнею наповнювача і молекулами полімерної матриці [238]. При цьому,

направлено регулювати властивості модифікованих композитів можна природою і вмістом наповнювача і полімерного модифікатора завдяки впливу на їх морфологію внаслідок міжфазних і міжмолекулярних взаємодій за участі компонентів системи.

### 5.1. Технологічні властивості високонаповнених композитів на основі ненасичених поліестерних смол

Введення в склад поліестерної композиції полівінілхлориду і неорганічних дрібнодисперсних наповнювачів дозволяє впливати на процес структурування поліестерного зв'язного завдяки формуванню граничного шару на межі наповнювач-полімерна матриця [239]. Вплив полімерного модифікатора та природи дрібнодисперсного неорганічного наповнювача на характеристики процесу тверднення композитів на основі ненасиченої поліестерної смоли марки Estromal A023 наведені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1

Вплив компонентного складу та природи дрібнодисперсного неорганічного наповнювача на характеристики процесу тверднення поліестерних матеріалів

№ з/п	Склад композиції, мас.ч.				Час гелеутворення, хв	Час висихання, хв
	НПС	ПВХ	CaCO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
1	100	-	-	-	15	140
2	100	20	-	-	12	123
3	100	-	235	-	11	128
4	100	20	235	-	9	106
5*	100	20	235	-	13	125
6	100	-	-	150	14	134
7	100	20	-	150	11	129
8*	100	20	-	150	16	137

\* - в присутності 3 мас.ч. ДБФ

Слід відзначити, що конструкційні матеріали на основі поліестерних смол в більшості є високонаповненими композитами. Максимально можливий ступінь наповнення поліестерних олігомерів кальцієм карбонату з густиною  $2710 \text{ кг/м}^3$  в умовах проведення досліджень становить 235 мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру, а алюмінієм оксиду з густиною  $3700 \text{ кг/м}^3$  – 150 мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру.

Встановлено (табл. 5.1), що полівінілхлорид та неорганічні дрібнодисперсні наповнювачі, незалежно від їх природи, впливають на технологічні параметри процесу структурування ненасичених поліестерних олігомерів, зокрема спостерігається пришвидшення часу гелеутворення системи.

Слід відзначити, що введення в поліестерну композицію полімерного модифікатора та неорганічних дрібнодисперсних наповнювачів  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  призводить до пришвидшення процесу тверднення поліестерних композицій марки Estromal A023. Такі особливості процесу структурування пов'язані з впливом модифікатора і наповнювача на структуру і властивості приграничного шару полімеру, а також з фізико-хімічними взаємодіями частинок наповнювача між собою.

Серед технологічних властивостей високонаповнених композитів слід звернути увагу на технологічну усадку, оскільки вона є важливим показником, що визначає точність виробів з ПКМ і використовується для проектування формотвірних елементів оснащення під час формування виробів з полімерних матеріалів.

Значення технологічної усадки модифікованих матеріалів на основі ненасиченої поліестерної смоли Estromal A023, полівінілхлориду та наповнювача  $\text{CaCO}_3$  або  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наведені на рис. 5.1.

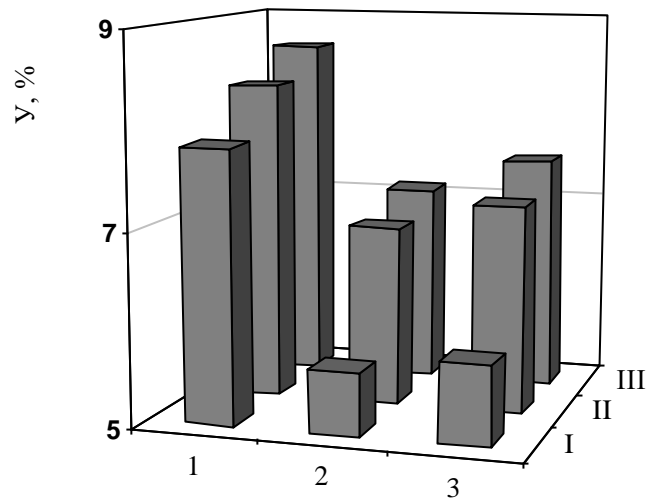


Рис. 5.1. Вплив ПВХ, ДБФ та природи неорганічного наповнювача на технологічну усадку поліестерних матеріалів.

Вміст ПВХ, мас. ч.: I, II – 20, III – 0. Вміст ДБФ, мас. ч.: I, III – 0, II – 3.  
 Вміст  $\text{CaCO}_3$ , мас.ч.: 1, 3 – 0; 2 – 235. Вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , мас. ч.: 1, 2 – 0; 3 – 150.  
 Вміст КН - 0,3 мас.ч. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

Виявлено, що значення технологічної усадки поліестерного матеріалу, в значній мірі, залежить від природи дрібнодисперсного неорганічного наповнювача, вмісту модифікатора та діестерфталатного пластифікатора дибутилфталату, а також від співвідношення реагентів в композиції. Слід відзначити, що наявність пластифікатора ДБФ в наповненій поліестерній композиції призводить до деякого пониження значення технологічної усадки. Виявлено, що введення неорганічного дрібнодисперсного наповнювача і полімерного модифікатора полівінілхлориду в поліестерну матрицю призводить до зниження технологічної усадки матеріалу.

## 5.2. Розроблення принципової технологічної схеми виробництва поліестер-полівінілхлоридних матеріалів

На підставі результатів проведених досліджень в розділі 4 та розділі 5.1 було розроблено принципову технологічну схему виробництва поліестер-полівінілхлоридних матеріалів, наповнених дрібнодисперсними неорганічними наповнювачами, обґрунтовано необхідні технологічні операції та їх послідовність. Це, у свою чергу, забезпечить одержання цільового продукту необхідної якості за мінімальних капітальних вкладень і експлуатаційних затрат, а також гарантуватиме безперебійну роботу обладнання, безпеку та надійність його експлуатації.

Блок-схема, на якій зображено технологічні операції, пов'язані з фізичними перетвореннями вихідних реагентів під час одержання поліестер-полівінілхлоридних матеріалів, наповнених дрібнодисперсними неорганічними наповнювачами, зображена на рис. 5.2.

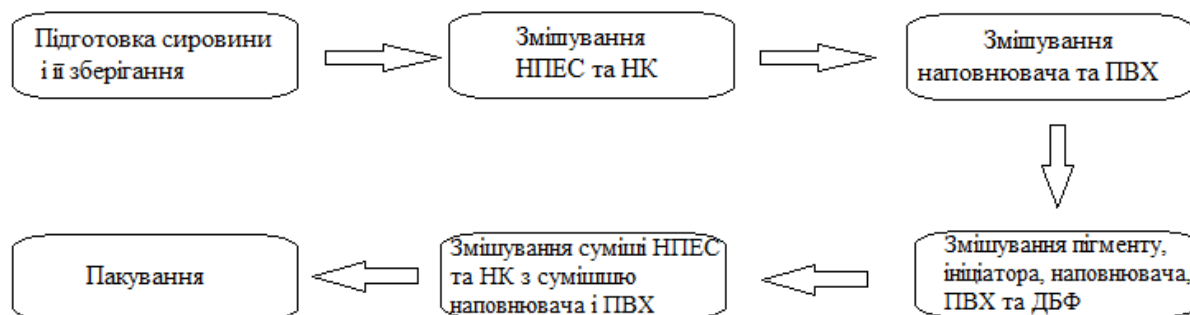


Рис. 5.2. Блок-схема одержання поліестер-полівінілхлоридних матеріалів

Відповідно до розробленої блок-схеми технологічний процес включає такі фізичні процеси: теплообмінні (сушіння), механічні (перемішування, пакування), для проведення яких необхідне використання різних технологічних апаратів.

Підготовка сировини, перша стадія технологічного процесу, включає сушіння неорганічних дрібнодисперсних наповнювачів, полімерного модифікатора та пігменту. Для цього використовують сушарки марки 2В-151,

за температури 50-60 °С. Оскільки неорганічні дрібнодисперсні наповнювачі, полімерний модифікатор та пігмент є гідрофільними матеріалами їх тривале зберігання після сушіння можливе лише в герметичних ємностях.

Зберігати ненасичену поліестерну смолу, пластифікатор, прискорювач та ініціатор необхідно в щільно закритих ємностях, що запобігають попаданню прямих сонячних променів та інших видів тепла.

Використання мінеральних наповнювачів, які є нерозчинними в полімерній фазі композиту, а також висока кінцева в'язкість мінерально наповнених композицій накладає певні обмеження на тип обладнання, що може бути використане для змішування полімерної фази і мінеральних наповнювачів.

Для змішування ненасиченої поліестерної смоли та нафтенату кобальту слід використовувати лопастний змішувач.

Змішування неорганічних дрібнодисперсних наповнювачів та полімерного модифікатора ПВХ доцільно проводити в змішувачі барабанного типу.

Змішування пігменту, ініціатору, неорганічних дрібнодисперсних наповнювачів, полімерного модифікатора та пластифікатора слід здійснювати в змішувачі з рамною мішалкою МР-950-56-3-380В-ст3.

Змішування суміші НПЕС і НК з сумішшю неорганічних наповнювачів і полімерного модифікатора здійснюється з використанням змішувача, що обладнаний рамною мішалкою МР-800-70-2,2-380В-12Х18Н10Т.

Для формування поліестер-полівінілхлоридних матеріалів використовується пакувальна машина, в якій здійснюється процес пакування двох компонентів в один циліндричний двокамерний рукав з поліетиленової плівки за принципом «рукав в рукаві».

На підставі детального та постадійного аналізу блок-схеми одержання поліестер-полівінілхлоридних матеріалів, наповнених дрібнодисперсними неорганічними наповнювачами можна запропонувати принципову технологічну схему процесу (рис. 5.3.).



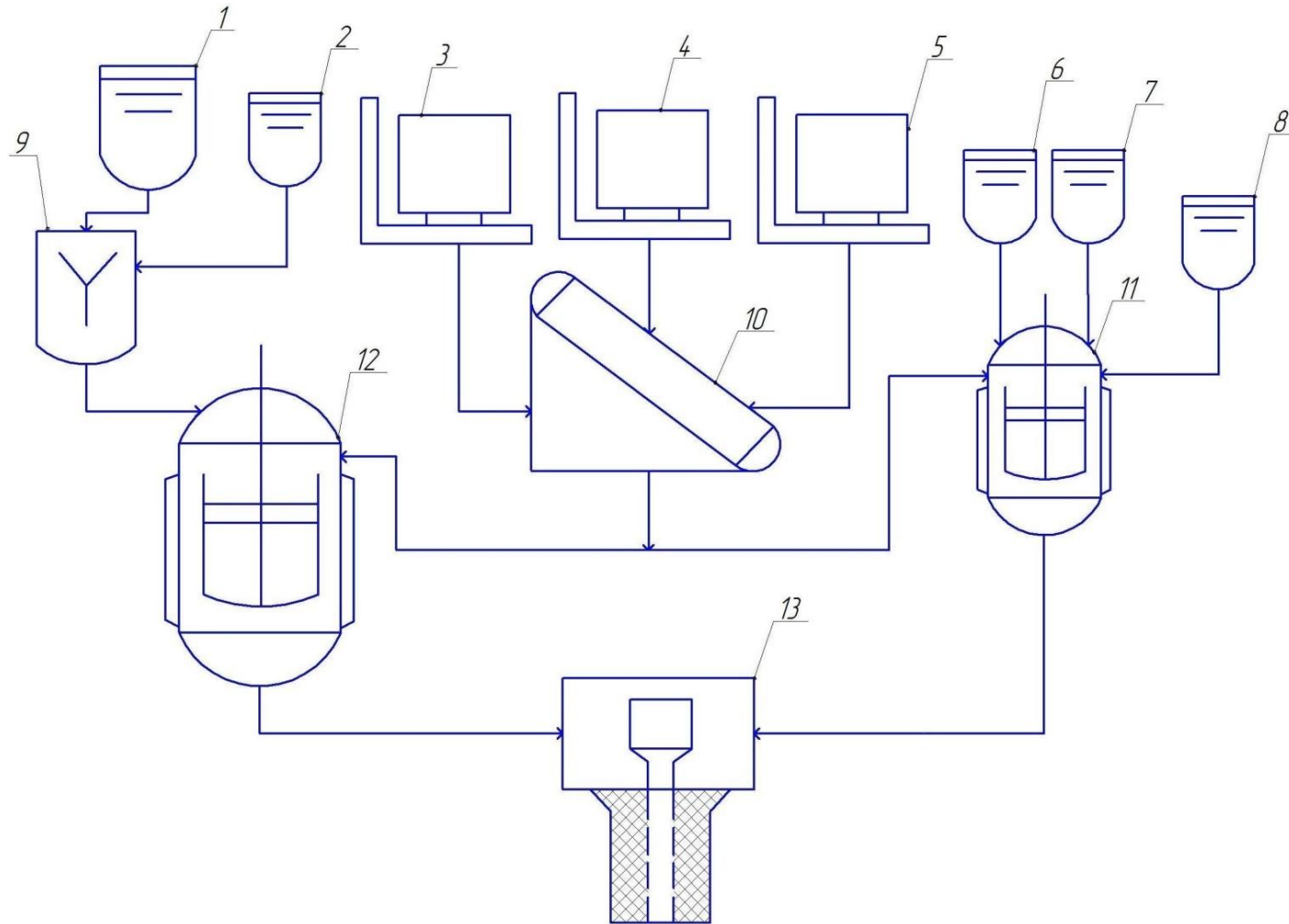


Рис. 5.3. Принципова технологічна схема одержання поліестер – полівінілхлоридного композиту:

1 – ємність ненасиченої поліестерної смоли; 2 – ємність прискорювача; 3, 4 – ємність неорганічного дрібнодисперсного наповнювача; 5 – ємність модифікатора; 6 – ємність пігменту; 7 – ємність ініціатора; 8 – ємність пластифікатора; 9 - 12 – змішувач; 13 - пакувальна машина.

Згідно принципової технологічної схеми у змішувач 11 із ємності 6 та ємності 7 подається пігментний наповнювач та дозована кількість ініціатора процесу тверднення ненасиченої поліестерної смоли - пероксид метилетилкетону відповідно. Туди ж завантажують суміш дрібнодисперсних неорганічних наповнювачів і полімерного модифікатора зі змішувача 10, а також із ємності 8 подається пластифікатор дибутилфталат. Процес змішування всіх компонентів здійснюється за температури 20 – 25 °С впродовж 20 – 25 хв.

Після завершення процесу перемішування із змішувачів 9 та 10 компоненти подаються у змішувач 12, де відбувається перемішування суміші впродовж 20 – 30 хв за температури 20 – 25 °С, а також деяке набрякання полімерного модифікатора в ненасиченій поліестерній смолі. Отримані таким чином суміші компонентів із змішувачів 11 і 12 під тиском вивантажуються в машину 13 для наступного фасування. В пакувальній машині 13 здійснюється процес пакування двох компонентів в один циліндричний двохкамерний рукав з поліетиленової плівки за принципом «рукав в рукаві».

Перший компонент: суміш ненасиченої поліестерної смоли с полімерним модифікатором та неорганічними наповнювачами у співвідношення 1:1, дозується в рукав діаметром приблизно 50 мм та товщиною плівки 250 мкм. Другий компонент: суміш пасти ініціатора, пластифікатора з пігментами, наповнювачами і модифікатором у співвідношенні 1:4, дозується в менший рукав діаметром приблизно 4 мм та товщиною поліетиленової плівки 100 мкм. Довжина отриманої капсули запаяної з обох сторін повинна бути в межах від 200 до 1000 мм. Отримана таким чином капсула повинна мати максимальну герметичність для уникнення передчасного змішування між собою компонентів ампули.

Для проведення процесу за розробленою принциповою технологічною схемою встановлені норми технологічного режиму, які наведені в табл. 5.4.

## Норми технологічного режиму

№ з/п	Найменування операції	Тривалість, год	Температура, °С	Тиск, МПа
1	Приготування сировини: а) сушіння дрібнодисперсних неорганічних наповнювачів; б) сушіння полімерного модифікатора; в) сушіння пігменту.	2-3	50-60	0,1
2	Змішування ненасиченої поліестерної смоли та нафтенату кобальту	0,2-0,25	18-23	0,1
3	Змішування неорганічних наповнювачів та полімерного модифікатора	0,3-0,5	20-25	0,1
4	Змішування пігменту, ініціатору, неорганічних наповнювачів, полімерного модифікатора та пластифікатора	0,3-0,35	20-25	0,1
5	Змішування суміші НПЕС і НК з сумішшю неорганічних наповнювачів і полімерного модифікатора	0,3-0,5	18-23	0,1
6	Пакування	0,25	20-25	0,1

У даній роботі розроблено тимчасовий технологічний регламент одержання поліестер-полівінілхлоридних матеріалів, який наведено в додатку 1.

Пріоритетність розроблених матеріалів підтверджено патентом України на корисну модель [240].

### 5.3. Фізико-механічні властивості високонаповнених композитів

Фізико-механічні властивості композитів є одними з найважливіших експлуатаційних властивостей та в значній мірі визначають області застосування, а також умови експлуатації виробів на їхній основі.

Вплив полімерного модифікатора та природи дрібнодисперсного неорганічного наповнювача на фізико – механічні властивості поліестерних матеріалів наведено в табл. 5.2.

Таблиця 5.2

Вплив вмісту модифікатора та природи дрібнодисперсного неорганічного наповнювача на фізико – механічні властивості поліестерних матеріалів

№ з/п	Склад композиції		Поверхнева твердість, МПа	Твердість**, МПа	Число твердості за Брінелем НВ
	Наповнювач	Вміст ПВХ, мас.ч.			
1	-	-	582,3	196,9	30
2		20	522,2	188,4	26
3	CaCO <sub>3</sub>	-	643,0	296,9	48
4		20	599,3	289,7	34
5*		20	589,5	291,5	36
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	638,9	270,3	44
7		20	579,4	252,1	33
8*		20	594,6	244,4	33

\* - в присутності 3 мас.ч. ДБФ;

\*\* - значення твердості визначено згідно модуль-деформаційного методу розрахунку [174].

Встановлено, що модифіковані поліестерні матеріали, які містять неорганічні дрібнодисперсні наповнювачі, мають дещо інші закономірності

зміни значень поверхневої твердості та твердості за Брінелем порівняно з ненаповненими. Введення неорганічних дрібнодисперсних наповнювачів, зокрема  $\text{CaCO}_3$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в поліестерну матрицю дозволяє регулювати міцнісні властивості матеріалу.

Виявлено, що введення неорганічних дрібнодисперсних наповнювачів, незалежно від їх природи, призводить до зростання значень поверхневої твердості, а також твердості за Брінелем. Однак, композити з полімерним модифікатором - полівінілхлоридом відзначаються дещо нижчими значеннями твердості, визначеної згідно модуль-деформаційного методу розрахунку [174], поверхневої твердості та твердості за Брінелем, що, очевидно, є наслідком зміни поверхневих характеристик композиту, а введення пластифікатора призводить до їх підвищення внаслідок підвищення змочуваності поверхні наповнювача, а також його взаємодії з ПВХ. При цьому, значення твердості, визначеної різними методами, корелюють між собою [241]. Такі особливості властивостей поліестерних матеріалів можна пояснити різним характером взаємодій між поліестерною смолою та наповнювачем. Це, у свою чергу, призводить до суттєвих змін в надмолекулярній структурі поліестерної матриці і до зміни властивостей поліестерного композиту.

Важливою характеристикою полімерних композиційних матеріалів в умовах експлуатації при знакозмінних навантаженнях є показники їх ударної в'язкості.

У зв'язку з цим, були проведені дослідження з встановлення впливу компонентного складу та природи дрібнодисперсного неорганічного наповнювача на ударну в'язкість поліестерних матеріалів, результати яких наведено у таблиці 5.3.

Вплив компонентного складу та природи дрібнодисперсного неорганічного наповнювача на ударну в'язкість поліестерних матеріалів

№ з/п	Склад композиції, мас.ч.					а, кДж/м <sup>2</sup>
	НПС	ПВХ	СаСО <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ДБФ	
1	100	-	-	-	-	12,2
2	100	20	-	-	-	19,7
3	100	-	235	-	-	27,1
4	100	20	235	-	-	34,4
5	100	50	235	-	-	8,3
6	100	20	235	-	3	42,2
7	100	-	-	150	-	35,9
8	100	20	-	150	-	46,4
9	100	50	-	150	-	11,3
10	100	20	-	150	3	58,5

Виявлено, що показники ударної в'язкості як модифікованих, так і немодифікованих поліестерних матеріалів при введенні неорганічних дрібнодисперсних наповнювачів незалежно від їх природи зростають з 12,2 кДж/м<sup>2</sup> (для поліестерної смоли) до 27,1 і 35,9 кДж/м<sup>2</sup> (для наповненої СаСО<sub>3</sub> і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> відповідно). Причому матеріали з неорганічним дрібнодисперсним наповнювачем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характеризуються вищими значеннями ударної в'язкості, порівняно з матеріалами, що містять СаСО<sub>3</sub>. Найвищими показниками ударної в'язкості відзначаються модифіковані поліестерні матеріали з неорганічними дрібнодисперсними наповнювачами та пластифікатором ДБФ.

