

УДК 678.743.22:746.222-139

ОСОБЛИВОСТІ МОДИФІКУВАННЯ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ ПОЛІСТИРОЛЬНИМИ ПЛАСТИКАМИ

В. Є. ЛЕВИЦЬКИЙ¹, Ю. В. ЛАРУК¹, Л. М. БІЛИЙ²,
В. В. КОЧУБЕЙ¹, Т. В. ГУМЕНЕЦЬКИЙ¹

¹ Національний університет "Львівська політехніка";

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Виявлено вплив природи полістирольного модифікатора на сумісність полімерів у пластифікованих полівінілхлоридних матеріалах. Добру сумісність полівінілхлориду зі суспензійним полістиролом, порівняно з удароміцним, підтверджено результатами сканівної електронної мікроскопії. Встановлено вплив вмісту полістирольного модифікатора і дрібнодисперсних полімерсилікатних композитів на фізико-механічні та теплофізичні властивості модифікованих полівінілхлоридних пластикатів. Зафіксовано, що, вводячи різну кількість полістирольного модифікатора, можна регулювати фізико-механічні властивості пластикатів, насамперед пружність, а додаючи дрібнодисперсний металовмісний полімерсилікатний наповнювач, підвищить їх термостабільність.

Ключові слова: *полівінілхлорид, полістирол, модифікування, сумісність, композит, термостабільність.*

Широке використання полівінілхлориду (ПВХ) зумовлено необхідними для споживачів властивостями, що дає можливість переробляти його у різноманітні вироби (листи, профілі, труби, кабелі, лінолеуми тощо). Унаслідок підвищених вимог до експлуатаційних і технологічних характеристик матеріалів і виробів на основі ПВХ зростає необхідність у їх модифікуванні. Ефективно впливати на їхню морфологію, а отже, властивості можна фізичним модифікуванням, а також додатками різної природи, зокрема полімерними [1] та неорганічними [2]. Так вдається надати ПВХ не тільки властивості, притаманні окремим його компонентам, а й нові, що насамперед зумовлено міжфазними областями різного типу.

Модифікування, що базується на введенні в суміш різних полімерів, пов'язане з впливом багатьох фізико-хімічних чинників, викликаних різноманітною будовою полімерів, міжфазними характеристиками систем, міжмолекулярними взаємодіями тощо [3]. Оскільки більшість полімерів несумісні між собою, їх суміші є багатофазними системами, де через утворення перехідних областей між окремими фазами може виникати синергетичний ефект, результатом якого є вигідніше поєднання властивостей, які доволі легко регулювати, змінюючи співвідношення фаз та їх розмір. Додати в ПВХ інші полімери досить складно через рівномірний розподіл модифікатора в композиції, що насамперед спричинено різними реологічними та теплофізичними характеристиками ПВХ і модифікатора. Ввести деякі полімерні модифікатори, зокрема полістирольні, можна з їх розчину в пластифікатор з подальшим суміщенням з ПВХ [4], внаслідок чого модифікатор рівномірно розподіляється в композиції [5]. Додаванням сполук неорганічної природи вдається усунути суттєвий недолік матеріалів – низьку термостійкість, а отже, труднощі переробки, оскільки температура переходу у в'язкотекучий стан

близька до температури деструкції ПВХ. Щоб забезпечити їх термостабільність, зокрема і модифікованих під час переробки, а також довговічність отриманих виробів, використовують різноманітні багатofункціональні добавки, які не тільки підвищують термічну стабільність матеріалу, але можуть змінювати деякі експлуатаційні властивості. Як термостабілізатори ПВХ матеріалів найчастіше вживають суміші металовмісних сполук [6], зокрема Ва- та Zn-вмісні полімеросилікатні композити (ПСК), одержані сумісним осадженням поверхнево-активних полімерів і водорозчинних силікатів під дією хлоридів Ва і Zn [7]. Вони мають контрольований розмір частинок (від 50 до 400 nm) залежно від умов синтезу і вирівнюються рівномірним розподіленням компонентів у силікатному каркасі та підвищеною технологічною сумісністю з полімерною матрицею.

Тому для керованого впливу на морфологію та властивості ПВХ матеріалів як полімерні модифікатори використали суспензійний та удароміцний полістирол (ПС), а також низькомолекулярні металовмісні ПСК.

Матеріали та методи випробувань. Досліджували такі зразки матеріалу на основі ПВХ марки Lacovyl PB1156: очищені діестерфталатні пластифікатори дибутилфталату (ДБФ) та діоктилфталату (ДОФ); полімерні модифікатори суспензійного (марки ПСС-500) та удароміцного (марки УПМ-825) полістиролу. Як термостабілізатори та наповнювачі використали металовмісні ПСК, одержані сумісним осадженням з розчинів натрієвого рідкого скла й поверхнево-активних полімерів (полівініловий спирт) під дією барію та цинку хлоридів, а також хлоридної кислоти [8].

Для виготовлення дослідних зразків полімерний модифікатор розчиняли у пластифікаторі та перемішували з дрібнодисперсними ПВХ та ПСК у змішувачі барабанного типу МШЛ-1 упродовж 30...40 min; одержану композицію желювали при 363 К упродовж 1 h і вальцювали або гранулювали, використовуючи екструдер типу Cellier за таких технологічних параметрів: температура циліндра 110...140°C; температура головки 145...155°C; частота обертання шнека 12...20 rpm/min. Сумісність компонентів модифікованих ПВХ пластикатів визначали на ротаційному вискозиметрі "Rheomat-30" за стандартом ISO 3219.

Для термічного аналізу зразків застосовували дериватограф Q-1500D системи "F. Paulik-J. Paulik-L. Erdey" з реєстрацією аналітичного сигналу втрати маси та теплових ефектів за допомогою комп'ютера. Аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 5°C/min у повітрі. Маса зразків 200 mg. Еталонною речовиною був алюмінію оксид. Для вивчення термічної тривкості зразків вживали комплексний термічний аналіз, який охоплював термогравіметрію (ТГ), диференційну термогравіметрію (ДТГ) та диференційний термічний аналіз (ДТА).

Пружно-пластичні властивості визначали твердоміром ТШР-76 за документом ISO 7619. Поверхневу твердість зразків за кінчною точкою текучості – консистометром Хеплера при 293 К, вдавлюючи в зразок сталевий конус з кутом загострення 58° 08' під навантаженням 49 N упродовж 60 s. Теплотривкість за Віка встановлювали за стандартом ISO 306-68. Для дослідження морфології модифікованих матеріалів використовували сканівну електронну мікроскопію на РЕМ-106И.

Результати досліджень та їх обговорення. Ефективність полімерних модифікаторів та їх вплив на морфологію та властивості матеріалу визначає сумісність компонентів. Енергію Гіббса (G_{123}) змішування ПВХ з полімерним модифікатором у присутності низькомолекулярного пластифікатора описує формула [9]

$$\Delta G_{123} = \frac{RTV}{V_3} (\varphi_3 \ln \varphi_3 + \frac{\varphi_1}{x_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{x_2} \ln \varphi_2 + \chi_{12}\varphi_1\varphi_2 + \chi_{13}\varphi_1\varphi_3 + \chi_{23}\varphi_2\varphi_3), \quad (1)$$

де V – загальний об’єм суміші; V_3 – мольний об’єм розчинника; φ_i – об’ємні частки компонента в суміші; χ_{13} і χ_{23} – параметр взаємодії полімерів ПВХ і модифікатора з розчинником. Сумісність компонентів у такій системі залежить від параметрів взаємодії полімерів χ_{12} та полімерів з пластифікаторами χ_{13} і χ_{23} , які встановлюють за результатами вискозиметричних досліджень.

Кількісна оцінка сумісності полімервмісної потрійної системи ґрунтується на припущенні, що зближення макромолекул може викликати їх взаємне відштовхування. Тоді в’язкість суміші знижується до значень, розрахованих для чистих компонентів за принципом адитивності. Водночас, якщо полімери взаємодіють, то утворюються сформовані асоціати обох типів макромолекул і в’язкість підвищується.

За результатами вискозиметричних досліджень можна встановити параметр сумісності b'_{12} :

$$b_{123} = b_{11}c_1^2 + b_{22}c_2^2 + 2b'_{12}c_1c_2, \quad (2)$$

b_{123} – величина, що характеризує взаємодію усіх компонентів.