Слід відзначити, що збільшення вмісту ПВХ до 50 мас.ч. призводить до погіршення показників ударної в'язкості досліджуваних матеріалів. Такий ефект обумовлений, як підвищенням крихкості матеріалу, так і виникненням структурних неоднорідностей та появою додаткових напружень в композиті.

#### 5.4. Пружно-деформаційні властивості композитів на основі ненасичених поліестерних олігомерів

Для полімерних композиційних матеріалів конструкційного призначення поряд з міцнісними характеристиками велике значення мають пружні, високоеластичні та пластичні властивості. Дослідження деформаційних властивостей композитів є необхідними для розуміння поведінки матеріалу під навантаженням різного типу (статичні чи динамічні, короткочасні чи тривалі тощо), його морфологічних особливостей та встановлення конкретних галузей використання.

Пружно-деформаційні властивості композитів на основі ненасичених поліестерних смол в даній роботі було оцінено згідно модуль-деформаційного методу розрахунку [174]. Даний метод за сукупністю середніх значень характеристик і коефіцієнтів дозволяє оцінити матеріал за фізичними, реологічними і частково технологічними властивостями. Поряд з цим, дослідження пружно-деформаційних властивостей композитів дозволяють комплексно оцінити не лише фізико-механічні властивості матеріалу, але і його однорідність та зміну властивостей залежно від умов переробки та експлуатації.

Склад поліестерних композитів на основі ненасиченої поліестерної смоли Estromal A023, модифікатора ПВХ і дрібнодисперсного наповнювача  $\text{CaCO}_3$  наведено у табл.5.5.

Таблиця 5.5

Склад поліестерного матеріалу

Компоненти	Склад композицій, мас.ч.					
	1	2	3	4	5	6
1	2	3	4	5	6	7
Ненасичена поліестерна смола	100	100	100	100	100	100
Кобальту нафтенат	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

1	2	3	4	5	6	7
Пероксид метилетилкетону	1	1	1	1	1	1
Полівінілхлорид	–	20	–	20	–	20
Дибутилфталат	–	–	–	–	3	3
Кальцій карбонат	–	–	235	235	235	235

Результати досліджень пружно-деформаційних властивостей модифікованих поліестерних матеріалів на основі Estromal A023, наповнених  $\text{CaCO}_3$ , наведені в табл. 5.6.

Таблиця 5.6

Пружно-деформаційні властивості поліестерних композитів, наповнених  $\text{CaCO}_3$

№ з/п	Характеристика	Композиції					
		1	2	3	4	5	6
1	Модуль деформації $E_d$ , ГПа	2,48	2,32	4,59	4,43	4,86	4,47
2	Рівноважний модуль пружності $E_{ув}$ , ГПа	4,29	4,44	12,24	12,15	12,64	14,43
3	Умовно-миттєвий модуль пружності $E_o$ , ГПа	4,84	5,03	13,59	14,10	14,14	15,46
4	Модуль високоеластичності $E_{вс}$ , ГПа	38,10	37,66	123,44	88,08	119,16	215,82

Як бачимо, ненаповнена НПС (композиція 1) характеризується високими значеннями модуля деформації ( $E_d$ ) та модуля пружності ( $E_{ув}$ ), що, очевидно, обумовлено особливостями будови сітчастих полімерів, а саме наявністю хімічних вузлів сітки, які практично не руйнуються за статичних



навантажень. Завдяки наявності хімічних вузлів сітки практично неможливим є рух достатньо великих сегментів поліестерних макромолекул і можливі лише релаксаційні явища, які пов'язані з повільною перебудовою сітки хімічних зв'язків після зняття статичного навантаження. При цьому велика щільність сітки призводить до зниження сегментальної рухливості, про що свідчать високі значення модуля високоеластичності ( $E_{ве}$ ).

Введення дрібнодисперсного наповнювача  $CaCO_3$  в НПС збільшує значення модуля деформації композиту, що свідчить про зменшення його здатності до деформації в умовах проведених статичних навантажень. Значення рівноважного модуля пружності, який характеризується зміною міжатомних відстаней в ланцюгах макромолекул і деформацією валентних кутів, суттєво зростає під час введення  $CaCO_3$ , що, очевидно, обумовлено зменшенням рухливості сегментів структурованої поліестерної смоли внаслідок міжфазних взаємодій з поверхнею дрібнодисперсного наповнювача [242].

Поряд з цим, для поліестерних композитів спостерігається суттєве зростання модуля високоеластичності, який характеризується зміною конформацій макромолекул і перебудовою просторової сітки, що призводить до зменшення еластичності матеріалу. Більші значення умовно-миттєвого модуля пружності порівняно із значеннями рівноважного модуля пружності пояснюються тим, що тривалість дії прикладеного навантаження впливає на структурні перебудови поліестерної матриці і модифікатора з формуванням нової орієнтованої структури, ймовірність збереження якої після зняття напруження визначається міжмолекулярними взаємодіями між матрицею полімеру та компонентами реакційного середовища.

У цей же час, зростання модулів пружності і високоеластичності високонаповнених композитів також обумовлено тим, що частка зовнішнього навантаження сприймається жорсткими частинками наповнювача, а також збільшенням товщини перехідного шару – полімерна матриця-наповнювач, в

якому макромолекули характеризуються коротшими статистичними сегментами полімерного ланцюга.

Введення в композицію полімерного модифікатора - полівінілхлориду призводить до збільшення еластичності і пластичності композиційного матеріалу, про що свідчить зростання значення модуля пружності і зменшення значення модуля високоеластичності, як у випадку ненаповнених, так і наповнених матеріалів (композиції 2, 4). Такі особливості, швидше за все, спричинені формуванням напіввзаємопроникної сітки між структурованою ненасиченою поліестерною смолою і макромолекулами ПВХ. Формування такої структури також обумовлено частковим розчиненням ПВХ у стиролі під час структурування поліестерної смоли.

Введення в наповнену композицію пластифікатора – дибутилфталату призводить до збільшення міцнісних характеристик матеріалу (зростання значення модуля деформації і модуля пружності). Такі особливості обумовлені зменшенням дефектності поліестерної сітки внаслідок взаємодії молекул пластифікатора із твердою поверхнею наповнювача і зміною міжфазних характеристик системи поліестерна матриця – наповнювач.

Для наповнених композитів під час введення полівінілхлориду та дибутилфталату спостерігається найбільше значення модуля пружності. Такі особливості матеріалу, очевидно, пов'язані з більшою термодинамічною сумісністю ПВХ з пластифікатором, ніж зі стиролом і, як наслідок, збільшенням його розчинності в системі. У цей же час, зменшення еластичності композиту спричинене послабленням пластифікуючої дії ДБФ відносно поліестерної складової внаслідок його переважаючої взаємодії з полівінілхлоридними макромолекулами.

Встановлено, що природа дрібнодисперсного наповнювача має вплив на деформаційні характеристики модифікованих поліестерних композитів. У випадку використання як наповнювача немодифікованих поліестерних композицій  $Al_2O_3$  спостерігається його аналогічний до  $CaCO_3$  вплив на

значення модуля деформації (рис. 5.4.) та модуля високоеластичності (рис. 5.5.) (ці показники зростають).

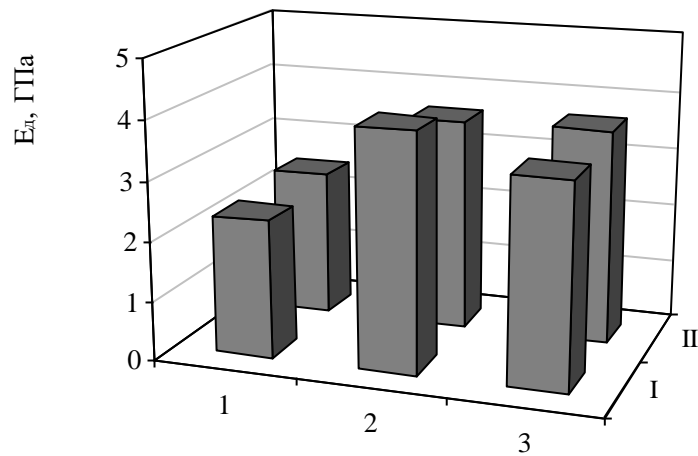


Рис. 5.4. Вплив алюмінію оксиду і ПВХ на модуль деформації ( $E_d$ )

поліестерних композитів. Вміст ПВХ, мас. ч.: I – 20, II – 0.

НПС:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ДБФ, мас. ч.: 1 – 100:0:0; 2 – 100:150:0; 3 – 100:150:3.

Вміст КН – 0,3 мас.ч. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

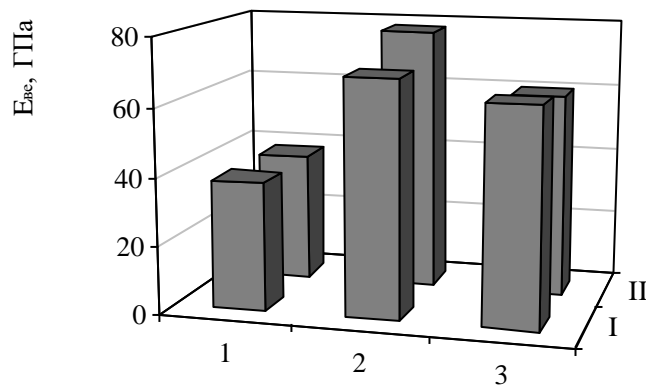


Рис. 5.5. Вплив алюмінію оксиду і ПВХ на модуль високоеластичності ( $E_{ve}$ )

поліестерних композитів. Вміст ПВХ, мас. ч.: I – 20, II – 0.

НПС:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ДБФ, мас. ч.: 1 – 100:0:0; 2 – 100:150:0; 3 – 100:150:3.

Вміст КН – 0,3 мас.ч. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

Однак, в матеріалах, які крім наповнювача містять 20 мас. ч. ПВХ, спостерігається збільшення значень модуля деформації. Це свідчить про те, що модифікований композит стає менш деформативним та жорстким порівняно з немодифікованим. Це, очевидно, є наслідком зменшення рухливості атомних груп і сегментів внаслідок зміни характеру міжмолекулярних і міжфазних взаємодій між полівінілхлоридним модифікатором і поліестерною матрицею [243].

Відзначається [244], що механізм підсилюючої дії термопластичного модифікатора на поліестерні матеріали полягає в запобіганні росту однієї великої тріщини, як під час крихкого руйнування, при цьому в матриці виникають мікротріщини і руйнування відбувається за механізмом вимушеної високоеластичної деформації.

У цей же час, введення пластифікатора зменшує значення як модуля деформації, так і модуля високоеластичності. Очевидно, внаслідок взаємодії пластифікатора з сегментами макромолекул полімерної матриці збільшується їх рухливість, що призводить до зменшення взаємодій між ними, і відповідно, деякого погіршення міцнісних властивостей. Під час введення пластифікатора до композиції, яка містить наповнювач і полімерний модифікатор, спостерігається зменшення модуля пружності та деформації, що, очевидно, пов'язано з переважаючою взаємодією пластифікатора з ПВХ і зростанням гетерофазності системи.

Зростання значення модуля пружності (рис. 5.6.), який пов'язаний з конформаційними змінами макромолекул для модифікованих поліестерних матеріалів також є наслідком змін в морфології матеріалів під впливом взаємодій між компонентами системи.

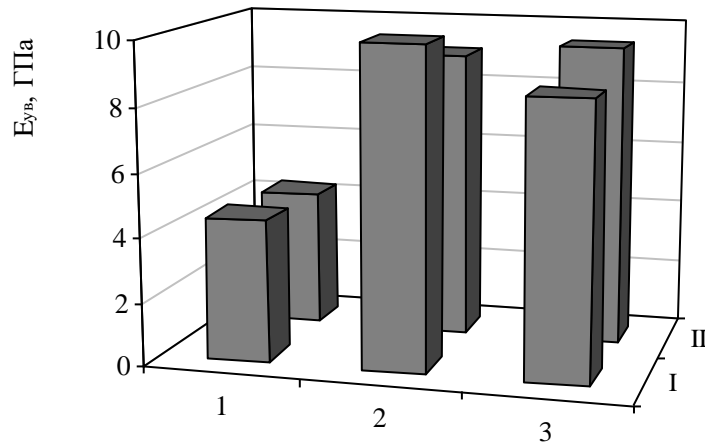
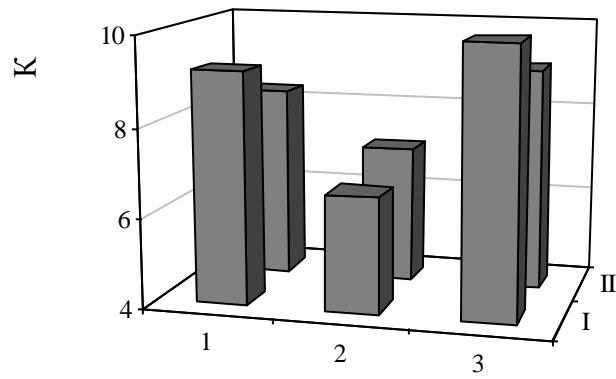


Рис. 5.6. Вплив  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і ПВХ на рівноважний модуль пружності ( $E_{yв}$ ) поліестерних композитів. Вміст ПВХ, мас. ч.: I – 20, II – 0.  
 НПС: $\text{Al}_2\text{O}_3$ :ДБФ, мас. ч.: 1 – 100:0:0; 2 – 100:150:0; 3 – 100:150:3.  
 Вміст КН – 0,3 мас.ч. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

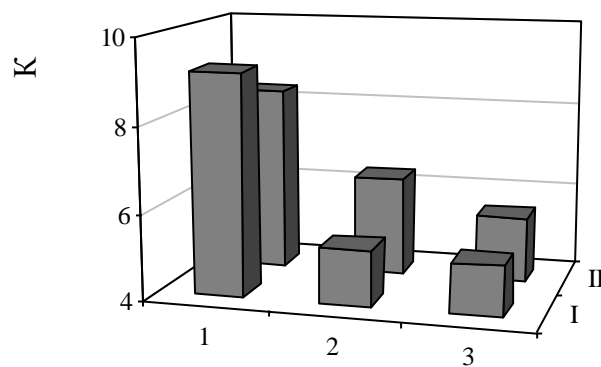
Такі особливості свідчать про підсилюючу дію дрібнодисперсних неорганічних наповнювачів, що призводить до обмеження рухливості макромолекул поліестеру і утворення в силовому полі навколо частинок тонких адсорбційних шарів з упорядкованих надмолекулярних структур. Такий вплив наповнювача супроводжується зменшенням кількості можливих конформацій макромолекул в цих шарах, зростанням середніх часів релаксації, розширенням релаксаційних спектрів та щільності пакування макромолекул.

Коефіцієнт структури сітчастих матеріалів є характеристикою тривимірної просторової сітки як хімічного, так і фізичного походження, а також в деякій мірі характеризує міжфазні і міжмолекулярні взаємодії між компонентами.

Вплив природи наповнювача та полімерного модифікатора на коефіцієнт структури К поліестерних матеріалів наведено на рис. 5.7.



а)



б)

Рис. 5.7. Вплив природи наповнювача та полімерного модифікатора ПВХ на коефіцієнт структури  $K$  поліестерних композитів:

а) НПС:CaCO<sub>3</sub>:ДБФ, мас. ч.: 1 - 100:0:0; 2 – 100:235:0; 3 – 100:235:3;

б) НПС:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ДБФ, мас. ч.: 1 - 100:0:0; 2 – 100:150:0; 3 – 100:150:3.

Вміст ПВХ, мас. ч.: I – 20, II – 0. Вміст КН – 0,3 мас.ч. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

Як бачимо, введення полівінілхлориду в ненаповнену композицію призводить до зростання коефіцієнта структури композиту, що, очевидно, є наслідком формування напіввзаємнопроникних сіток структурованої поліестерної смоли і макромолекул ПВХ. Виявлено, що введення неорганічного наповнювача, незалежно від його природи, зменшує коефіцієнт структури композиту, що пов'язано з активним впливом поверхні наповнювача на процес структурування олігомерів в досліджуваних

системах. При цьому можливе формування тривимірної сітки з меншою цільністю вузлів.

### 5.5. Вплив природи та вмісту неорганічного дрібнодисперсного наповнювача на термостійкість поліестерних композитів

Оцінку термічної стійкості модифікованих поліестерних матеріалів було оцінено на підставі комплексного термічного аналізу, який охоплював термогравіметрію (ТГ), диференційну термогравіметрію (ДТГ) та диференційний термічний аналіз (ДТА). На рис. 5.8. наведені залежності втрати маси поліестерних матеріалів від температури, а на рис. 5.9. – криві диференційно-термічного аналізу.

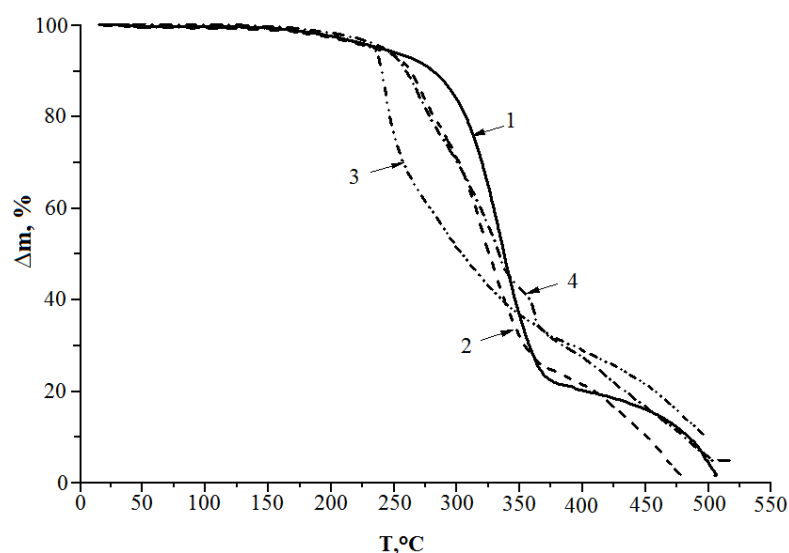


Рис. 5.8. Результати комплексного термогравіметричного аналізу.

Склад композицій, мас.ч.: 1 – НПС:ПВХ = 100:0; 2 – НПС:ПВХ = 100:10;  
3 – НПС:ПВХ: $\text{Al}_2\text{O}_3$  = 100:20:150; 4 – НПС:ПВХ: $\text{CaCO}_3$  = 100:20:235.

Вміст КН – 0,3 мас.ч. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

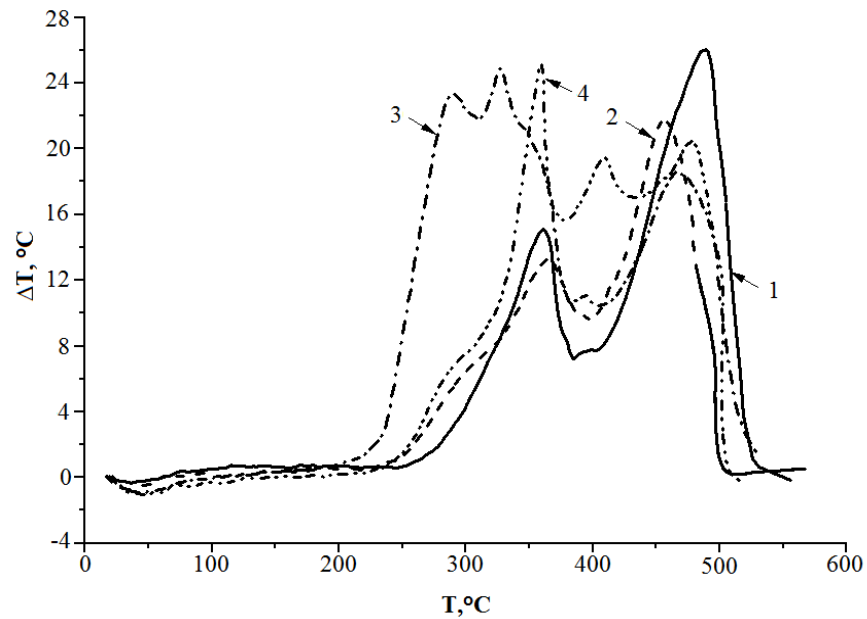


Рис. 5.9. Результати комплексного диференційно-термічного аналізу.  
Склад композицій, мас.ч.: 1 – НПС:ПВХ = 100:0; 2 – НПС:ПВХ = 100:10; 3 –  
НПС:ПВХ:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100:20:150; 4 – НПС:ПВХ:CaCO<sub>3</sub> = 100:20:235.  
Вміст КН – 0,3 мас.ч. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

Виявлено, що для поліестерних матеріалів характерне багатостадійне проходження процесу термолізу. Температурні інтервали стадій процесу термолізу та втрати маси досліджуваних зразків наведені в таблиці 5.7.