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

$$b_{123} = b_{11}c_1^2 + b_{22}c_2^2 + 2b_{11}^{1/2}b_{22}^{1/2}c_1c_2. \quad (3)$$

Таким чином, теоретичний параметр взаємодії можна встановити з рівняння

$$b_{12} = (b_{11}b_{22})^{1/2}, \quad (4)$$

а сумісність компонентів оцінити за параметром

$$\Delta b = b'_{12} - b_{12}. \quad (5)$$

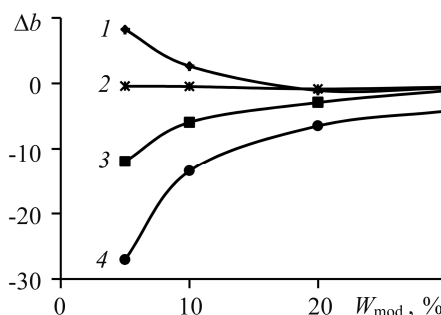
Додатне значення Δb свідчить про переважальну взаємодію між різнорідними макромолекулами, тобто про існування в розчині змішаних асоціатів макромолекул, натомість, від’ємне – між однорідними, тобто про присутність гомоасоціатів. Побудовано (рис. 1) залежність параметра сумісності ПВХ з ПСС та УПС у присутності пластифікатора ДОФ від компонентного складу.

Рис. 1. Залежність параметра сумісності Δb від вмісту полістирольного модифікатора (g/100 ml):

1, 3 – 0,4; 2, 4 – 1,2;
1, 2 – ПСС; 3, 4 – УПС.

Fig. 1. Dependence of compatibility parameter Δb on polystyrene modifier concentration (g/100 ml): 1, 3 – 0.4; 2, 4 – 1.2.

1, 2 – PSS; 3, 4 – HIPS.



Отже, параметр сумісності суттєво змінюється за вмісту полістирольного модифікатора 5...15%. У зразках з кількістю ПВХ 90...95% порівняно з ПСС, його значення додатні, що свідчить про притягання різнорідних макромолекул ПВХ і ПСС та існування змішаних асоціатів, а значить, про більшу сумісність компонентів системи. Зі збільшенням вмісту полістирольного модифікатора, а також за високої концентрації полімерів у ДОФ значення Δb спадає та сягає мінімуму за 20% ПС. З ростом кількості полістирольного модифікатора, а також за підвищеної концентрації полімерів у ДОФ він знижується. Під час використання як полімерного модифікатора УПС з підвищенням вмісту модифікатора до 20%

значення Δb зростає, що свідчить про деяке поліпшення термодинамічної сумісності ПВХ і модифікатора.

Слід зауважити, що морфологія ПВХ матеріалів, яку визначає сумісність компонентів, залежить від природи полімерного модифікатора та пластифікатора, їх вмісту й технологічних параметрів переробки [10]. Результати сканівної електронної мікроскопії виявили, що природа полімерного модифікатора впливає на морфологічні особливості ПВХ пластикатів (рис. 2).