Таблиця 5.7

Результати термогравіметричного та диференційно-термічного аналізів

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °C	Втрата маси, %	Ефект
1	2	3	4	5
1	I	до 77	-	ендотермічний
	II	77 – 251	4,3	екзотермічний
	III	251 – 384	65,5	екзотермічний max = 360 °C
	IV	384 – 538	24,4	екзотермічний max = 488 °C



1	2	3	4	5
2	I	До 85	-	ендотермічний
	II	85 – 220	1,5	екзотермічний
	III	220– 295	24,9	екзотермічний
	IV	295 – 375	47,2	екзотермічний max = 366 °C
	V	375- 568	20,4	екзотермічний max = 422 °C
3	I	До 90	-	ендотермічний
	II	90 – 214	1,3	екзотермічний
	III	214 – 306	21,4	екзотермічний max = 292 °C
	IV	306 – 387	8,2	екзотермічний max = 327 °C
	V	387 – 535	10,5	екзотермічний max = 468 °C
4	I	До 91	-	ендотермічний
	II	91 – 221	1,1	екзотермічний
	III	221 – 292	7,8	екзотермічний
	IV	292 – 376	14,3	екзотермічний max = 359 °C
	V	376 – 517	8,9	екзотермічний max = 409 та 477 °C

\* - склад наведено на рис. 5.8

Слід відзначити, що для поліестерних матеріалів у температурному інтервалі до 77-91 °С на першій стадії термолізу характерна поява незначного ендотермічного ефекту на кривій ДТА, що, очевидно, відповідає розмякшенню зразків та збільшенню рухливості елементів тривимірної сітчастої структури, зокрема, як поліестерних ланцюгів, так і полістирольних „зшивок”, які хімічно з'єднують поліестерні ланцюги. Однак, теплові ефекти розмякшення зразків поліестерних композитів, які містять наповнювач (зразки 3,4), є глибшими, що свідчить про більшу щільність флуктуаційної сітки [245].

Друга стадія термолізу (77-251 °С) супроводжується незначною втратою маси зразків та відхиленням каналу ДТА в область екзотермічних ефектів, де відбувається виділення летких, швидше за все, молекул стиролу, який у даній системі є твердником, та додаткове структурування поліестерної смоли.

Слід відзначити, що втрата маси в даному температурному інтервалі для зразків 2-4 порівняно із зразком 1 є меншою, що, очевидно, є наслідком впливу макромолекул ПВХ на пришвидшення і глибину процесу структурування поліестерних олігомерів за участі молекул стиролу. На відміну від зразка 1 в зразках 2-4 поруч із термоокисними деструктивними процесами на третій стадії термолізу (в області температур 251-384 °С) в поліестерній смоли відбуваються автокаталітичні деструктивні процеси в ПВХ, що супроводжуються виділенням HCl. На проходження цих процесів в значній мірі впливає присутність наповнювача та його природа.

Найменшою термічною стійкістю характеризується зразок, що містить у своєму складі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Він найбільш інтенсивно втрачає масу та характеризується появою екстремуму на кривих ДТА (292 °С), що, очевидно, є наслідком промотуючого впливу наповнювача на процеси дегідрохлорування ПВХ.

Зразок 4 порівняно із зразком 3 відзначається вищою термостійкістю, що пояснюється інгібуючим впливом CaCO<sub>3</sub> [246] на процес термічного

розкладу полівінілхлориду завдяки його здатності адсорбувати на своїй поверхні продукти розкладу ПВХ, зокрема HCl.

На зміну теплофізичних властивостей наповнених поліестерних композитів суттєвий вплив мають природа і вміст неорганічного дрібнодисперсного наповнювача, зокрема кальцію карбонату і алюмінію оксиду.

Теплофізичні властивості поліестерних композитів залежно від вмісту неорганічного наповнювача та полімерного модифікатора полівінілхлориду наведені в табл. 5.8.

Таблиця 5.8

Вплив вмісту модифікатора та природи дрібнодисперсного неорганічного наповнювача на теплофізичні властивості поліестерних матеріалів

№ з/п	Склад композиції		Теплостійкість за Віка, К
	Наповнювач	Вміст ПВХ, мас.ч.	
1	-	-	> 471
2		20	399
3	CaCO <sub>3</sub>	-	> 492
4		20	439
5*		20	432
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	453
7		20	416
8*		20	403

\* - в присутності 3 мас.ч. ДБФ

Слід відзначити, що композиції наповнені CaCO<sub>3</sub>, на відміну від композицій наповнених Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, відзначаються підвищеними значеннями теплостійкості за Віка. Однак, введення в склад модифікуючих додатків, зокрема полімерного модифікатора полівінілхлориду та діестерфталатного пластифікатора дибутилфталату, призводить до деякого зменшення теплостійкості за Віка.

## 5.6. Вплив неорганічного дрібнодисперсного наповнювача на стійкість поліестерних композитів до дії агресивних середовищ

Ефективність використання полімерних композиційних матеріалів на основі ненасичених поліестерів для полімербетонів, наливної підлоги, штучного каменю, адгезивів, герметиків і захисних покриттів значною мірою визначається їх стійкістю до дії агресивних середовищ та високих температур [244].

Відомо [247], що поліестерні матеріали відзначаються достатньо високою стійкістю до дії підвищених температур і хімічно агресивних середовищ. Однак, в жорстких умовах експлуатування під дією динамічних навантажень в присутності хімічних реагентів такі матеріали втрачають до 70 % фізико-механічних характеристик, що утруднює їх застосування для одержання матеріалів різноманітного призначення.

Модифікування поліестерних композитів додатками різноманітної природи, зокрема органічними і мінеральними, сприяє підвищенню фізико-механічних та техніко-експлуатаційних параметрів, насамперед хімічної стійкості і антикорозійних властивостей, що дозволяє використовувати дані матеріали в складних умовах експлуатації, де механічні та термічні навантаження суміщаються з дією агресивних середовищ [181].

Введення неорганічних дрібнодисперсних наповнювачів, зокрема  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в поліестерну композицію дозволяє направлено регулювати технологічні і експлуатаційні властивості модифікованих композитів завдяки впливу на їх морфологію внаслідок міжфазних і міжмолекулярних взаємодій за участі компонентів системи [248].

Введення полімерного модифікатора полівінілхлориду в поліестерну матрицю, яка містить діестерфталатний пластифікатор та дрібнодисперсний наповнювач, забезпечує підвищення технологічної сумісності компонентів, формування під час тверднення структури типу „напіввзаємопроникної сітки”, що впливає на характеристики матеріалу, особливо на їх фізико-

механічні властивості (розділ 3.4). У зв'язку з цим, дослідження стійкості модифікованих поліестерних композитів до дії агресивних середовищ різного типу є актуальними.

Оцінити захисні властивості матеріалів до дії агресивних середовищ можна за допомогою дослідження складових імпедансу системи метал – покриття. Одержана при цьому кінетична залежність опору від часу дає можливість оцінити зміну діелектричних властивостей полімерного шару в середовищі та встановити час, коли визначальним чинником стають не ізоляційні властивості покриття, а опір поляризації електродних процесів на поверхні розділу метал – полімерне покриття. У зв'язку з цим, були проведені електро – хімічні дослідження з встановлення впливу вмісту полімерного модифікатора та природи наповнювачів на антикорозійні властивості поліестерних матеріалів. Одержані результати наведені на рис. 5.10. та рис. 5.11.

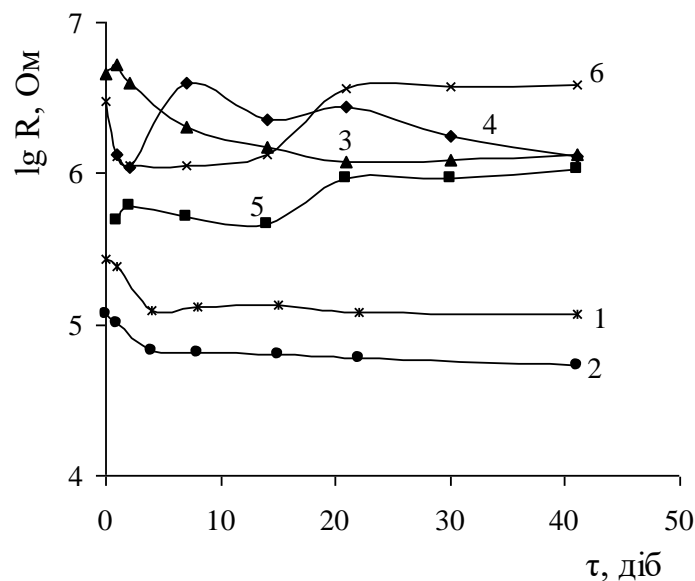


Рис. 5.10. Зміна логарифма опору в часі поліестерних композитів в середовищі синтетичного кислого дощу. Вмісту ПВХ, мас.ч.:

1 – 0; 2, 4 - 6 – 10; 3 – 20. Вміст  $\text{CaCO}_3$ , мас.ч.: 1 - 4, 6 – 0; 5 - 25.

Вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , мас.ч.: 1 - 5 – 0; 6 – 25. Вміст ДБФ, мас.ч.: 1- 3, 5,6 – 0; 4 – 3.

Вміст КН – 0,3 мас.ч. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

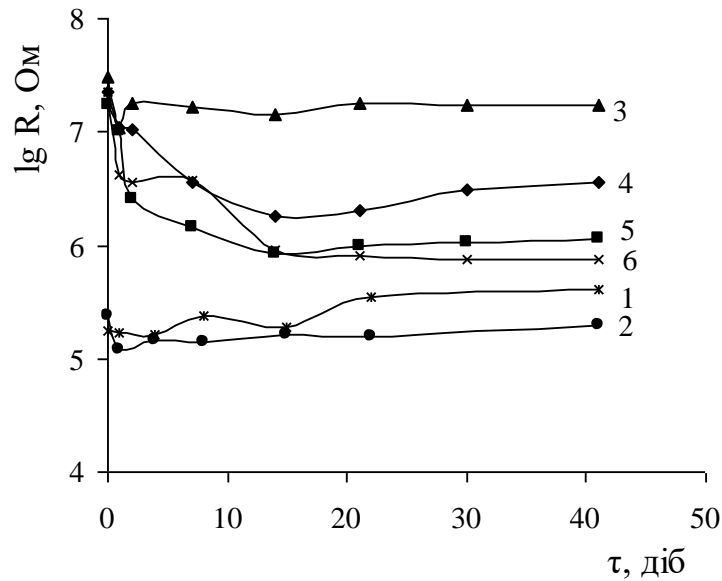


Рис. 5.11. Зміна логарифма опору в часі поліестерних композитів в 3 % розчині NaCl. Вмісту ПВХ, мас.ч.: 1 – 0; 2, 4 - 6 – 10; 3 – 20. Вміст CaCO<sub>3</sub>, мас.ч.: 1- 4, 6 – 0; 5 - 25. Вміст Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, мас.ч.: 1 - 5 – 0; 6 – 25. Вміст ДБФ, мас.ч.: 1 - 3, 5,6 – 0; 4 – 3. Вміст КН – 0,3 мас.ч. Вміст ПМЕК – 1 мас.ч.

Визначення імпедансних параметрів (електричного опору та ємності за частоти 10 кГц) показали, що для поліестерних композицій, під час 40 діб експозиції в агресивному середовищі опір деяких поліестерних композицій, будучи значно високим в перші доби досліджень, надалі дещо знижується та стабілізується на певному рівні, що свідчить про набрякання полімерного матеріалу в корозійному середовищі. При цьому матеріали зберігають свою захисну дію й функціонують, переважно, як бар'єр на шляху молекул води та корозійноактивних йонів.

Виявлено, що введення неорганічних дрібнодисперсних наповнювачів, зокрема CaCO<sub>3</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в модифіковану поліестерну матрицю призводить до підвищення антикорозійних властивостей матеріалу. Поряд з цим, модифіковані поліестерні матеріали з Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в середовищі синтетичного кислого дощу відзначаються найбільшою захисною дією, про що свідчать найвищі значення опору ( $3,6 \cdot 10^6$ – $3,9 \cdot 10^6$  Ом).

Найтриваліший захист в 3 % розчині NaCl забезпечують матеріали, до складу яких входить полівінілхлорид у кількості 20 мас.ч. та ДБФ (значення опору становить  $16,6 \cdot 10^6$ – $17,4 \cdot 10^6$  Ом та  $3,1 \cdot 10^6$ – $3,6 \cdot 10^6$  Ом відповідно). Поліестерні композиції з вмістом ПВХ 10 мас.ч. відзначаються найменшою корозійною стійкістю до дії 3 % розчину NaCl та синтетичного кислого дощу, що вказує на втрату матеріалу захисних властивостей.

Отже, розроблено принципову технологічну схему і обґрунтовано норми технологічного режиму виробництва поліестер-полівінілхлоридних матеріалів, наповнених дрібнодисперсними неорганічними наповнювачами, обґрунтовано умови та раціональні технологічні параметри процесу.

Введення в склад поліестерної композиції полівінілхлориду і неорганічних дрібнодисперсних наповнювачів призводить до впливу на технологічні властивості поліестерних матеріалів, зокрема на значення технологічної усадки та параметри процесу тверднення. Неорганічні дрібнодисперсні наповнювачі впливають на технологічні параметри процесу структурування ненасичених поліестерних олігомерів, зокрема спостерігається пришвидшення часу гелеутворення системи, а також пришвидшення процесу тверднення поліестерних матеріалів. Введення неорганічного дрібнодисперсного наповнювача і полімерного модифікатора полівінілхлориду в поліестерну матрицю призводить до зниження технологічної усадки матеріалу на  $\approx 3$  %.

Виявлено, що введення в склад модифікованої поліестерної композиції неорганічних дрібнодисперсних наповнювачів призводить до впливу на фізико – механічні, пружно-деформаційні та теплофізичні властивості одержаного композиту. Відзначено, що модифіковані поліестерні композити з неорганічними дрібнодисперсними наповнювачами характеризуються підвищеною ударною в'язкістю. Введення неорганічних дрібнодисперсних наповнювачів, зокрема  $\text{CaCO}_3$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в поліестерну матрицю підвищує

значення поверхневої твердості, а також твердості за Брінелем. Виявлено вплив неорганічних дрібнодисперсних наповнювачів на пружно-деформаційні властивості поліестерних композитів. На підставі результатів комплексного термічного аналізу виявлено, що для досліджуваних зразків характерне багатостадійне проходження процесу термолізу. Композити, що містять дрібнодисперсний наповнювач кальцій карбонат відзначаються вищою термостійкістю, порівняно з композитами, які містять  $Al_2O_3$ , що є наслідком промотуючого впливу наповнювача на процеси дегідрохлорування ПВХ.

Встановлено, що високонаповнені поліестер-полівінілхлоридні матеріали відзначаються підвищеною стійкістю до дії хімічно агресивних середовищ. Модифіковані поліестерні матеріали з  $Al_2O_3$  в середовищі синтетичного кислого дощу відзначаються найбільшою захисною дією, а найтриваліший захист в 3 % розчині NaCl забезпечують матеріали, до складу якого входить полівінілхлорид у кількості 20 мас.ч. та ДБФ.

Ефективність використання високонаповнених поліестер-полівінілхлоридних композитів підтверджено в промислових умовах ТзДВ «Стрий Авто» як малоусадкових ударостійких матеріалів формотвірних деталей для виробництва конструктивних елементів автобусів.



## ВИСНОВКИ

1. У дисертаційній роботі вирішена важлива науково-технічна задача – розроблено нові поліестер-полівінілхлоридні матеріали і композити на їхній основі, що характеризуються підвищеною технологічною сумісністю компонентів та відзначаються підвищеними фізико-механічними, теплофізичними і адгезійними властивостями. Це дозволило реалізувати технологічні процеси одержання високотехнологічних поліестерних матриць для полімерних композитів з дрібнодисперсними наповнювачами.

2. Розроблені фізико-хімічні і технологічні основи модифікування ненасичених поліестерних смол полівінілхлоридом. Встановлено закономірності впливу полівінілхлориду на процес модифікування ненасичених поліестерних смол, що обумовлені фізико-хімічними чинниками, які в значній мірі визначаються вмістом полімерного модифікатора (5 – 20 мас. ч.) та технологічністю приготування композиції (попереднє набрякання і часткове розчинення модифікатора у стирольному розчині поліестерного олігомеру). Введення 2 – 5 мас. ч. полівінілхлориду в композиції пришвидшує процес структурування ненасичених поліестерних олігомерів.

3. За результатами ІЧ спектроскопічних, фотоколориметричних та СЕМ досліджень встановлено, що процес одержання модифікованого поліестерного матеріалу супроводжується міжмолекулярними взаємодіями між компонентами реакційної системи, які спричиняють морфологічні зміни у модифікованих матеріалах з утворенням в них напіввзаємопроникних сіток. Введення в поліестерну матрицю полівінілхлориду призводить до зміни інтенсивності смуг поглинання, їх перерозподілу та виникнення нових, зокрема зміщення максимумів асиметричних валентних коливань  $-C=O$  груп, коливань  $C-H$ -зв'язку вінільної групи та коливань зв'язку  $-C-O-$  в модифікованих поліестерних композиціях.

4. Завдяки направленому впливу на морфологію модифікованих полівінілхлоридом поліестерних матеріалів підвищуються їхні експлуатаційні показники: модифіковані поліестерні зв'язні відзначаються більшими значеннями поверхневої твердості на 10 – 50 МПа, теплостійкості за Віка на 10 К і міцності адгезійних з'єднань на 5 %. Введення 5 – 20 мас. ч. полівінілхлориду зменшує величину технологічної усадки на 10 – 15 %.

5. За результатами віскозиметричних та термометричних досліджень встановлено вплив металовмісних полімер-силікатних наповнювачів на кінетичні закономірності структурування ненасичених поліестерних олігомерів: Zn-, Co-вмісні силікатні наповнювачі сповільнюють тверднення ненасичених поліестерних смол, а Ni-, Cu-вмісні пришвидшують. За результатами електро-хімічних досліджень корозійної стійкості модифікованих поліестерних матеріалів виявлено, що введення Ni-вмісного силікатного наповнювача призводить до підвищення захисних властивостей поліестер-полівінілхлоридного покриття.

6. Введення металовмісних силікатних наповнювачів в модифіковану поліестерну композицію сприяє підвищенню значень поверхневої твердості на 25 % та міцності адгезійних з'єднань на 5 МПа, що зумовлено утворенням флуктуаційної сітки між структурованою поліестерною смолою та макромолекулами ПВХ, а також наявністю більшої кількості різноманітних полярних груп в таких композиціях.

7. Розроблено основи технологій одержання високонаповнених композиційних матеріалів на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних, що відзначаються підвищеними поверхневою твердістю на 12 – 17 МПа та ударною в'язкістю на 30 – 46 кДж/м<sup>2</sup>. Введення дрібнодисперсного наповнювача і полімерного модифікатора ПВХ в поліестерну матрицю знижує значення технологічної усадки матеріалу.

8. За результатами дериватографічних досліджень встановлено, що введення CaCO<sub>3</sub> приводить до підвищення термостабільності модифікованих

високонаповнених поліестерних матеріалів, що спричинено інгібуючою дією наповнювача на процес термічного розкладу ПВХ.

9. Розроблено принципову технологічну схему процесу одержання високонаповненого поліестер-полівінілхлоридного композиту, обґрунтовані технологічні стадії, здійснено вибір параметрів технологічного режиму, розроблено технологічний регламент та виготовлена в промислових умовах експериментальна партія поліестер-полівінілхлоридного композиту.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ТА ІНФОРМАЦІЙНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем; под общ. ред. Ю. С. Липатова. – К., 1986. – Т. 1. – 247 с.
2. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. К. Пактер, Р. В. Кучер. – К. : Наукова думка, 1990.– 200 с.
3. Закордонський В. Процеси формування та термомеханічні властивості наповнених епоксидних полімерів / В. Закордонський, Р. Складанюк, А. Тиховецький // Вісник Львів. Ун-ту. – 2003. – Вип. 43. – С. 190–198.
4. Наполнители для композиционных материалов; пер. с англ. ; под ред. Г. С. Каца, Д. В. Милевски. – М. : Химия, 1981. – 734 с.
5. Bakar M., Djaider F. Effect of plasticizers content on the mechanical properties of unsaturated polyester resin. J. Thermoplast. Comp. Mat., 2007. – 20. – P. 53-64.
6. Zaske O.C., Goodman S.H. Unsaturated Polyester and Vinyl Ester Resins / in: S. H. Goodman; (Ed.) // Handbook of Thermoset Plastics. 2nd Ed. Noyes Publication, Westwood. – 1998. - P. 97.
7. Ершова А.Ю. Композиты на основе ненасыщенной полиэфирной смолы и мелкозернистого наполнителя (теория и эксперимент) / А.Ю. Ершова, М.И. Мартиросов // Труды 2-й международной конференции «Проблемы нелинейной механики деформируемого твердого тела».-Казань.: К.Г.У., 2009. - С. 167-169.
8. Тепишкина Е.С. Исследование влияния режимов отверждения на свойства матриц и композитов на их основе / Е.С. Тепишкина, И.А. Тихонова // Всероссийская научно-техническая конференция студентов „Студенческая научная весна 2015: Машиностроительные технологии”, 2015. – С. 1-2.

9. Zhou J. Modification of Unsaturated Polyester Resin by Methyl- $\alpha$ -Eleostearate-Maleic Anhydride Adduct / J. Zhou, N. Li, W. Mac, J. Yangd, H. Sun // *Advanced Materials Research.*, 2015. - Vol 1088. – P. 467-471.

10. Klonos P. Comparative studies on effects of silica and titania nanoparticles on crystallization and complex segmental dynamics in poly(dimethylsiloxane) / P. Klonos, A. Panagopoulou, L. Bokobza, A. Kyritsis, V. Peoglos, P. Pissis // *Polymer.* – 2010. – 51.– P. 5490–5499.

11. Kango S. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites – A review /S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, R. Kumar // *Progress in Polymer Science.* – 2013. – 38.– P. 1232–1261.

12. Li X.Q. The Research progress of unsaturated polyester resin for coatings in China / X.Q. Li // *Shanghai Coatings.* - 2011. – 49(12). – P. 36-39.

13. Мэттьюз Ф. Композитные материалы. Механика и технология : учеб. для физ. и материаловед. специальностей / Ф. Мэттьюз, Р. Ролингс ; пер. с англ. С. Л. Баженова. – М. : Техносфера, 2004. – 408 с.

14. 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.

15. Fink F. J. A concise introduction to additives for thermoplastic polymers. – Hoboken, Salem: Wily-Scrivener, 2010. – 282 p.

16. Ермаков С.Н. Совместимость полимеров. Термодинамические и химические аспекты / С.Н. Ермаков, Т.П. Кравченко // *Пластические массы.* - №4. – 2012. – С. 32-39.;

17. Мирошников Ю.П. Прогнозирование и дизайн фазовой морфологии смесей полимеров // *Вестник МИТХТ.* – Т.6. №5 – 2011. – С.53-64.

18. Li Y.J., San Z., Yang E.X., et al. Study on synthesis and properties of UPPU / Y.J. Li, Z. San, E.X. Yang, et al. // *China Plastics Industry.* – 40 (1). – 2012. – P. 13-16.

19. Zhao H.K. Research on unsaturated polyester resin modified by acrylate / H.K. Zhao, H.J. Wang, G.Y. Zhao // Guangzhou Chemical Industry. - 40(3). – 2012. – P. 63-65.

20. Worzakowska M. Thermal and dynamic mechanical properties of IPNS formed from unsaturated polyester resin and epoxy polyester / M.Worzakowska // Journal of Material Science. - 44(6). – 2009. – P. 4069-4077.

21. Пат. 2495056 RU, МПК C08G 59/00, C08L 61/00, C08L 61/04, C08L 63/00, B32B 27/04, Полимерный композиционный материал на основе терморезактивных смол и волокно наполненный материал, его содержащий / Студентов В.Н., Будаков Д.А.; заявл. 12.07.2011.; опубл. 10.10.2013.

22. Пат. 2298245, МПК H01G7/02, Способ получения полимерного электрета / Студентов В.Н., Левин Р.В., Скудаев Е.А., Дорошенко Л.М.; заявл. 20.12.2005; опубл. 27.04.2007.

23. Студентов В.Н. Отверждение и применение материалов на основе трех различных терморезактивных смол / В.Н. Студентов, Е.А. Скудаев, Р.В. Левин // Пластические массы, №4. – 2013. - С. 30-33.

24. Пат. 2495056 C2 RU, МПК C08L63/00, C08L61/04; C08L61/00; C08G59/00; B32B27/04, Полимерный композиционный материал на основе терморезактивных смол и волокнонаполненный материал, его содержащий / Студенцов В.Н., Будаков Д.А.; заявл. 12.07.2011.; опубл. 10.10.2013; Бюл. № 28.

25. Дмитроченко В.В. Композиционные армированные материалы на основе совмещенных олигомерных матриц / В.В. Дмитроченко, Л.В. Ахмадиева // Вестник Полоцкого государственного университета. Сер. В, Прикладные науки. - 2005. - №12. - С. 26-34.

26. Овчинников Е.В. Триботехнические характеристики композиционных покрытий // Трение и износ. – 2000. - № 1. – С. 76.

27. Малеев П.В. Оптимизация состава композиционного материала на основе эпоксиполиэфирных смол для покрытия режущего инструмента/ П.В. Малеев, Т.А. Иванова // Исследования и разработки в области

машиностроения, энергетики и управления : материалы IX Междунар. межвуз. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов, Гомель, 28-29 апр. 2009 г. - Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2009. – С. 36-39.

28. Пат. 7400 С1 ВУ, МПК С08J5/14, Полимерная фрикционная композиция / Сысоев П.В., Шабакаева З.Я., Михайлов М.И.; заявл. 01.08.2001.; опубл. 30.03.2003.

29. Композиционные материалы на основе совмещенных матриц для защитных покрытий / Л. В. Ахмадиева [и др.]; под науч. ред. В. А. Струка. – Гродно: ГГАУ, 2009. – 532 с.

30. Пат. 66511 UA, МПК С08L67/00, С08K3/10, С08K5/14, Композиція для армованих матеріалів / Мірошніченко Є.С., Васильєв В.П., Мітіна Н.Є., Шевчук О.М., Заїченко О.С.; опубл. 17.05.2004.

31. Михайлов М.И., Карпов А.А., Плескачевський Ю.М. Исследование влияния компонентов композиционного материала на основе эпоксиполиэфирных смол на его свойства // Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого. - № 3-4. – 2008. С. 49-54.

32. Кудина Е.Ф. Влияние типа нагрева на структуру и свойства гибридных композитов // ПОЛИКОМТРИБ-2015: Тезисы докладов международной научно-технической конференции — Гомель: ИММС НАНБ, 2015. — С.143.

33. Маркин А.А., Киселева О.А. Полиэфирные композиты с добавлением отходов промышленности // VII Международная науч.-практ. Интернет-конференция «Состояние современной строительной науки 2009». Полтава : Полтавский ЦНТЭИ. - 2009. - С. 41—43.

34. Пат. 52969 UA, МПК С08L67/06, Полімерна композиція для переробки методом заливки / Суберляк О.В., Слімаковський І.В., Яковенко Т.Т.; заявл. 03.01.2002.; опубл. 15.01.2003. Бюл. № 1.

35. Яковенко Т.Т. Модифікація ненасиченої поліефірної смоли полімерними додатками / Т.Т. Яковенко, Т.Г. Бабаханова, І.В. Слімаковський

// Вісник НУ “Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2004. – С. 178-181.

36. Ярцев В.П. Влияние промышленных отходов на физико-механические свойства полиэфирдревесного композита / В.П. Ярцев, О.А. Кисилева, А.А. Маркин // Интернет-вестник ВолгГАСУ. Сер.: Политематическая. Вып. 2 (22). – 2012. – С.61-64.

37. Нелюб В.А. Новые материалы и технология изготовления деталей из стеклопластиков на основе полиэфирной матрицы // Материаловедение. №7. – 2012. – С. 30-33.

38. Pat. 4.322.334 US, C08L 67/00, C08L 67/02, Low shrinkage unsaturated polyester resin composition / Kouji Arakawa, Kanemasa Nomaguchi, Etsuji Iwami; fil. 04.12.1979; iss. 30.03.1982.

39. Huang Y.-J. and Su C.-C. Effects of poly(vinylacetate) and poly(methyl methacrylate) low-profile additives on the curing of unsaturated polyester resins: rheokinetics and morphological changes up to gelation // POLYMER. Vol. 35. №11. – 1994. – P. 2397-2410.

40. Cherian A.B. Modification of Unsaturated Polyester Resin by Polyurethane Prepolymers / A.B. Cherian, B.T. Abraham, E.T. Thachil // Inc. J Appl Polym Sci. – 100. – 2006. – P. 449–456.

41. Пат. 46317 UA МПК 6C08L23/02, C08L67/06, Спосіб приготування композицій ненасичених поліефірних смол з поліолефінами / Воронов С.А., Самарик В.Я., Варваренко С.М., Ройтер Ю.В., Носова Н.Г.; заяв. 19.06.2001.; опубл. 15.05.2002.

42. Патент США 4.161.471., 1979.

43. Arends C.B. Polymer Toughening, Marcel Dekker, Inc. New York, 1996. – 177 p.

44. Riew C.K. Rubber Toughened Plastics / C.K. Riew // Advances in Chemistry Series No. 222, American Chemical Society, Washington, 1989.



45. Cherian A.B. Elastomer Toughening of Isophthalic Polyester Resin / A.B. Cherian, E.T. Thachil // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 44. – 2005. – P. 391-405.
46. Kim, D.S.; Cho, K.; Park J.H.; Pohang, C.E. J. Mat. Sci. 1992, 11 (17).
47. Kostanski, L.K.; Krolikowski, W. IPSAT, 1985, 12 (7).
48. Bucknall, C.V. Toughened Plastics, Appl. Sci. Publ.: London, 1977.
49. Ярцев В.П., Подольская М.А. Композиты на основе полиэфирной смолы с полимерными добавками // Вестник ТГТУ. Том 20. № 3. - 2014. – С. 557-563.
50. Пат. 883071 СССР, МПК C08F289/00, Способ получения модифицированного отвержденного ненасыщенного полиэфира / Шабанова Г.Н., Емяшев В.И., Смирнов В.А., Жбанов А.А., Делазари Н.В., Чернявская Н.А.; заяв. 29.05.79.; опубл. 23.11.81.
51. Пат. США 4322334, МПК C08L67/06, Опубл. 30.03.1982.
52. Энциклопедия полимеров: в 3 т./ Под ред. В.А.Кабанова. – М.: Сов. энциклопедия, 1977. - Т.2. - 1152 с.
53. Лакокрасочные материалы. Сырье и полупродукты: справ./ Под ред. И.Н.Сапгира. – М.: Гос-химиздат, 1961. - 540 с.
54. Андрианов К.А. Высокмолекулярные соединения для электрической изоляции. Н.-Л., «Наука», 1961. – 179с.
55. Chiu, H.T.; Chen, S.C. J. Polym. Res. 2001, 8 (3), 183–190
56. Gawdzik B. Matynia T. Chmielewska, E. J. Appl. Polym. Sci. 2001. - 82 (8). – P. 2003–2007.
57. Ярцев В.П. Влияние утилизируемых отходов полиэтилентерефталата на эксплуатационные свойства композитов на основе полиэфирной смолы / В.П. Ярцев // Вопросы современной науки и практики. Ун-т им. В.И. Вернадского. – 2013. - №2 (46). – С. 22-26.
58. Пат. 24761 KZ C08L63/10, C08L67/06, C07C273/18, C07C275/64, Малоусадочная композиция на основе ненасыщенных смол / Никонов В.З.,

Барабанов О.Б, Латіпов А.А., Прокофьев С.В.; заяв.03.04.2007.; опубл. 17.10.2011.

59. Starkweather H.W., Adicofft A., Eirich F.R. // *Ind Eng. Chem.* – 1955. – № 47. – P. 302.

60. Скворцов И.Ю. Получение композитов на основе жидких терморезактивных связующих, модифицированных малыми концентрациями эфиров ортокремнеевой кислоты и исследование их физико-механических свойств / И.Ю. Скворцов, Л.Б. Кандырин, П.В. Суриков, В.Н. Кулезнев // *Вестник МИТХТ*, 2010, т.5. - №4. – С. 98-100.

61. Li N., Yang J., Ma W.J. et al. Study on the preparation of eleostearic acid by homogeneous reaction // *Journal of Central South University of Forestry and Technology.* - 34(4). – 2014. – P. 114-117.

62. Zhou J.H., Li N., Ma W.J., Yang J., Sun H.Z. Modification of Unsaturated Polyester Resin by Eleostearic Acid // *2<sup>nd</sup> International Conference on Material Engineering and Application (ICMEA 2015).* – 2015. – P. 181-186.

63. Zhou J. Modification of Unsaturated Polyester Resin by Methyl- $\alpha$ -Eleostearate-Maleic Anhydride Adduct / J. Zhou, N. Li, W. Mac, J. Yangd, H. Sun // *Advanced Materials Research.* Vol 1088. – 2015. – P. 467-471.

64. Шолух Н.Є. Розробка технології нових органосилікатних композиційний матеріалів // *Вісник Прикарпатського національного університету ім. В. Стефаника. Серія Хімія.* – Івано-Франківськ: 2010. – Випуск X. – С. 15-26.

65. Шолух Н.Е. Устойчивость к воздействию воды покрытий на основе органосиликатных красок / Н.Е. Шолух, Ю.П. Кудюков, Е.А. Ржецкий // *Материали четвертої міжнародної науково-практичної конференції “Наукові дослідження – теорія та експеримент 2008”*, м. Полтава, 19-21 травня 2008 р.: - Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2008. – Т. 9.– С. 101-102.

66. Пат. 112053 UA, МПК C08J3/00, C08L67/00, C08L67/02, Полімерний композиційний матеріал на основі високореактивної поліефірної смоли / Половинкін А.В.; заявл. 19.09.2016.; опубл. 25.11.2016. Бюл. №22.

67. Тагер А.А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер; под ред. А. А. Аскадского. - М.: Научный мир, 2007. - 573с.
68. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1991. - 261с.
69. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах . – М.: Химия. – 2000. – 672 с.
70. Симонов-Емельянов И.Д. Наполнение как метод модификации полимеров и особенности технологии их переработки / И.Д. Симонов-Емельянов, В.Н. Кулезнев // Сб. Основные достижения научных школ МИТХТ им. М.В. Ломоносова. М.: МИТХТ. - 2000. - С. 255-263.
71. Rusmirovic J.D. High performance unsaturated polyester based nanocomposites: Effect of vinyl modified nanosilica on mechanical properties / J.D. Rusmirovic, K.T. Trifkovic, B. Bugarski, V.B. Pavlovic, J. Dzunuzovic, M. Tomic, A.D. Marinkovic // eXPRESS Polymer Letters. - Vol.10, No.2. - 2016. - P. 139–159.
72. Бородулин А.С. Наномодификаторы для полимерных композиционных материалов / А.С. Бородулин // Все материалы. Энциклопедический справочник с Приложением «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам». – 2012. – №6. – С. 51–57.
73. Gorbatkina Yu.A. Interfacial strength of joints between fibers and dispersedly filled epoxy matrices / Yu.A. Gorbatkina, V.G. Ivanova-Mumjjeva, A.S. Putyatina, T.M. Ul'yanova // Mechanics of Composite Materials. – 2007. – V. 43, № 1. – P. 1–8.
74. Михайлов К.В., Патуроев В.В., Крайс Р. Полимер бетоны и конструкции на их основе / Под ред. В.В. Патуроева – М.: Стройиздат, 1989. – 301с.
75. Кандырин Л.Б. Методы расчета состава полимер бетонных смесей на основе фурфуролацетонового мономера / Л.Б. Кандырин, Л.К. Шеулова, С.М. Гринберг и др. // Пластмассы. - №12. - 1985 – С. 30-33.

76. Зуев Ю С. Новые наполнители и наполнители-модификаторы (последние данные) // Производство и использование эластомеров. - 2004. - № 5. – С. 6-12.

77. Орлова О.В., Фомичева Т.Н. Технология лаков и красок: Учебник для техникумов. – М.: Химия, 1990. – 384 с.

78. Васильев В.В., Протасов В.Д., Болотин В.В. Композиционные материалы: Справочник. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.

79. Колосов О.Є., Сівецький В.І., Панов Є.М. Фізико – хімічні аспекти модифікації епоксидних полімерів дисперсними і неперервними волокнистими наповнювачами. – К.: НТУУ «КПІ», 2013.

80. Ханашвили Л.М., Андрианов К.А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. : М. – 1983.

81. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах / Ю. С. Липатов. – Киев: Наукова думка, 1980. – 257 с.

82. Wu S. Polymer Interface and Adhesion / S. Wu – New York: M. Dekker, 1982. – 630 p.

83. Демченко В. Л. Вплив наповнювачів на процеси структуроутворення та властивості полімерних композиційних матеріалів / В.Л. Демченко, В.І. Унрод, С.П. Бененко // Вісник ЧДТУ. – 2013. – № 4. – С. 149–154.

84. Srinivasa Moorthy S., Manonmani K. Research on sliding wear behavior of TiO<sub>2</sub> filled glass fiber reinforced polymer composite // Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology. - 7. – 2014. – P. 3356–3361.

85. Масюк А. С. Вплив природи полімеру і хлориду металу на закономірності одержання полімер-силікатного композиту / А.С. Масюк, Р.В. Нечипор, В.Є. Левицький // Вісник НУ “Львівська політехніка”, „Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2014. – №787. – С. 429–433.

86. Быков Е. А. Современные наполнители – важный фактор повышения конкурентоспособности композитов / Е. А. Быков, В. В. Дегтярёв // Пластические массы. – 2006. – №1. – С. 32–36.

87. Микулёнок И. О. Классификация термопластических композиционных материалов и их наполнителей // Пластические массы. – 2012. – № 9. – С. 29–38.

88. Бородина И.А. Композиционные материалы на основе волластонита для автомобилестроения / И.А. Бородина, В.В. Козик // Химия в интересах устойчивого развития. – Т.13. - 2005. – С. 839-841.

89. Кочнов А.Б., Жигульская Е.М. Оценка толщины поверхностного слоя полиэфирного связующего на частицах высокодисперсных минеральных наполнителей // Известия Волг ГТУ. – 2004. – №2. - С. 112-114.

90. Пат. 2179566 RU, МПК C09D5/34, C09D167/06, Шпатлевка(ее варианты) / Нуруллина Е.В.; Соловьева Н.Б.; Ликумович А.Г.; Самуилов Я.Д.; заявл. 19.10.1999; опубл. 20.02.2002.

91. Пат. 2022983 RU Окрашиваемая полиэфирная композиция / Сток К., Зеетхалер Т., Блюмлер Н.; заявл. 17.08.1989; опубл. 16.08.1990.

92. Нелюб В.А. Конструкционные стеклопластики на основе полиэфирной матрицы / В.А. Нелюб, А.А. Карасева, А.А. Боченкова // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 7. С.46-49.

93. Jo B.-W. Mechanical properties of nano-MMT reinforced polymer composite and polymer concrete / B.-W. Jo, S.-K. Park, D.-K. Kim // Construction and Building Materials. – 2008. – V.22, Is.1. – P.14-20.

94. Yei D.R. Enhanced thermal properties of PS nanocomposites formed from inorganic POSS-treated montmorillonite / D.R. Yei, S.W. Kuo, Y.Ch. Su, F.Ch. Chang // Polymer. – 45. — 2004. - P. 2633-2639.

95. Mariusz O., Henryk G. Unsaturated Polyester Resin Composites Containing Bentonites Modified with Silsesquioxanes // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 52. – 2013. – P. 6713-6721.

96. Jastrzêbska M., Janik H., Paukszta D. The investigation of polyester composites filled by modified bentonite // *Polimery*. – 59. – 2014. – P. 656–661.

97. Kumosa M. Analyses of composite insulators with crimped end-fittings; part II-suitable crimping conditions. / M. Kumosa, D. Armentrout, L. Kumosa, Y. Han, S.H. Carpenter // *Compos Sci Technol*. – 2002. - 62 - P. 1209–1221.

98. Armentrout D., Kumosa M., McQuarrie T.S. Boron free fibres for prevention of acid induced brittle fracture of composite insulator GRP rods // *IEEE Trans Power Deliv*. - 2003. - 18(3). - P. 684–693.

99. Тимофеев Н.Е. Основы производства изделий из стеклопластика: Учебное пособие / Н.Е. Тимофеев, И.А. Абдуллин, О.И. Белобородова, Г.Г. Богатеев // Казан. гос. технол. ун-т. Казань, 2006. - 157с.