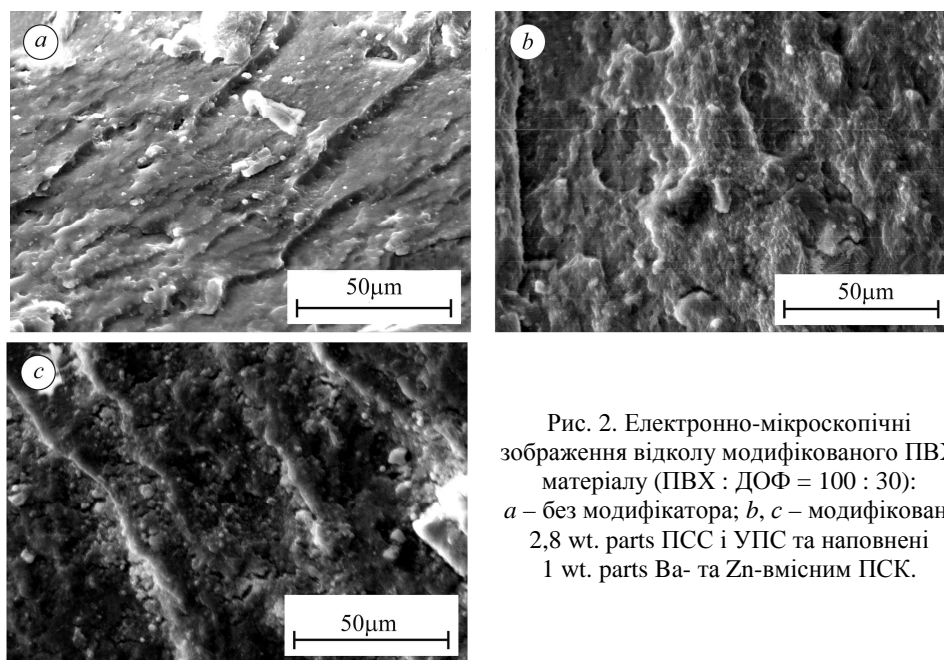


Рис. 2. Електронно-мікроскопічні зображення відколу модифікованого ПВХ матеріалу (ПВХ : ДОФ = 100 : 30): *a* – без модифікатора; *b, c* – модифіковані 2,8 wt. parts ПСС і УПС та наповнені 1 wt. parts Ва- та Zn-вмісним ПСК.

Fig. 2. SEM pictures of fracture of modified polyvinyl chloride (PVC) material (PVC : DOP = 100 : 30). *a* – without modifier; *b, c* – modification with 2.8 wt. parts of PSS and HIPS suspension polystyrene and filled with 1 wt. part of Ba- and Zn-containing polymer-silicate composite.

Необхідно звернути увагу на різний характер морфології модифікованих матеріалів залежно від природи полімерного модифікатора, зокрема, під час використання УПС гетерофазність системи вираженіша, що зумовлено блоковою структурою модифікаторів, де поряд з ПС ланками є і каучукові. Макромoleкули модифікатора, імовірно, взаємодіють з ПВХ, утворюючи спільну флуктуаційну сітку. У цей же час дрібнодисперсний ПСК, який до суміщення знаходиться на поверхні частинок ПВХ, під час переробки за певних напружень зсуву рівномірно розподіляється в полімерній матриці.

Морфологічні зміни суттєво впливають на фізико-механічні та теплофізичні властивості модифікованих матеріалів (див. таблицю), зокрема, на пружність (S), поверхневу твердість (F) і теплотривкість за Віка (T_B) залежно від природи модифікатора та пластифікатора.

Пружність ПВХ матеріалів з підвищенням вмісту полістирольного модифікатора зростає навіть за суттєвого (у 4 рази) збільшення вмісту пластифікатора. Для композицій на основі ДБФ з підвищенням вмісту ПС у 1,5 рази поверхнева твердість збільшується на 20%. Композиціям на основі ДОФ властиві підвищені пружність та поверхнева твердість. Після введення до них УПС пружність зростає, а поверхнева твердість зменшується. Для композицій, пластифікованих ДБФ, ці характеристики низькі.

Встановлено зростання теплотривкості за Віка після введення полістирольного модифікатора всіх композицій незалежно від природи пластифікатора та полістирольного модифікатора. Зокрема, найсуттєвіше підвищується теплотривкість композицій, модифікованих УПС та ПС на основі ДБФ. Зауважимо, що з введенням Ва- та Zn-вмісного ПСК поверхнева твердість зростає на ≈ 30 МПа, а пружність – на $\approx 20\%$, що, очевидно, спричинено завершенням структуроутворення, щільнішим пакуванням макромолекул та заповненням мікропорожнин. Зміна морфології ПВХ пластикатів під впливом ПС модифікаторів та ПСК, імовірно, впливатиме на термостабільність матеріалів, яку оцінювали за результатами дериватографічних досліджень (рис. 3).