100. Dholakiya B.Z. Kaolin filled unsaturated polyester resin based electrical laminates in *Chemical Engineering World*, Vol. 40(7). - July 2000. – P. 80-85.

101. Dholakiya B.Z. Reinforced polymer composites based on acrylic modified unsaturated polyester resin-mica having improved electrical and mechanical properties in *Ultra Science*. Vol. 19(3), - 2007. – P. 397-404.

102. Dholakiya B.Z. Synthesis, Characterization and Glass reinforced Composites of Low Styrene Emission Unsaturated Polyester Resin having improved fire resistance and mechanical properties in *Macromolecule*. / B.Z. Dholakiya // *MMAIJ*. - 2007. - 3(4). P. 169-175.

103. Dholakiya B. Unsaturated Polyester Resin for Specialty Applications. Polyester. Chapter 7. Dr. Hosam El-Din Saleh (Ed.). InTech. – 2012. - P. 168 – 202.

104. Hanemann T., Szabó D.V. Polymer nanoparticle composites: From synthesis to modern application // *Materials*. – 2010. – V. 3, N 6. – P. 3468–3517.

105. Kicko-Walczak E. Studies on the mechanism of thermal decomposition of unsaturated polyester resins with reduced flammability // *Polym. Polym. Compos*. – 2004. – V. 12, N 2. – P. 127–134.

106. Kumar M.N.S., Yaakob Z., Sidaramaiah Poly(styrene-co-butyl acrylate) latexreinforced polyester non woven fabric composites. Thermal and morphological studies // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2009. – V. 114, N 1. – P. 467–474.

107. Avella M. Poly( $\epsilon$ -caprolactone) based composites: influence of compatibilization on properties of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-silica nanocomposites / M. Avella, F. Bontoli, V. Canillo et al. // *Compos. Sci. Technol.* – 2006. – V. 66, N 7–8. – P. 886–896.

108. Caseri W.R. Nanocomposites of polymers and inorganic particles: preparation, structure and properties // *Mater. Sci. Technol.* – 2006. –V. 22, N 7. – P. 807–817.

109. Azo O. The influence of surface modification on the structure and properties of a nanosilica filled thermoplastic elastomer / O. Azo, J.I. Eguizabal, J. Nazabal // *Compos. Sci. Technol.* – 2007. – V. 67, N 13. – P. 2854–2863.

110. Wang Y-Q. Preparation and mechanical properties of nano-silica/UPR polymer composite / Y-Q. Wang, Y. Guo, R-X. Cui, Z-M. Wang, Y-L. Wu // *Science and Engineering of Composite Materials.* – 21. – 2014. – P. 471–477.

111. Rusmirovic J.D. Effect of the modified silica nanofiller on the mechanical properties of unsaturated polyester resins based on recycled polyethylene terephthalate / J.D. Rusmirovic, T. Radoman, E.S. Dzunuzovic, J.V. Dzunuzovic, J. Markovski, P. Spasojevic, A.D. Marinkovic // *Polymer Composites*, in press. 2015.

112. Guo L. Effect of functionalized nanosilica on properties of polyoxymethylenematrix nanocomposites / L. Guo, X. Xu, Y. Zhang, Z. Zhang // *Polymer Composites.* – 35. – 2014. – P. 127–136.

113. Tong L., Pu Z., Chen Z., Huang X., Liu X. Effect of nanosilica on the thermal, mechanical, and dielectric properties of polyarylene ether nitriles terminated with phthalonitrile // *Polymer Composites.* – 35. – 2014. – P. 344–350.

114. Li Y. Rheology, mechanical properties, and biodegradation of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/silica nanocomposites / Y. Li, C. Han, X. Zhang, J. Bian, L. Han // *Polymer Composites.* – 34. – 2013. – P. 1620–1628.

115. Garcia M. Polypropylene/SiO<sub>2</sub> nanocomposites with improved mechanical properties / M. Garcia, G. Van Vliet, S. Jain et al. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2004. – V. 6, N 2. – P. 169–175.

116. Castellano M., Turturro A., Marsano E., Conzatti L., Vicini S. Hydrophobation of silica surface by silylation with new organo-silanes bearing a polybutadiene oligomer tail // *Polymer Composites.* – 35. – 2014. – P. 1603–1613.

117. Горелов Б.М. Влияние оксидных наполнителей на термическую деструкцию ненасыщенной полиэфирной смолы // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2011. – Т.2. - №2. – С. 201-212.

118. Gornicka B., Sieradzka R. Barriers properties of impregnation varnishes with nanosilica // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2009. – V. 146. – DOI: 10.1088/1742-6596/146/1/012016.

119. Gornicka B. Polyester and polyesterimide compounds with nanofillers for impregnation of electrical motors / B. Gornicka, E. Prociow // *Acta Phys. Pol. A.* V. 115, N 4. – 2009. – P. 842–845.

120. Safi I.N. Evaluation the effect of nano-fillers (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) addition on glass transition temperature, E-Modulus and coefficient of thermal expansion of acrylic denture base material / I.N. Safi // *Journal of Baghdad College of Dentistry.* – 2014. – V. 26, № 1. – P. 37–41.

121. Композиционные материалы: в 8 т.: пер. с англ. / ред.: Л. Браутман, Р. Крок. – М.: Мир, 1978 – 1978. Т. 6: Поверхности раздела в полимерных композитах / ред.: Э. Плюдеман, Г. М. Гуняев. – 1978. – 294 с.

122. Грунау, Э.Б. Предупреждение дефектов в строительных конструкциях / Пер. с нем. – М.: Стройиздат, 1980. – 215 с.

123. Шах В. Справочное руководство по испытаниям пластмасс и анализу причин их разрушения / Пер. с англ. под ред. Малкина А.Я. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 732 с.

124. Козлов, Г. В. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов / Г. В. Козлов // *Успехи физических наук.* – 2015. – Т. 85, № 1. – С. 35 – 64.



125. Микитаев, А.К. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений / А.К. Микитаев, Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков – М.:Наука, 2009. – 278 с.

126. Pat. WO 2006125736 A1 Functionalized nanoparticles / Müller M., Mühlebach A., Giesenberg T. und andere; ang. 17.05.2006; ver. 30.11.2006.

127. Pat. WO 2008043634 A1 Surface-modified, structurally modified fumed silicas / Mario Scholz, Jürgen Meyer; заявл. 11.09.2007; опубл. 17.04.2008.

128. Pat. US 8448885 Methods of compounding nanoparticles with a resin / 3M Innovative Properties Company; заявл. 12.06.2009; опубл. 28.05.2013.

129. Пат. 2566756 RU, МПК C08L67/02, C08K3/20, B82B3/00, B82B1/00, Модифицированная полиэфирная композиция и способ ее получения / Арбенин А.Ю., Кириченко С.О., Литвинов А.С., Монин А.В.; заявл. 17.06.2013; опубл. 27.10.2015.

130. Baskaran R. Unsaturated polyester nano composites filled with nano alumina / R. Baskaran, M. Sarojadevi, C.T. Vijayakumar // Journal of Materials Science. - 46(14). – 2011. – P. 4864-4871.

131. May-Pat A. Mechanical properties of Petcomposites using multiwalled carbon nanotubes functionalized by inorganic and itaconic acids / A. May-Pat, F. Avilés, P. Toro, M. Yazdani-Pedram, J.V. Cauich-Rodríguez // Express Polymer Letters. – 6. – 2012. – P. 96–106.

132. Седов Л.Н., Михайлова З.В. Ненасыщенные полиэфирсы. – М.: Химия, 1977. – 232 с.

133. Aziz S.H., Ansell M.P., Clarke S.J., Panteny S.R. Modified polyester resins for natural fibre composites // Composites Science and Technology. – 65. – 2005. – P. 525–535.

134. Nair K. Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres / K. Nair, S. Thomas, G. Groeninckx // Compos Sci Technol. – 61. – 2001. – P. 2519–2529.

135. Mwaikambo L., Ansell M. Chemical modification of hemp, sisal, jute and kapok fibres by alkalization // *J Appl Polym Sci.* – 84 (12). – 2002. – P. 2222-2234.

136. Shih Y.-F. Thermal degradation behaviour and kinetic analysis of unsaturated polyester-based composites and IPNS by conventional and modulated thermogravimetric analysis / Y.-F. Shih, R.-J. Jeng // *Polym. Degrad. Stab.* – 2006. – V. 91, N 4. – P. 823–831.

137. Saetiauw K. Thermal decomposition and kinetic study of different types of glass fiber/unsaturated polyester pipe waste / K. Saetiauw, D. Atong, V. Sricharoenchaikul, D. Ahtong // *Mater. Sci. Forum.* – 2010. – V. 654–656. – P. 2652–2655.

138. Monfredi L.B. Thermal degradation and fire resistance of unsaturated polymer, modified acrylic resins and their compositions with natural fibres / L.B. Monfredi, E.S. Rodrigues, M. Vladyka-Przybylak, A. Vazques // *Polym. Degrad. Stab.* – 2006. – V. 91, N 2. – P. 255–261.

139. Пат. 36609 UA, МПК 7С23С30/00, Полімерна композиція для антикорозійних покриттів / Хромишев В.О., Хорошилова Т.І., Хромишева О.О., Палешко Л.В.; заявл. 11.01.2000.; опубл. 16.04.2001. Бюл. №3.

140. Bao L.R., Yee A.F. Moisture diffusion and hygrothermal aging in bismaleimide matrix carbon fibre composites: part I-uni-weave composites. // *Compos Sci Technol.* - 2002. – 62. – P. 2099–2110.

141. Блохин А.Н. Влияние нанодисперсных частиц на прочностные свойства полимерных матриц / А.Н. Блохин, В.П. Таров, М.С. Толстых // *Вестник ТГТУ.* – 2012. – Т.18. №3. – С. 737-741.

142. Букетов А. В. Вплив дрібнодисперсних мінеральних добавок на властивості полімерних композитів / А. В. Букетов, М. В. Браїло // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2014. – № 1. – С. 39–43.

143. Калиновская В. Г. Основные направления использования отходов стеклопластиков / В. Г. Калиновская. – М.: Химия, 1982. – 130 с.

144. Ставров В.П. Двустадийная технология совмещения волокнистых отходов стеклопластика и смешанных отходов термопластов для формования изделий / В. П. Ставров [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 99–103.

145. Нелюб В.А. Применение прямых методов формования при производстве крупногабаритных деталей из стеклопластиков / В.А. Нелюб, Д.В. Гращенков, Д.И. Коган, И.А. Соколов // Химическая технология. - 2012. - № 12. - С.735-739.

146. Малышева Г.В. Оценка температур фазовых переходов полимерных связующих методом дифференциально-сканирующей калориметрии / Г.В. Малышева, Э.Ш. Ахметова, Ю.Ю. Шимица // Клеи. Герметики. Технологии. - 2014. - № 6. - С.29-33.

147. Яковлев А.Д. Порошковые краски/ А.Д. Яковлев.- Л.: Химия,1987. - 216с.

148. Кухта Т.Н. Влияние природы отвердителя на структуру и свойства покрытий из порошковых полиэфирных красок // ПОЛИКОМТРИБ-2013: Тезисы докладов международной научно-технической конференции — Гомель: ИММС НАНБ, 2013. – С.22.

149. Прокопчук Н.Р. Изменение свойств и структуры пленок из порошковых красок в процессе искусственного климатического старения / Н.Р. Прокопчук, Т.Н. Кухта // Труды БГТУ. №4. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2012. – 1. – С. 82-87.

150. Пат. 72684 UA, МПК C08L67/00, C09D163/00, Електропровідна композиція для покриття / Венгерцев Ю.О., Ковтун С.В., Хомик П.М., Письмак В.А.; заявл. 16.02.2012.; опубл. 27.08.2012., Бюл. №16.

151. Бессонов Д.Е. Разносopотивляемость зернистых композитов на основе ненасыщенных полиэфиров / Д.Е. Бессонов, Ю.П. Зезин, Е.В. Ломакин // Изв. Саратов. ун-та. Т. 9. Сер. Математика. Механика. Информатика, вып. 4, ч. 2. – 2009. – С. 9-13.

152. Гасан Ю.Г. Вплив поліфункціональної добавки на характер новоутворень та властивості штучно каменю, виотовленого з модифікованої композиційної гіпсовміщуючої вяжучої речовини / Ю.Г. Гасан, О.С. Борзяк, Ю.М. Червенко, О.В. Бердник // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. Випуск 42. – 2011. – С. 56-62.

153. Ершова А.Ю. Особенности и преимущества использования литьевого искусственного камня / А.Ю. Ершова, М.И. Мартиросов // Материалы X международного симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред».- Т.1. М.: МАИ. - 2004. - С.145-146.

154. Кононова О.В. Структурообразование искусственного камня на основе отсеков дробления карбонатных пород / О.В. Кононова, В.Д. Черепов // Technical Sciences. Fundamental research. - №9. – 2014. – 1200-1204.

155. Пат. 2022944 RU, МПК С04В26/18, В32В13/00, Способ изготовления облицовочной плиты / Томаков П.И.; Петроченков Р.Г.; Булат Е.С.; заявл. 28.06.1991.; опубл. 15.11.1994.

156. Бессонов Д.Е. Экспериментальное исследование деформирования и разрушения зернистых композитов на основе полиэфирных смол / Д.Е. Бессонов, А.Ю. Ершова, Ю.П. Зезин, М.И. Мартиросов, Л.Н. Рыбинский // Механика композиционных материалов и конструкций. - 2008. - Т. 14, № 1. - С. 111–125.

157. Дубинина Л.П. Разработка технологий производства декоративных изделий из искусственного мрамора на основе заполнителей Джамагатского карьера // Горный информационно – аналитический бюллетень. Строительство. Архитектура. - 2004. – С. 73-76.

158. Пат. 2460702 RU, МПК С04В26/06, С04В14/26, С04В14/36, В44F9/04 Способ изготовления искусственного камня / Бабалян В.В., Биндасов Г.В.; заявл. 14.04.2010.; опубл. 10.09.2012.

159. Пат. 2371410 RU, МПК С04В26/06, С04В18/04, С04В26/04, С04В26/02 Искусственный мрамор, содержащий трехмерную

светопроницаемую мраморную крошку, и способ его получения / РА До Чоон, ПАРК Эун Се, Джуэн Джэ Вок.; заявл. 12.12.2005.; опубл. 27.10.2009.

160. Кордикова Е.И. Структура и свойства композиционного материала на основе стекловолоконистых отходов и термореактивного связующего / Е.И. Кордикова, А.В. Спиглазов, И.Н. Дубовик, А.С. Черенкевич // Труды БГТУ. №4 Химия, технология органических веществ и биотехнология – 2012. - С. 7-11.

161. Ghi H.T., Eun S.C. Time Dependent Behavior of Polymer Concrete Using Unsaturated Polyester Resin / Edited by Hosam El-Din M. Saleh // Polyester. - Publisher: InTech – 2012. - 9. - С. 227-256.

162. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б. Композиты на основе жидких термореактивных связующих: состав, структура, свойства, области использования для промышленных конструкций, изделий и форм // UTSE. Материалы, технологии изготовления и обработки поверхностей формообразующих деталей форм, пресс-форм, штампов. Электронный ресурс <http://www.utse.ru>.

163. Пат. 53634 UA, МПК C09J167/06, C08K5/26, Клейова композиція / Федорченко Є.І., Шевченко В.В.; заявл. 08.07.1998.; опубл. 17.02.2003. Бюл. №2.

164. Пат. 2301238 RU, МПК C08L67/06, C09K3/10 Полимерная композиция для герметизации / Барабаш Д.Е., Шубин А.В., Борисов Ю.М.; заявл. 19.12.2005.; опубл. 20.06.2007.

165. Пат. 2179566 RU, МПК C09D5/34, C09D167/06, Шпатлевка(ее варианты) / Нуруллина Е.В.; Соловьева Н.Б.; Ликумович А.Г.; Самуилов Я.Д.; заявл. 19.10.1999; опубл. 20.02.2002.

166. Патент 52409 UA, МПК C09D 167/00, Суміш основи шпаклівки / Іващук З.А., Мікановіч Й.; заявл. 26.02.2010.; опубл. 25.08.2010.

167. Грезер Л. Промышленные полы новейшего поколения от Romex // Современные технологии. - №7. – 2008. – С. 10-11.

168. Пат. 2378306 RU, МПК C09D17/00, C09D133/04 Способ приготовления гелькоутного состава, используемого в производстве изделий из стеклопластика / Третьякова Л.В., Юшкина Т.А. и др.; заявл. 10.12.2007; опубл. 10.01.2010.

169. Пат. WO 2012125065 A1 Антиобледенительный состав / E.G. Zakaryan, Е.Г. Закарян, G.E. Zakaryan, Г.Е. Закарян; заявл. 16.06.2011; опубл. 29.09.2011.

170. Пат. 2418677 RU, МПК B29C67/24, C04B26/18 Искусственный камень / Гахари А.; заявл. 06.03.2007.; опубл. 20.05.2011.

171. Пат. 2284919 RU МПК B44F9/04; Способ формирования декоративного слоя при изготовлении искусственного камня / Худорожкова И.Ю, Худорожков Ю.Н.; заявл. 01.03.2005; опубл. 10.10.2006.

172. Пат. 2022944 RU, МПК C04B26/18, B32B13/00, Способ изготовления облицовочной плиты / Томаков П.И.; Петроченков Р.Г.; Булат Е.С.; заявл. 28.06.1991.; опубл. 15.11.1994.

173. Масюк А. С. Закономірності одержання полімер-силікатних композитів з водорозчинних силікатів та полімерів / А. С. Масюк, В. Є. Левицький // Східноєвропейський журнал передових технологій. – 2014. – №6/6 (72). – С. 29-33.

174. Лийв Э.Х. Методика определения физико-механических свойств полимерных композитов путем внедрения конусообразного индентора / Э.Х. Лийв, А.Д. Машегиров. – Талин: ЭстНИИИТИ, 1983.- 27с.

175. Deopura V.L. Polyesters and polyamides / V. L. Deopura, R. Alagirusamy, M. Joshi, B. Gupta // Woodhead Publishing in Textiles: Number 71. – 2008. – 592 p.

176. Студенцов В.Н. Отверждение и применение материалов на основе смеси трёх различных терморезактивных смол / В. Н. Студентов, Е. А. Скудаев, Р. В. Левин // Пластические массы. – 2013. - №4. – С. 30-33.

177. Ulrich Poth. Polyester und Alkydharze, 2., überarbeitete Auflage. Hannover: Vincentz Network , 2014. – 253 p.

178. Нелюб В.А. Новые материалы и технология изготовления деталей из стеклопластиков на основе полиэфирной матрицы / В.А. Нелюб // Композиционные материалы. Материаловедение. – 2012. - №7. – С. 30-33.

179. Li X., Fu W., Wang Y., Chen T., Liu X., Lin H. Solid-state NMR characterization of unsaturated polyester thermoset blends containing PEO–PPO–PEO block copolymers // Polymer. - 2008. - №49. – С. 2886-2897.

180. Daniel H. Builes, Agnieszka Tercjaka, Iñaki Mondragon. Nanostructured unsaturated polyester modified with poly[(ethylene oxide)-b-(propylene oxide)-b-(ethylene oxide)] triblock copolymer // Polymer. – 2012. - №53. – С.3669-3676.

181. Marino Xanthos. Functional Fillers for Plastics // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2005. – 451 p.

182. Zhang Y. et al. Dynamically asymmetric phase separation and morphological structure formation in the epoxy/polysulfone blends //Macromolecules. 2011. V. 44. №18. - P. 7465-7472.

183. Knuutinen U. Two case Studies of Unsaturated polyester composite art objects / U. Knuutinen, P. Kyllonen // e-PS. - 2006.- 3. – P. 11-19.

184. Feldman D. Composite Materials technology. Processes and Properties / D. Feldman, N. Mallick // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, vol. 30, issue 2. – 1992. - P. 343-343.

185. Collin G. Paints, Coatings and Solvents / G. Collin, D. Stoye // Chemie Ingenieur Technik. - 1993. – P. 51-58.

186. Hare C.H. Protective Coatings // Technology Publishing Company, Pittsburgh. - 1994. – 514 p.

187. Figurka O. Synthesis and characteristics of amino acid derivatives of 1,4-naphthoquinone / O. Figurka, V. Kochubei, S. Khomyak, M. Platonov, I. Martynyuk, O. Stadnichuk, Z. Gubriy, M. Kurka, V. Novikov // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 2015. – Vol. 7, № 4. – P. 1289-1294.

188. Самойлюк Д.С. (Катрук Д.С.) Фізико – хімічні закономірності твердження ненасичених поліестерів в присутності модифікаторів різної

природи / Д.С. Самойлюк (Д.С. Катрук), Т.В. Гуменецкий, В.Є. Левицкий // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів „Хімічні Каразінські читання – 2015” (ХКЧ’15). 20 – 22 квітня 2015р., Харк. націон. унів. ім.В.Н. Каразіна. - Тези доп. - 2015. – Харків – С. 241.

189. Эмануэль Н. М., Заиков Г.Е., Майзус З. Роль среды в радикально – цепных реакциях окисления органических соединений. - К. «Наука», 1973. – 279 с.

190. Бородина И.А., Козик В.В., Борило Л.П. Влияние природы силикатов на отверждение ненасыщенных полиэфирных смол // Известия Томского политехнического университета. 2005. - Т. 308. №3. – С. 118 – 122.

191. Иржак В.И. Топологическая структура и релаксационные свойства полимеров // Успехи химии, 2005. - Т. 74. - №10. - С. 1025-1056.

192. Розенберг Б.А. Микрофазовое разделение в отверждающихся многокомпонентных полимер-олигомерных системах // Рос. хим. ж., 2001. - т. XLV, № 5-6. – С. 23-31.

193. Piau J.-M., Piau M., The relevance of viscosity and slip early days in rheology and rheometry. J. Rheol., 2005. - Vol 49, №6. – P. 807-818.

194. Roller M. B. Rheology of Curing Thermosets: A Review. // Polym. Eng. Sci., 1986. - v. 26, No 6. - P. 432-440.

195. Катрук Д.С. Вплив полімерного модифікатора на процес структурування ненасиченої поліестерної смоли / Д.С. Катрук, О.М. Бораковська, В.Є. Левицкий // Вісник НУ “Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2017. - № 868. – С. 388-394 .

196. Липатова Т.Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наукова думка. 1973. – С. 39-49.

197. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения // СПб, Профессия, 2007. – 557 с.

198. Катрук Д.С. Особливості структурування ненасичених поліестерних смол у присутності полівінілхлориду / Д.С. Катрук, О.М. Бораковська, В.Є. Левицкий // IX Всеукраїнська наукова конференція



студентів та аспірантів „Хімічні Каразінські читання – 2017” (ХКЧ’17). – 18 - 20 квітня 2017 р., Харк. націон. унів. ім.В.Н. Каразіна. - Тези доп. - 2017. – Харків – С. 158.

199. Levytskyi V. Physicochemical properties of modified polyester-polyvinylchloride compositions / V. Levytskyi, D. Katruk, A. Shybanova, L. Bilyi, T. Humenets'kyi // *Materials Science*. – 2017. – Vol. 52, № 4. – P. 559-565.

200. Уилки, Ч. Поливинилхлорид / Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниэлс (ред.). Пер. с англ.. под ред. Г. Е. Заикова.- СПб:Профессия, 2007. – 728 с.

201. Hong, P. D.Light scattering studies on aggregation behavior of poly(vinyl chloride)/dioxane solutions / P. D. Hong, C. M. Chou, J. H. Chen // *Polymer*. – 2000. – v.41. – P. 5647-5654.

202. Катрук Д.С. Закономірності модифікування ненасичених поліестерів полівінілхлоридом в присутності діестерфтарлатних пластифікаторів / Д.С. Катрук, Ю.В. Ларук, В.Є. Левицький // VIII міжнародна науково-технічна конференція "Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості" (ARGIP-8), 16-21 травня 2016, м. Львів. - Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2016. – С. 166.

203. Катрук Д.С. Фізико-хімічні закономірності модифікування ненасичених поліестерів полівінілхлоридом / Д.С. Катрук, Т.В. Гуменецький, В.Є. Левицький // *Вісник НУ “Львівська політехніка”*: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2016. - №841. – С. 371-376.

204. Катрук Д.С. Особливості модифікування поліестерних смол полівінілхлоридом в присутності діестерфталатних пластифікаторів / Д.С. Катрук, Т.В. Гуменецький, В.Є. Левицький // VIII Відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук (ВМС-2016): Тези доповідей. Київ, Україна, 20-21 жовтня 2016 р. – С.42.

205. Катрук Д.С. Особливості модифікування полівінілхлоридом поліестерів / Д. Катрук // XVIII Наукова молодіжна конференція „Проблеми та досягнення сучасної хімії”, збірник тез доповідей. - Одеса, 2016. – С. 58.

206. Самойлюк Д.С. (Катрук Д.С.) Вплив силікатних наповнювачів на властивості модифікованих поліестерних композицій / Д.С. Самойлюк (Д.С. Катрук), Т.В. Гуменецький, В.Є. Левицький // Актуальні задачі сучасних технологій: зб. тез доповідей міжнар. наук.-техн. конф. молодих учених та студентів, 19–20 грудня 2014, Терн. націон. техн. ун-т ім. І. Пулюя. – Тези доп. – 2014. – Тернопіль. – С. 66.

207. Sharmila R.J., Premkumar S.M., Alagar M.J. Toughened polyester matrices for advanced composites // *Appl Polym Sci.* – 2007. №103. – С. 167-177.

208. Lin S.P. Volume shrinkages and mechanical properties of various fiber-reinforced hydroxyethyl methacrylate-polyurethane/unsaturated polyester composites / S.P. Lin, J.H. Shen, J.L. Han, Lee Y.J., K.H. Liao, J.T. Yeh // *Compos Sci Technol.* – 2008. - №68. – С. 709-717.

209. Батаев А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. – 384с.

210. Isa M.T. Effect of fiber type and combinations on the mechanical, physical and thermal stability properties of polyester hybrid composites / M.T. Isa, A.S. Ahmed, B.O. Aderemi, R.M. Taib, I.A. Mohammed-Dabo // *Comp. Part B.*, 2013. - 52. – P. 217-223.

211. Thanomsilp C., Hogg P.J. Penetration impact resistance of hybrid composites based on commingled yarn fabrics // *Comp. Sci. Technol.*, 2003. – 63. – P. 467-482.

212. Muhi R.J, Najim F., De Moura MFSF. The effect of hybridization on the GFRP behavior under high velocity impact // *Comp. Part B.*, 2009. – 40. – P. 783-803.

213. Самойлюк Д.С. (Катрук Д.С.) Технологічні особливості одержання та властивості модифікованих поліестерних композитів / Д.С. Самойлюк (Д.С. Катрук), В.Є. Левицький // *Хімічна промисловість України.* – 2015. – № 4 (129). – С. 36 - 40.

214. Тейтельбаум, Б. Я. Термомеханический анализ полимеров / М., «Наука». – 1979. – 236 с.

215. Катрук Д. Фізико-хімічні і технологічні закономірності одержання, морфологія і властивості поліестер - полівінілхлоридних композитів / Д. Катрук, В. Левицький // Міжнародна науково-технічна конференція „Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів”: зб. тез доповідей. – 21-23 вересня 2016 року, м. Львів – Львів: Растр-7, 2016. – С. 26.

216. Самойлюк Д.С. (Катрук Д.С.) Антикоровісні покриття на основі модифікованих поліестерних смол / Д.С. Самойлюк (Д.С. Катрук), В.Є. Левицький // „Наукова Україна”. Збірник матеріалів Всеукраїнської наукової конференції з міжнародною участю 25 травня 2015р. – Дніпропетровськ: «SeKum Software», 2015 – С. 334 – 335.

217. Пат. 112823 Україна, МПК С08L 67/06 Поліестерна композиція / Левицький В.Є., Самойлюк Д.С. (Катрук Д.С.); заявник і власник патенту – Національний університет «Львівська політехніка». – №а201506692 заявл. 06.07.2015., опуб. 25.10.2016. Бюл. №20.

218. Бабаевский П. Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие; Пер. с англ./ Под ред. П. Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981. – 736 с.

219. Кнунянц И.Л. Краткая химическая энциклопедия. Том 4. / Редкол.: Кнунянц И. Л. (отв. ред. ) и др. – М.: Сов. энцикл. - 1965. – 596 с.

220. Коршак В.В. Итоги науки. Химические науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Том 7. – М.: Изд-во академии наук СССР. - 1961. - 726 с.

221. Масюк А. Полімер – силікатні композити та поліестерні матеріали на їх основі / А. Масюк, Д. Самойлюк (Д. Катрук), В. Левицький // Актуальні проблеми хімії та технології органічних продуктів (АРСТОС2): матеріали II Міжнародної наукової конференції – 5-7 листопада 2015 року, м. Львів – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2015. – С.67.

222. Самойлюк Д.С. (Катрук Д.С.) Закономірності тверднення ненасичених поліестерів в присутності полівінілхлориду та полімер – силікатних наповнювачів / Д.С. Самойлюк (Д.С. Катрук), В.Є. Левицький //

VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». Тези доповідей. IV Том. 27 – 29 квітня 2015 р. - Дніпропетровськ – С. 115-116.

223. Соломатов В.И., Бобрышев А.Н., Химмлер К.Г. Полимерные композиционные материалы в строительстве/ Под ред. В.И. Соломатова. – М.: Стройизд., 1988. – 312с.

224. Самойлюк Д.С. (Катрук Д.С.) Закономірності структурування модифікованих полівінілхлоридом поліестерних композитів / Д.С. Самойлюк (Д.С. Катрук), В.Є. Левицький, Т.В. Гуменецький, О.М. Фігурка // Вісник НУ “Львівська політехніка”, Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2015. - №812. – С. 388-393.

225. Levytskyi V. Thermoplastic and thermoset composites based on modified polymer-silicate fillers / V. Levytskyi, Yu. Laruk, A. Masyuk, D. Samoiliuk (D. Katruk) // Міжнародна науково-технічна конференція “Технологічні і конструктивні аспекти сучасних методів переробки композитів і нанокompозитів”, 18-19 лютого 2015р.: тези доп. – Львів, 2015. – С. 12.

226. Levytskyi V. Regularities of obtaining, morphology and properties of metal-containing polymer-silicate materials and polyester composites on their basis / V. Levytskyi, A. Masyuk, D. Katruk, M. Bratychak / Chemistry & Chemical Technology. – 2016. –Vol. 10. – No. 1. – P. 35-40.

227. Samoiliuk D. (Katruk D.) Polyester composites with metal – silicate fillers / D. Samoiliuk (D. Katruk), T. Humenetskyi, L. Bilyi, V. Levytskyi // Міжнародна науково – технічна конференція „Технологічні і конструктивні аспекти сучасних методів переробки композитів і нанокompозитів”: 18-19 лютого 2015: тези допов., Львів, Україна, 2015. – С. 31.

228. Levytskyi V. The morphology and properties of polymer - silicate composite and polyester materials based on them / V. Levytskyi, A. Masyuk, D. Samoiliuk (D. Katruk), L. Bilyi, T. Humenetskyi // Materials Science. – 2016. – Vol. 52, № 1. – P. 17-24.

229. Katruk D. Influence of poly(vinyl chloride) and polymer-silicate fillers on the properties of polyester resin / D. Katruk, V. Levytskyi // Матеріали V Міжнародного молодіжного наукового форуму „Litteris et Artibus”. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2015 – С. 388 – 389.

230. Levytskyi V., Laruk Y., Samoiliuk D., Humenetskyi T. Modified poly(vinyl chloride) and polyester composites with polymer – inorganic fillers // Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. Monography. Lublin University of Technology. Lublin. - 2015. - Vol. III – P. 92 - 102.

231. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 1987.– 224 с.

232. Romagnoli R. and Vetere V.F. Heterogeneous reaction between steel and zinc phosphate // Corrosion. – 1995. – 51, N2. – P.116–123.; G.Blustein, M.C.Deya, R.Romagnoli, B.del Amo. Three generations of inorganic phosphates in solvent and water-borne paints: A synergism case. Applied Surface Science 252 (2005) – P.1386–1397.

233. Катрук Д. Модифіковані поліестерні антикорозійні покриття / Д. Катрук, Т. Гуменецький, В. Левицький // Міжнародна науково-технічна конференція „Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів”: зб. тез доповідей. – 21-23 вересня 2016 року, м. Львів – Львів: Растр-7, 2016. – С. 52.

234. Цьокан І. Покриття на основі модифікованих поліестерних композитів / І. Цьокан, Д. Самойлюк (Д. Катрук), В. Левицький // П'ятнадцята наукова конференція „Львівські хімічні читання – 2015”, Львів. Націон. унів. ім..І.Франка, 24-27 травня 2015 р.: зб. тез допов. – Львів, 2015. – Т5. – С.332.

235. Mazumdar Sanjak K.Composites manufacturing: materials, product, and process engineering, CRC Press LLC, Boca Raton, 2002. – 416 p.; Long A.C., Composites forming technologies, Cambridge : Woodhead, 2007. – 328 p.

236. Alvarez-Castillo A., Castafio V.M. Modification of polyester resins by an oligomeric additive // *Polymer Bulletin*, 1995. - 35. - P. 187-194.

237. Patel R.B., Patel K.S., Patel R.N., Patel K.D. Thermal and mechanical properties of modified polyester resin and jute composite // *Der Chemica Sinica*, 2014. - 5(1). - P. 47-54.

238. Козлов Г.В. Особенности механического поведения нанонаполненных термопластичных композитов в рамках фрактального анализа / Г.В. Козлов, З.Х. Афашагова, Ю.Г. Яновский, Ю.Н. Карнет // *Механика композиционных материалов и конструкций*, 2009. - Т.15. №1. - С. 137-148.

239. Стухляк П.Д. Вплив об'єму зовнішніх поверхневих шарів навколо часток наповнювача (карбіда бору) на залишкові напруження у епоксикомпозитах / П.Д. Стухляк, І.Г. Добротвор, І.Т. Сорівка, К.М. Мороз // *Науковий вісник ХДМІ*, 2011. - № 1 (4). – С. 253-262.

240. Пат. 121376, Україна МПК C08L 67/06, C08L 27/06, C04B 26/18 Поліестерний матеріал / Левицький В.Є., Катрук Д.С.; заявник і власник патенту – Національний університет «Львівська політехніка». – № u201701871 заявл. 27.02.17.; опубл. 11.12.17. Бюл. №23.

241. Мощенок В.И. Новые методы определения твердости материалов : монография / В.И. Мощенок. - Х. : ХНАДУ, 2012. - 324 с.

242. Katruk D. The effect of Poly (vinyl chloride) and filler on technological properties of polyester composites / D. Katruk, V. Levytskyi // *Матеріали VII Міжнародного молодіжного наукового форуму „Litteris et Artibus 2017”*. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2017 – С. 72-73.

243. Левицький В.Є. Фізико-хімічні закономірності одержання і властивості поліестер-полівінілхлоридних композицій / В.Є. Левицький, Д.С. Катрук, А.М. Шибанова, Л.М. Білий, Т.В. Гуменецький // *Фізико – хімічна механіка матеріалів – Львів*. – 2016. - №4. – С. 100-105.

244. Paul D., Newman S., *Polymer Blends*. Academic Press, Vol. 1, 2012. – 501 p.

245. Левицький В.Є. Вплив полівінілхлориду на хімічну та термічну тривкість високонаповнених поліестерних композитів / В.Є. Левицький, Д.С. Катрук, В.В. Кочубей, Т.В. Гуменецький, Л.М. Білий, А.С. Масюк // Фізико – хімічна механіка матеріалів. – Львів. – 2017. - №3. – С. 86-92.

246. Сравнительная оценка действия ЭКОПИРЕНА и других гидроксидных наполнителей антипиренов в трудногорючих ПВХ-композициях // Полимерные материалы. Выпуск 11, 2010. – Электронный ресурс <http://www.polymerbranch.com/magazine/archive/viewdoc/2010/11/1400.html>.

247. Евтушенко Г.Н. Перспективы развития производства ненасыщенных полиэфирных смол / Г.Н. Евтушенко, Ю.М. Евтушенко, Д.В. Симонов // Двойные технологии. – 2010. – 53, № 4. – С. 65-69.

248. Levytskyi V. Regularities of Obtaining, Morphology and Properties of Metal-Containing Polymer-Silicate Materials and Polyester Composites on their Basis / V. Levytskyi, A. Masyuk, D. Katruk, M. Bratychak // Chemistry&Chemikal Technology. – 2016. – 10, № 1. – P. 35-40.

**ДОДАТКИ**



## ДОДАТОК 1

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»



«ЗАТВЕРДЖЕНО»  
Проректор з наукової роботи  
проф. Чухрай Н.І.  
\_\_\_\_\_ 2016

## ТИМЧАСОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ РЕГЛАМЕНТ

На виготовлення експериментальної партії  
поліестер – полівінілхлоридного композиту масою 100 кг

«РОЗРОБЛЕНО»  
Професор кафедри ХТПП  
\_\_\_\_\_ Левицький В.С.

Аспірант кафедри ХТПП  
\_\_\_\_\_ Катрук Д.С.

Термін дії регламенту до  
31.12.2017

*Handwritten signature*

## Зміст

1. Характеристика продукції, яка виготовляється та вихідні продукти
  2. Матеріальний баланс процесу
  3. Опис технологічного процесу
  4. Норми технологічного режиму
  5. Можливі неполадки технологічного режиму, їх причини і способи усунення
  6. Загальні положення роботи технологічної лінії при нормальних умовах
  7. Аналітичний контроль виробництва
  8. Основні правила безпеки ведення технологічного процесу
  9. Правила аварійної зупинки процесу
  10. Відходи виробництва, стічні води і викиди в атмосферу
  11. Технологічна схема
- Додаток 1  
Додаток 2

		Підп. і дата		Ине. № дубл.		Взам. інв. №		Підп. і дата		
Іне. № орг.		82						Підп. і дата 20.11.16		
Зм.	Арк	№ докум.	Підп.	Дата						
Розроб.		Катрук Д.С.	<i>Д. Катрук</i>	08.11.16	Тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії поліестер – полівінілхлоридного композиту масою 100 кг					
Перевірів		Левицький В.Є.	<i>В. Левицький</i>	08.11.16						
Н.Контр.		Мельник Ю.Я.	<i>Ю. Мельник</i>	10.11.16						
Затверд.										
					Літ.	Арквш	Арквшів			
						1	12			

## Зміст

1. Характеристика продукції, яка виготовляється та вихідні продукти
  2. Матеріальний баланс процесу
  3. Опис технологічного процесу
  4. Норми технологічного режиму
  5. Можливі неполадки технологічного режиму, їх причини і способи усунення
  6. Загальні положення роботи технологічної лінії при нормальних умовах
  7. Аналітичний контроль виробництва
  8. Основні правила безпеки ведення технологічного процесу
  9. Правила аварійної зупинки процесу
  10. Відходи виробництва, стічні води і викиди в атмосферу
  11. Технологічна схема
- Додаток 1  
Додаток 2

## 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКЦІЇ, ЯКА ВИГОТОВЛЯЄТЬСЯ ТА ВИХІДНІ ПРОДУКТИ

Модифіковані полівінілхлоридом поліестерні композити з дрібнодисперсними неорганічними наповнювачами – високонаповнені композиційні матеріали, що характеризуються високою адгезією до поверхні різноманітних матеріалів, пониженим рівнем технологічної усадки, підвищеною стійкістю до дії агресивних середовищ та високою вологостійкістю. Вироби на їх основі можуть використовуватися як основи для клеїв, заливних компаундів, зв'язних у виробництві прес – матеріалів, склопластиків, наливних підлог, штучного каменю тощо. Поліестер – полівінілхлоридні композити з дрібнодисперсними неорганічними наповнювачами можуть бути використані без додатків або в сумішах з термопластами.

Склад вихідної сировини наведений в таблиці 1.1.

Вихідні компоненти повинні відповідати вимогам наведеним в табл. 1.2.

**Таблиця 1.1.**

Склад вихідної сировини для створення поліестер – полівінілхлоридного  
КОМПОЗИТУ

№ з/п	Назва сировини	Нормативний документ	Склад вихідної сировини мас. ч.
1	Ненасичена поліестерна смола (НПЕС)	ГОСТ 27952-88	100 ± 0,5
2	Прискорювач кобальту нафтенат (НК)	ТУ 6-05-1075-76	0,3 ± 0,01
3	Ініціатор пероксид метилетилкетону в диметилфталаті (Метох-50)	ISO 9001:2000	2,0 ± 0,02
4	Дрібнодисперсний неорганічний наповнювач	ГОСТ 12085-88 ГОСТ 8136-85	100 ± 0,05
5	Полімерний модифікатор полівінілхлорид (ПВХ)	ГОСТ 14332-78	20 ± 0,05
6	Пластифікатор дибутилфталат (ДФФ)	ГОСТ 8728-88	10 ± 0,05
7	Пігмент	ГОСТ 8135-74	1,0 ± 0,05

**Таблиця 1.2.**

Характеристика вихідної сировини

№ з/п	Найменування сировини	Номер ISO, ГОСТ або ТУ	Показники по ISO, ГОСТ або ТУ	Показники обов'язкові для перевірки	Примітки методи досліджень
1	Ненасичена поліестерна смола	ГОСТ 27952-88	1. Зовнішній вигляд-в'язка рідина від світло-жовтого, жовтого, зеленого або коричневого кольору, без механічних домішок та включень, видимих неозброєним оком. 2. Масова доля стиролу – 30-39% 3. Густина – 1,137-1,180 г/см <sup>3</sup> . 4. Динамічна в'язкість по ВЗ-246 – 16-32 с. 4. Час желатинізації при 25 °С – 5-200 хв.	1. Зовнішній вигляд. 2. Густина. 3. Динамічна в'язкість.	ГОСТ 27952-88  ГОСТ 18329-73 ГОСТ 8420
2	Прискорювач кобальту нафтенат	ТУ 6-05-1075-76	1. Зовнішній вигляд – низькомолекулярна рідина від рожевого до темно-фіолетового кольору, без включень. Допускається помутніння.	1. Зовнішній вигляд.	ТУ 6-05-1075-76

			2. Масова доля кобальту – 1,2 - 1,5 %. 3. Густина при 20 °С – 0,92 - 0,95 г/см <sup>3</sup> .		
3	Ініціатор пероксид метилетилкетону в диметилфталаті (Метох-50)	ISO 9001 : 2000	1. Зовнішній вигляд – прозора рідина, злегка забарвлена в жовтий колір. 2. Масова доля пероксиду – 35-37 %. 3. Масова доля розчинника – 59-61 %. 4. Густина при 20 °С – 1,17 г/см <sup>3</sup> . 5. Масова доля активного кисню – 9,3-9,8 %. 6. Розчинність у фталатах та інших органічних розчинниках.	1. Зовнішній вигляд. 2. Густина.	ISO 9001:2000
4	Неорганічний наповнювач	ГОСТ 12085-88 ГОСТ 8136-85	1. Зовнішній вигляд – дрібнодисперсний порошок білого кольору. 2. Просіювання – не менше 90 % мас.	1. Зовнішній вигляд. 2. Просіювання	ГОСТ 12085-88 ГОСТ 8136-85 ГОСТ 6613-86
5	Полімерний модифікатор ПВХ	ГОСТ 14332-78	1. Зовнішній вигляд – однорідний порошок білого кольору. 2. Коефіцієнт Фікенчера – 66. 3. Насипна густина - 450-550 кг/м <sup>3</sup> . 4. Сипучість – не більше 20 с. 5. Масова доля вологи та летких – не більше 0,3 %.	1. Зовнішній вигляд. 2. Насипна густина. 3. Сипучість.	ГОСТ 14332-78 ГОСТ 11035 ГОСТ 25139
6	Пластифікатор дибутилфталат	ГОСТ 8728-88	1. Зовнішній вигляд – в'язка рідина без механічних включень. 3. Густина – 1045 кг/м <sup>3</sup> . 4. Динамічна в'язкість при 25 °С – 20 - 30 мПа·с.	1. Зовнішній вигляд. 2. Густина.	ГОСТ 8728-88 ГОСТ 18329-73
7	Пігмент	ГОСТ 8135-74	1. Зовнішній вигляд – дрібнодисперсний порошок червоно-коричневого кольору. 2. Просіювання – не менше 90 % мас.	1. Зовнішній вигляд. 2. Просіювання	ГОСТ 8135-74 ГОСТ 6613-86

## 2. МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС ПРОЦЕСУ

Таблиця 2.1.

Коефіцієнти технологічних втрат на стадіях технологічного процесу

№ з/п	Стадія процесу	Коеф. технологічних втрат
1	Підготовка сировини: а) сушіння дрібнодисперсних неорганічних наповнювачів, полімерного модифікатора та пігменту	0,05
2	Змішування ненасиченої поліестерної смоли та кобальту нафтенату	0,01
3	Змішування дрібнодисперсних неорганічних наповнювачів та полімерного модифікатора	0,01
4	Змішування пігменту, ініціатору, дрібнодисперсних неорганічних наповнювачів, полімерного модифікатора та пластифікатора	0,01
5	Змішування суміші НПЕС і НК з сумішшю дрібнодисперсних неорганічних наповнювачів і полімерного модифікатора	0,02
6	Пакування	0,02

**Таблиця 2.2.**

Норми витрати сировини на 1 кг поліестер – полівінілхлоридного композиту  
(з урахуванням втрат)

№ з/п	Назва сировини	Нормативний документ	Витрата на 1 кг матеріалу, кг
1	Ненасичена поліестерна смола	ГОСТ 27952-88	1,05
2	Прискорювач кобальту нафтенат	ТУ 6-05-1075-76	0,013
3	Ініціатор пероксид метилетилкетону в диметилфталаті (Метох-50)	ISO 9001:2000	0,03
4	Дрібнодисперсні неорганічні наповнювачі	ГОСТ 12085-88 ГОСТ 8136-85	1,10
5	Полімерний модифікатор полівінілхлорид	ГОСТ 14332-78	0,3
6	Пластифікатор дибутилфталат	ГОСТ 8728-88	0,11
7	Пігмент	ГОСТ 8135-74	0,07

### 3. ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

Процес отримання поліестер - полівінілхлоридного композиту періодичний і складається із таких стадій:

1. Підготовка сировини:

а) сушіння дрібнодисперсних неорганічних наповнювачів, полімерного модифікатора та пігменту;

2. Змішування ненасиченої поліестерної смоли та кобальту нафтенату;

3. Змішування дрібнодисперсних неорганічних наповнювачів та полімерного модифікатора;

4. Змішування пігменту, ініціатору, дрібнодисперсних неорганічних наповнювачів і полімерного модифікатора та пластифікатора;

5. Змішування суміші НПЕС і НК з сумішшю дрібнодисперсних неорганічних наповнювачів і полімерного модифікатора;

6. Пакування.

#### 3.1. Підготовка сировини

Для виготовлення поліестер - полівінілхлоридного композиту використовується сировина при наявності паспорту якості.

Сировина, яка поступає на виробництво, аналізується в лабораторії за показниками для перевірки якості. Ненасичену поліестерну смолу слід захищати від попадання сонячних променів, зберігати в щільно закритих, оригінальних упаковках при температурі до 25 °С, в сухих і провітрюваних приміщеннях пристосованих до зберігання легкозаймистих матеріалів. Пластифікатор, прискорювач та ініціатор необхідно зберігати в щільно закритих ємностях, що запобігають попадання прямих сонячних променів та інших видів тепла при температурі не вище 25 °С і не нижче 2 °С. Пігмент, дрібнодисперсні неорганічні наповнювачі та полімерний модифікатор слід зберігати в закритих ємностях, що запобігають попадання вологи з навколишнього середовища.

Транспортування і зберігання НПЕС - згідно ГОСТ 27952-88.

Транспортування і зберігання нафтенату кобальту - згідно ТУ 6-05-1075-76.

Транспортування і зберігання ініціатору - згідно ISO 9001:2000.

Транспортування і зберігання неорганічних наповнювачів - згідно ГОСТ 12085-88, ГОСТ 8136-85 .

Транспортування і зберігання полівінілхлориду - згідно ГОСТ 14332-78.

Транспортування і зберігання дибутилфталату - згідно ГОСТ 8728-88.  
Транспортування і зберігання пігменту - згідно ГОСТ 8135-74.

### 3.1.1. Сушіння дрібнодисперсних неорганічних наповнювачів, полімерного модифікатора та пігменту

Дрібнодисперсні неорганічні наповнювачі, полімерний модифікатор та пігмент перед використанням сушать. Для цього використовують сушарки марки 2В-151, ТУ 64-1-941-72 при температурі 50-60 °С. Висушені наповнювачі бажано зберігати в ексикаторі типу Е-140 або Е250, ГОСТ 6371-73, над силікагелем.

### 3.2. Опис технологічної схеми

Згідно запропонованої принципової технологічної схеми ненасичена поліестерна смола з ємності 1 подається в змішувач 9, куди залежно від типу смоли додається дозована кількість прискорювача – кобальту нафтенату із ємності 2. Процес змішування компонентів відбувається за температури 20 - 25 °С впродовж 10 – 15 хв.

Дрібнодисперсні неорганічні наповнювачі з ємності 3 і (або) ємності 4 та полімерний модифікатор полівінілхлорид з ємності 5 подаються в змішувач барабанного типу 10. Процес перемішування здійснюють за температури 20 - 25 °С впродовж 20 - 30 хв.

У змішувач 11 із ємності 6 та ємності 7 подається пігментний наповнювач та дозована кількість ініціатора процесу тверднення ненасиченої поліестерної смоли - пероксид метилетилкетону в диметилфталаті (Метох-50) відповідно. Туди ж завантажують суміш дрібнодисперсних неорганічних наповнювачів і полімерного модифікатора зі змішувача 10, а також із ємності 8 подається пластифікатор дибутилфталат. Процес змішування всіх компонентів здійснюється за температури 20 – 25 °С впродовж 20 – 25 хв.

Після завершення процесу перемішування із змішувачів 9 та 10 компоненти подаються у змішувач 12, де відбувається перемішування суміші впродовж 20 – 30 хв за температури 20 – 25 °С, а також деяке набрякання полімерного модифікатора в ненасиченій поліестерній смолі. Отримані таким чином суміші компонентів із змішувачів 11 і 12 під тиском вивантажуються в машину 13 для наступного фасування. В пакувальній машині 13 здійснюється процес пакування двох компонентів в один циліндричний двохкамерний рукав з поліетиленової плівки за принципом «рукав в рукаві».

Перший компонент: суміш ненасиченої поліестерної смоли с полімерним модифікатором та неорганічними наповнювачами у співвідношення 1:1, дозується в рукав діаметром приблизно 50 мм та товщиною плівки 250 мкм. Другий компонент: суміш пасти ініціатора, пластифікатора з пігментами, наповнювачами і модифікатором у співвідношенні 1:4, дозується в менший рукав діаметром приблизно 4 мм та товщиною поліетиленової плівки 100 мкм. Довжина отриманої капсули запаяної з обох сторін повинна бути в межах від 200 до 1000 мм. Отримана таким чином капсула повинна мати максимальну герметичність для уникнення передчасного змішування між собою компонентів ампули.

## 4. НОРМИ ТЕХНОЛОГІЧНОГО РЕЖИМУ

Таблиця 4.1

Норми технологічного режиму

№ з/п	Найменування операції	Тривалість, год	Температура, °С	Тиск, МПа
1	Приготування сировини: а) сушіння дрібнодисперсних	2-3	50-60	0,1

	неорганічних наповнювачів; б) сушіння полімерного модифікатора; в) сушіння пігменту.			
2	Змішування ненасиченої поліестерної смоли та кобальту нафтенату	0,2-0,25	18-23	0,1
3	Змішування неорганічних наповнювачів та полімерного модифікатора	0,3-0,5	20-25	0,1
4	Змішування пігменту, ініціатору, неорганічних наповнювачів, полімерного модифікатора та пластифікатора	0,3-0,35	20-25	0,1
5	Змішування суміші НПЕС і НК з сумішшю неорганічних наповнювачів і полімерного модифікатора	0,3-0,5	18-23	0,1
6	Пакування	0,25	20-25	0,1

## 5. МОЖЛИВІ НЕПОЛАДКИ ТА СПОСОБИ ЇХ УСУНЕННЯ

Таблиця 5.1.

### Можливі неполадки та способи їх усунення

№ з/п	Описання неполадок	Можливі причини	Дії персоналу і способи усунення неполадок
1	Налипання осаду на мішалку та стінки змішувача	Неоптимальна швидкість обертів мішалки	Відрегулювати оберти мішалки
2	Зупинка мішалки змішувача	Поломка електродвигуна	Зупинити подачу сировини Усунути несправність
3	Підвищена в'язкість композиції	Надлишковий вміст наповнювачів	Відрегулювати подачу наповнювачів

## 6. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ РОБОТИ ЛІНІЇ ЗА НОРМАЛЬНИХ УМОВ

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

Усі, хто працюють на виробництві поліестер - полівінілхлоридних композитів мають бути забезпечені спеціальним одягом згідно з ДСТУ EN 340-2001 та ГОСТ 27654-88, захисними окулярами згідно з ДСТУ EN 166-2001, засобами захисту рук згідно з ДСТУ EN 421-2001.

Контроль повітря робочої зони необхідно здійснювати згідно з методичними вказівками "Контроль вмісту шкідливих речовин в повітрі робочої зони" № 3936.

Приміщення, освітлення, устаткування і технологічні операції під час виробництва мають відповідати ДБН В.2.5-28-2006, ГОСТ 12.2.003-91, ГОСТ 12.3.002-75, ГОСТ 12.1.003-83 та СП 1042. Під час виробництва поліестер - полівінілхлоридних композитів слід дотримуватися заходів, що гарантують безпеку праці і керуватися вимогами ДСТУ 2272-93, ДСТУ 2273

Щоб уникнути електротравм, слід передбачити надійне заземлення електроустановок та ізолювання електропроводок і керуватися вимогами, ГОСТ 12.1.018-93, "Правилами технической эксплуатации электроустановок потребителей" та "Правилами техники безопасности при эксплуатации установок потребителей", затвердженими Держелектронаглядом 21.12.84р.

Загальні санітарно-гігієнічні вимоги до повітря робочої зони під час технологічного процесу виробництва поліестер - полівінілхлоридних композитів мають відповідати ГОСТ 12.1.005-88.



У виробничому приміщенні, де виробляється поліестер - полівінілхлоридний композит, має бути передбачена припливно-витяжна вентиляція точно за кратністю повітрообміну згідно з ДБН В.2.5-67:2013.

Приміщення має відповідати вимогам пожежної безпеки згідно з ДСТУ 2272-93.

## 7. АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕСУ

Таблиця 7.1.

### Аналітичний контроль процесу

№ з/п	Найменування стадії процесу	Контрольні параметри ISO, ГОСТ або ТУ	Частота контролю	Норми або технологічні показники	Методи випробувань, засоби контролю
1	Ненасичена поліестерна смола	1. Зовнішній вигляд	Кожна партія	В'язка рідина від світло-жовтого, жовтого, зеленого або коричневого кольору, без механічних домішок та включень не більше 16-32 с.	ГОСТ 27952-88
		2. Динамічна в'язкість	Кожна партія		ГОСТ 8420
2	Прискорювач кобальту нафтенат	Зовнішній вигляд	Кожна партія	Рідина від рожевого до темно-фіолетового кольору, без включень	ТУ 6-05-1075-76
3	Ініціатор пероксид метилетилкетону в диметилфталаті (Metox-50)	Зовнішній вигляд	Кожна партія	Прозора рідина, злегка забарвлена в жовтий колір	ISO 9001:2000
4	Сушіння дрібнодисперсного неорганічного наповнювача	Вміст вологи	Кожна партія	не більше 2 %	Гравіметричний метод кількісного аналізу
5	Сушіння полімерного модифікатора полівінілхлориду	Вміст вологи	Кожна партія	не більше 2 %	Гравіметричний метод кількісного аналізу
6	Сушіння пігменту	Вміст вологи	Кожна партія	не більше 2 %	Гравіметричний метод кількісного аналізу
7	Змішування НПЕС та НК	Однорідність середовища	Кожна партія	Згідно стандартних зразків	ISO 787/1-82
8	Змішування наповнювачів і модифікатора	Однорідність суміші	Кожна партія	Згідно стандартних зразків	ISO 787/1-82
9	Змішування ініціатора, пігменту, пластифікатора, наповнювачів і модифікатора	Однорідність суміші	Кожна партія	Згідно стандартних зразків	ISO 787/1-82
10	Змішування смоли, наповнювачів і модифікатора	В'язкість	Кожна партія	Згідно стандартних зразків	Віскозиметр ВПЖ-2, ГОСТ 10028-81

11	Пакування	Маса	Кожна партія	10 кг	Ваги типу РН-10Ц134, ТУ 26-06-575
----	-----------	------	--------------	-------	-----------------------------------

## 8. ОСНОВНІ ПРАВИЛА БЕЗПЕКИ ВВЕДЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

Допуск робітників до роботи дозволяється після проведення інструктажу, навчання на робочому місці і здачі екзаменів, згідно ДНАОП 0.00-4.12-99.

Виробничий процес отримання поліестер - полівінілхлоридних композитів згідно протипожежним нормам - ОНТП 24-86, відноситься до категорії Б, за санітарними нормами - СН 245-71, до групи III-б. За класифікацією ПУЕ - до класу В-Іг та П-1.

Причиною аварій, пожеж, нещасних випадків може бути порушення правил експлуатації обладнання, порушення технологічного режиму і правил ТБ.

Для попередження таких випадків необхідно притримуватись наступного:

1. Строго витримувати норми технологічного режиму;
2. Експлуатувати обладнання згідно правил його експлуатації;
3. Строго слідкувати за справністю заземлення електрообладнання;
4. Працювати у відповідному спецодязі (халат, черевики).

Для гасіння пожежі застосовуються вуглекислотні вогнегасники, пісок, покривала.

Готовий продукт не вибухонебезпечний, не токсичний.

Правила безпечної роботи з вогне- і вибухонебезпечними речовинами, з їдкими і шкідливими речовинами, а також заходи безпеки при митті хімічного посуду наведені в додатках.

## 9. ПРАВИЛА АВАРІЙНОЇ ЗУПИНКИ ПРОЦЕСУ

Аварійна зупинка проводиться при припиненні подачі на виробництво електроенергії, у випадку загорання. Для аварійної зупинки процесу потрібно відключити все електрообладнання, і прийняти заходи до усунення несправності або ліквідації пожежі.

Для запобігання аварії в результаті порушення технологічного процесу необхідно чітко притримуватися норм положень по техніці безпеки і виробничій санітарії, чітко виконувати інструкції по обслуговуванню апаратури, не допускати порушення встановленого технологічного режиму, слідкувати за станом обладнання і своєчасно усувати дефекти.

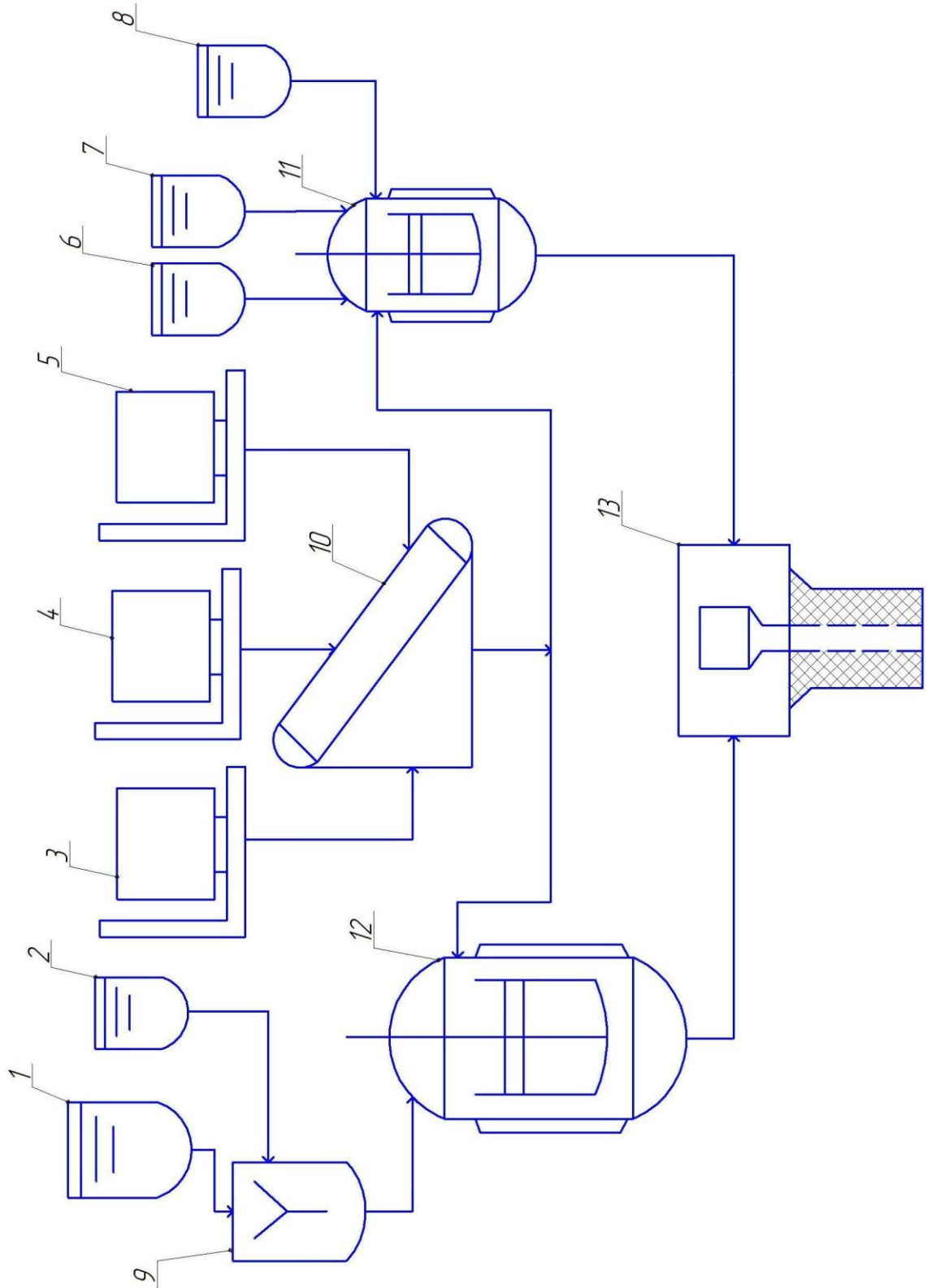
## 10. ВІДХОДИ, СТІЧНІ ВОДИ І ВИКИДИ В АТМОСФЕРУ

Стічні води при одержанні поліестер - полівінілхлоридних композитів відсутні.

Викидів в атмосферу при одержанні поліестер - полівінілхлоридних композитів немає.

Для промивання обладнання використовують органічні розчинники, зокрема уайт-спірит, тоуол, бензол. Після промивання розчинники йдуть на регенерацію.

## 11. ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА



## ІНСТРУКЦІЯ З ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ ОДЕРЖАННІ ПОЛІЕСТЕР-ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНОГО КОМПОЗИТУ

Дана інструкція поширюється на усі роботи, що проводяться при одержанні поліестер–полівінілхлоридного композиту: сушіння неорганічних наповнювачів, модифікатора ПВХ та пігменту, приготування суміші компонентів, пакування.

При одержанні поліестер – полівінілхлоридного композиту використовують НПС, прискорювач НК, неорганічні наповнювачі, модифікатор ПВХ, пластифікатор ДБФ, пігмент та ініціатор Metox-50. Шкідлива дія ненасиченої поліестерної смоли визначається кількістю незаполімеризованого мономеру – стиролу, який міститься в полімері. Стирол має як наркотичну, так і специфічну дію на організм, здійснюючи вплив на нервову систему, кровотворення і печінку. Ініціатори тверднення і прискорювач нафтенат кобальту викликають подразнення слизових оболонок очей та шкіри при дотику до неї. При вдиханні пилу полівінілхлориду, неорганічних наповнювачів чи пігментів можливі запалення легенів та бронхів. При попаданні у травний тракт можливі нудота тощо. Пластифікатор ДБФ має слаботоксичні властивості, однак при великих концентраціях у повітрі може викликати ураження печінки та слизових оболонок.

При роботі використовують електроприлади, електронагрівні пристрої та установки, згідно НПАОП 40.1-1.32-01. До роботи на виробництві допускаються особи, які пройшли інструктаж з т/б і склали іспит, згідно НПАОП 0.00-4.12-99. При нещасних випадках або при появі небезпеки аварії треба припинити роботу, знеструмити приміщення, 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, респіратор, гумовий фартух);
- наявність індивідуальних засобів пожежогасіння (вуглекислотний та хімічний вогнегасник, покривало, пісок).

Після перевірки працівник включає витяжну вентиляцію, одягає спецодяг і приступає до роботи.

### Заходи першої допомоги

У випадку ураження працівника електричним струмом необхідно відключити струм, винести потерпілого на повітря, при необхідності зробити штучне дихання. Про випадок повідомити керівництво.

При пораненні склом край рани застити йодом і накласти стерильну пов'язку. При пораненні вен накладають джгут вище рани, прикріплюють записку із зазначенням часу накладання джгута.

При термічних опіках першого ступеню (почервоніння) на опік накладають спиртовий компрес, після чого змащують маззю від 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 працівників, терміново повідомляють керівництво.

*Додаток 2***ІНСТРУКЦІЯ З ПРОТИПОЖЕЖНОЇ ТЕХНІКИ ПРИ ОДЕРЖАННІ  
ПОЛІЕСТЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕР-  
СИЛІКАТНИХ КОМПОЗИТІВ**

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 порошковий), при діючій вентиляції і наявності води.
3. При роботі з горючими речовинами дозволяється користуватись нагрівними приладами з закритими спіралями.
4. Запаси легкозаймистих рідин на ділянці не повинні перевищувати денної норми, але не більше 3 літрів. В кінці робочого дня залишки необхідно здати на склад. Всі горючі речовини необхідно зберігати в спеціальних металічних ящиках з азбестовим футеруванням та подушкою з піску.
5. Балони з горючими газами ставити в окремих приміщеннях на відстані від нагрівних приладів та вогню, згідно НПАОП 0.00-1.41-88.
6. У випадку виникнення пожежі слід терміново повідомити пожежну службу. Відключити подачу електроенергії та приступити до гасіння, використовуючи індивідуальні засоби пожежогасіння.
7. При займанні ЛЗР та інших хімічних речовин використовувати пінний вогнегасник, пісок, ковдру, а також розпилену воду.
8. При займанні електрообладнання або електропроводки - вуглекислотний вогнегасник типу ВВК.

## ДОДАТОК 2

ТзОВ "КОМПАНІЯ ВЕЕМ-МЕТАЛАВТОПРОМ"  
Ltd  
Україна, м. Львів, 79035 вул. Зелена 149г.  
UKRAINE  
Тел: 70-46-30; 70-15-38, 44-21-92.  
442192.  
Факс: 70-15-38  
E-mail: [veem@mail.lviv.ua](mailto:veem@mail.lviv.ua)

BEEM

VEEM

COMPANY VEEM METALAVTOPROM

149, ZELENA str., LVIV, 79035

Phone (+38 0322) 704630, 701538,

Fax 701538

E-mail: [veem@mail.lviv.ua](mailto:veem@mail.lviv.ua)

## А К Т

промислових випробувань експериментальної партії  
шпаклівки на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних і дрібнодисперсних  
металовмісних силікатних наповнювачів

Ми, нижче згадані: директор ТзОВ «ВЕЕМ Металавтопром» Шевців Б.М., д.т.н., проф. Левицький В.Є., асп. Катрук Д.С. склали цей акт про те, що на ділянці виробництва металевих каркасів ТзОВ «ВЕЕМ Металавтопром» у період з 09.10.2017 р. по 13.10.2017 р. було нанесено на металеві каркаси опор сидінь шпаклівку на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних з дрібнодисперсними металовмісними силікатними наповнювачами, яка розроблена в Національному університеті «Львівська політехніка» кафедри хімічної технології переробки пластмас під час виконання дисертаційних досліджень на тему «Основи технологій одержання композитів на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних».

Шпаклівки на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних з дрібнодисперсними металовмісними силікатними наповнювачами відзначаються високою адгезією до металевих поверхонь (32,5-34,0 МПа), фізико-механічними показниками (поверхнева твердість становить 440-450 МПа) та корозійною стійкістю до дії агресивних середовищ, а також високою технологічністю під час нанесення.

Генеральний директор

Професор каф. ХТПП, д.т.н.

Аспірант НУ «Львівська політехніка»



Б.М. Шевців

В.Є. Левицький

Д.С. Катрук

## ДОДАТОК 3

«Затверджую»

Директор ТзДВ «Стрий Авто»  
Карплюк Ю.Я.

05 2017 р.

## А К Т

промислових випробувань експериментальної партії малоусадкових ударостійких матеріалів на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних для виготовлення формотвірних деталей для виробництва конструктивних елементів автобусів

Ми, що нижче підписалися: заступник директора з виробництва ТзДВ «Стрий Авто» Ботвин Р.О, в.о. головного технолога Петришак Ю..., професор кафедри хімічної технології переробки пластмас Левицький В.Є., аспірант Національного університету «Львівська політехніка» Катрук Д.С. склали даний акт про те, що на дільниці виготовлення виробів з пластмас ТзДВ «Стрий Авто» в період з 22.05.2017 р. по 26.05.2017 р. виготовлено контр-форми для виробництва конструктивних елементів автобусів – вставок для бамперів. Форми виготовляли з композиційного матеріалу на основі ненасиченої поліестерної смоли (НПС) (100 мас. ч.), кобальту нафтенату (0,3 мас. ч.), пероксиду метилетилкетону (2 мас. ч.), полівінілхлориду (20 мас. ч.), дибутилфталату (3 мас. ч.) та неорганічного дрібнодисперсного наповнювача алюмінію оксиду (150 мас. ч.), розробленого на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Національного університету «Львівська політехніка».

Норми технологічного режиму формування контр-форми наведено у Додатку, табл.1.

На підставі проведених випробувань зроблені наступні висновки:

- виготовлення контр-форм за встановленим технологічним режимом не ускладнене;
- одержані контр-форми є якісними, без дефектів, характеризуються високою відтворюваністю розмірів;
- одержані контр-форми є багаторазового використання;
- мають високі фізико-механічні характеристики і понижене значення технологічної усадки (Додаток, табл.2).

Прийнято рішення про використання контр-форм при виробництві вставок для бамперів в умовах ТзДВ «Стрий Авто».

Заступник директора з виробництва  
В.о. головного технолога  
Професор каф. ХТПП  
Аспірант НУ «Львівська політехніка»

Ботвин Р.О.  
Петришак Ю.  
Левицький В. Є.  
Катрук Д.С.

## Додаток

до акту промислових випробувань експериментальної партії малоусадкових ударостійких матеріалів формотвірних деталей для виробництва конструктивних елементів автобусів на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних

Таблиця 1

## Норми технологічного режиму одержання контр-форми

№ з/п	Найменування операції	Тривалість, год	Температура, °С	Тиск, МПа
1	Приготування сировини: а) сушіння дрібнодисперсних неорганічних наповнювачів; б) сушіння полімерного модифікатора; в) сушіння пігменту.	2-3	50-60	0,1
2	Змішування ненасиченої поліестерної смоли та кобальту нафтенату	0,2-0,25	18-23	0,1
3	Змішування неорганічних наповнювачів та полімерного модифікатора	0,3-0,5	20-25	0,1
4	Змішування пігменту, ініціатору, неорганічних наповнювачів, полімерного модифікатора та пластифікатора	0,3-0,35	20-25	0,1
5	Змішування суміші НПЕС і НК з сумішшю неорганічних наповнювачів і полімерного модифікатора	0,3-0,5	18-23	0,1
6	Формування виробу	5	20-25	0,1

Таблиця 2

## Фізико-механічні властивості одержаних матеріалів

	Склад композиції, мас. ч.				Характеристики		
	НПС	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ПВХ	ДБФ	Усадка, %	Поверхнева твердість, МПа	Твердість за Брінелем
1	100	-	-	-	8,6	582,3	30
2	100	150	20	3	7,1	594,6	33



## ДОДАТОК 4

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

1. Levytskyi V. Regularities of obtaining, morphology and properties of metal-containing polymer-silicate materials and polyester composites on their basis / V. Levytskyi, A. Masyuk, **D. Katruk**, M. Bratychak / Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – Vol. 10. – No. 1. – P. 35-40. (*SCOPUS*).
2. Levytskyi V. The morphology and properties of polymer - silicate composite and polyester materials based on them / V. Levytskyi, A. Masyuk, D. Samoiliuk (**D. Katruk**), L. Bilyi, T. Humenetskyi // Materials Science. – 2016. – Vol. 52, № 1. – P. 17-24. (*SCOPUS*).
3. Levytskyi V. Physicochemical properties of modified polyester-polyvinylchloride compositions / V. Levytskyi, **D. Katruk**, A. Shybanova, L. Bilyi, T. Humenets'kyi // Materials Science. – 2017. – Vol. 52, № 4. – P. 559-565. (*SCOPUS*).
4. Самойлюк Д.С. (Катрук Д.С.) Технологічні особливості одержання та властивості модифікованих поліестерних композитів / Д.С. Самойлюк (Д.С. **Катрук**), В.Є. Левицький // Хімічна промисловість України. – 2015. – № 4 (129). – С. 36 - 40.
5. Самойлюк Д.С. (Катрук Д.С.) Закономірності структурування модифікованих полівінілхлоридом поліестерних композитів / Д.С. Самойлюк (Д.С. **Катрук**), В.Є. Левицький, Т.В. Гуменецький, О.М. Фігурка // Вісник НУ “Львівська політехніка”, Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2015. - №812. – С. 388-393.
6. Катрук Д.С. Фізико-хімічні закономірності модифікування ненасичених поліестерів полівінілхлоридом / Д.С. **Катрук**, Т.В. Гуменецький, В.Є. Левицький // Вісник НУ “Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2016. - №841. – С. 371-376.

7. Левицький В.Є. Вплив полівінілхлориду на хімічну та термічну тривкість високонаповнених поліестерних композитів / В.Є. Левицький, Д.С. Катрук, В.В. Кочубей, Т.В. Гуменецький, Л.М. Білий, А.С. Масюк // Фізико – хімічна механіка матеріалів. – Львів. – 2017. - №3. – С. 86-92.

8. Катрук Д.С. Вплив полімерного модифікатора на процес структурування ненасиченої поліестерної смоли / Д.С. Катрук, О.М. Бораковська, В.Є. Левицький // Вісник НУ “Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2017. - № 868. – С. 388-394 .

***Опубліковані праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:***

9. Самойлюк Д.С. (Катрук Д.С.) Вплив силікатних наповнювачів на властивості модифікованих поліестерних композицій / Д.С. Самойлюк (Д.С. Катрук), Т.В. Гуменецький, В.Є. Левицький // Актуальні задачі сучасних технологій: зб. тез доповідей міжнар. наук.-техн. конф. молодих учених та студентів, 19–20 грудня 2014, Терн. націон. техн. ун-т ім. І. Пулюя. – Тези доп. – 2014. – Тернопіль. – С. 66.

10. Levytskyi V. Thermoplastic and thermoset composites based on modified polymer-silicate fillers / V. Levytskyi, Yu. Laruk, A. Masyuk, D. Samoiliuk (**D. Katruk**) // Міжнародна науково-технічна конференція “Технологічні і конструктивні аспекти сучасних методів переробки композитів і нанокompозитів”, 18-19 лютого 2015р.: тези доп. – Львів, 2015. – С. 12.

11. Samoiliuk D. (Katruk D.) Polyester composites with metal – silicate fillers / D. Samoiliuk (**D. Katruk**), T. Humenetskyi, L. Bilyi, V. Levytskyi // Міжнародна науково – технічна конференція „Технологічні і конструктивні аспекти сучасних методів переробки композитів і нанокompозитів”: 18-19 лютого 2015: тези допов., Львів, Україна, 2015. – С. 31.

12. Самойлюк Д.С. (**Катрук Д.С.**) Фізико – хімічні закономірності тверднення ненасичених поліестерів в присутності модифікаторів різної

природи / Д.С. Самойлюк (Д.С. Катрук), Т.В. Гуменецький, В.Є. Левицький // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів „Хімічні Каразінські читання – 2015” (ХКЧ’15). 20 – 22 квітня 2015р., Харк. націон. унів. ім.В.Н. Каразіна. - Тези доп. - 2015. – Харків – С. 241.

13. Самойлюк Д.С. (Катрук Д.С.) Закономірності твердження ненасичених поліестерів в присутності полівінілхлориду та полімер – силікатних наповнювачів / Д.С. Самойлюк (Д.С. Катрук), В.Є. Левицький // VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». Тези доповідей. IV Том. 27 – 29 квітня 2015 р. - Дніпропетровськ – С. 115-116.

14. Цьокан І. Покриття на основі модифікованих поліестерних композитів / І. Цьокан, Д. Самойлюк (Д. Катрук), В. Левицький // П’ятнадцята наукова конференція „Львівські хімічні читання – 2015”, Львів. Націон. унів. ім.І.Франка, 24-27 травня 2015 р.: зб. тез допов. – Львів, 2015. – Т5. – С.332.

15. Самойлюк Д.С. (Катрук Д.С.) Антикоровісні покриття на основі модифікованих поліестерних смол / Д.С. Самойлюк (Д.С. Катрук), В.Є. Левицький // „Наукова Україна”. Збірник матеріалів Всеукраїнської наукової конференції з міжнародною участю 25 травня 2015р. – Дніпропетровськ: «SeKum Software», 2015 – С. 334 – 335.

16. Масюк А. Полімер – силікатні композити та поліестерні матеріали на їх основі / А. Масюк, Д. Самойлюк (Д. Катрук), В. Левицький // Актуальні проблеми хімії та технології органічних продуктів (АРСТОС2):матеріали II Міжнародної наукової конференції – 5-7 листопада 2015 року, м. Львів – Львів:Вид-во Львівської політехніки, 2015. – С.67.

17. Katruk D. Influence of poly(vinyl chloride) and polymer-silicate fillers on the properties of polyester resin / **D. Katruk**, V. Levytskyi // Матеріали V Міжнародного молодіжного наукового форуму „Litteris et Artibus”. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2015 – С. 388 – 389.

18. Катрук Д.С. Закономірності модифікування ненасичених поліестерів

полівінілхлоридом в присутності діестерфталатних пластифікаторів / **Д.С. Катрук**, Ю.В. Ларук, В.Є. Левицький // VIII міжнародна науково-технічна конференція "Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості" (ARGIP-8), 16-21 травня 2016, м. Львів. - Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2016. – С. 166.

19. Катрук Д.С. Особливості модифікування полівінілхлоридом поліестерів / **Д. Катрук** // XVIII Наукова молодіжна конференція „Проблеми та досягнення сучасної хімії”, збірник тез доповідей. - Одеса, 2016. – С. 58.

20. Катрук Д. Фізико-хімічні і технологічні закономірності одержання, морфологія і властивості поліестер - полівінілхлоридних композитів / **Д. Катрук**, В. Левицький // Міжнародна науково-технічна конференція „Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів”: зб. тез доповідей. – 21-23 вересня 2016 року, м. Львів – Львів: Растр-7, 2016. – С. 26.

21. Катрук Д. Модифіковані поліестерні антикорозійні покриття / **Д. Катрук**, Т. Гуменецький, В. Левицький // Міжнародна науково-технічна конференція „Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів”: зб. тез доповідей. – 21-23 вересня 2016 року, м. Львів – Львів: Растр-7, 2016. – С. 52.

22. Катрук Д.С. Особливості модифікування поліестерних смол полівінілхлоридом в присутності діестерфталатних пластифікаторів / **Д.С. Катрук**, Т.В. Гуменецький, В.Є. Левицький // VIII Відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук (ВМС-2016): Тези доповідей. Київ, Україна, 20-21 жовтня 2016 р. – С.42.

23. Катрук Д.С. Особливості структурування ненасичених поліестерних смол у присутності полівінілхлориду / **Д.С. Катрук**, О.М. Бораковська, В.Є. Левицький // IX Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів „Хімічні Каразінські читання – 2017” (ХКЧ'17). – 18 - 20 квітня 2017 р., Харк. націон. унів. ім.В.Н. Каразіна. - Тези доп. - 2017. – Харків – С. 158.

24. Катрук Д. Хімічна стійкість модифікованих поліестерних композитів / **Д. Катрук**, Т. Гуменецький, В. Левицький // Шістнадцята наукова

конференція „Львівські хімічні читання – 2017”, Львів. Націон. унів. ім.І.Франка, 28-31 травня 2017 р.: зб. тез допов. – Львів, 2017. – Т19.

25. Katruk D. The effect of Poly (vinyl chloride) and filler on technological properties of polyester composites / **D. Katruk**, V. Levytskyi // Матеріали VII Міжнародного молодіжного наукового форуму „Litteris et Artibus 2017”. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2017 – С. 72-73.

***Публікації, які додатково відображають наукові результати дисертації:***

26. Levytskyi V. Modified poly(vinyl chloride) and polyester composites with polymer – inorganic fillers / V. Levytskyi, Y. Laruk, D. Samoiliuk (D. Katruk), T. Humenetskyi // Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. Monography. Lublin University of Technology. Lublin, 2015. - Vol. III – P. 92 - 102.

27. Пат. 112823 Україна, МПК C08L 67/06 Поліестерна композиція / Левицький В.Є., Самойлюк Д.С. (**Катрук Д.С.**); заявник і власник патенту – Національний університет «Львівська політехніка». – №a201506692 заявл. 06.07.2015., опуб. 25.10.2016. Бюл. №20.

28. Пат. 121376 Україна, МПК C08L 67/06, C08L 27/06, C04B 26/18, Поліестерний матеріал / Левицький В.Є., **Катрук Д.С.**; заявник і власник патенту – Національний університет «Львівська політехніка». – №u201701871 заявл. 27.02.17., опуб. 11.12.2017. Бюл. №23.