Вплив природи пластифікатора та полістирольного модифікатора на властивості ПВХ пластикатів

№ за/п	Вміст компонента, wt. parts на 100 wt. parts ПВХ					S, %	F, МПа	T _B , К
	Модифікатор		пластифікатор		ПСК			
	ПСС	УПС	ДОФ	ДБФ				
1	–	–	30	–	–	40,8	75,4	313
2	2,8	–	30	–	–	59,0	80,7	311
3	2,8	–	30	–	2	80,4	108,1	322
4	2,8	–	30	–	10	61,7	93,3	333
5	–	2,8	30	–	–	54,8	47,0	329
6	–	–	–	30	–	42,5	30,5	293
7	2,8	–	–	30	–	48,3	50,7	308
8	–	2,8	–	30	–	35,9	58,6	317
9	4,2	–	–	30	–	84,6	60,0	–
10	13,4	–	–	90	–	80,1	23,5	–
11	17,6	–	–	120	–	83,4	–	–

Для модифікованого ПВХ матеріалу в діапазоні 20...85°C зафіксовано незначну втрату маси (0,78%) та екзотермічний ефект з максимумом при 174°C, порівняно з немодифікованим, де втрата маси 1,24% (рис. 3a). Ускладнення деструктивних процесів у модифікованих матеріалах можна пов'язати з формуванням щільнішої флукуаційної сітки за безпосередньої участі макромолекул ПС, і, що в результаті запобігає виділенню хлориду водню. ПВХ пластикати, в складі яких присутній Ва- та Zn-вмісний ПСК, в області температур 20...190°C найменше втрачають масу (0,42%). Очевидно, такий ефект викликаний перебігом екзотермічних процесів взаємодії продуктів деструкції ПВХ (водню хлориду) з цими композитами. Підтверджує це поява чіткішого екзотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом при 171°C (рис. 3b).

В області температур 185...230°C втрата маси зразків відповідає інтенсивнішим деструктивним процесам. Найменшу втрату маси, а отже, найвищу термічну тривкість у цьому інтервалі має зразок з Ва- та Zn-вмісним ПСК, що пов'язано з блокуванням центрів термічної деструкції в ПВХ активними поверхневими групами силікатних утворень наповнювача, а також їх взаємодією з продуктами деструкції (рис. 3a).

На кривих ДТА (рис. 3b) для немодифікованого ПВХ та зразка, до складу якого додано Ва- та Zn-вмісний ПСК, в інтервалі 190...230°C з'являються енд-

термічні ефекти, які, очевидно, відповідають топленню кристалітів ПВХ у вузлах флуктуаційної сітки. Слід зауважити, що зразок, модифікований лише ПС, в області температур 185...230°C не проявляє такого ендотермічного ефекту, що, імовірно, викликано зменшенням гнучкості макромолекул ПВХ внаслідок стеричного утруднення через ущільнення флуктуаційної сітки. Збільшення рухливості макромолекул ПВХ у зразку з Ва- та Zn-вмісним ПСК можна пояснити меншою її щільністю та утворенням поблизу частинок ПСК перехідних адсорбційних шарів.

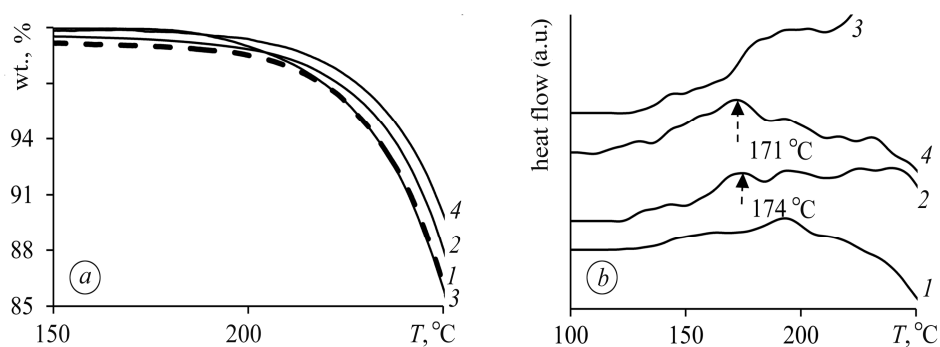


Рис. 3. Криві ТГ ПВХ матеріалів (а) та ДТА (b): 1 – ПВХ : ДОФ = 100 : 30; 2 – ПВХ : ДОФ : ПС = 100 : 30 : 2,8; 3 – ПВХ : ДОФ : ПСК = 100 : 30 : 1; 4 – ПВХ : ДОФ : ПС : ПСК = 100 : 30 : 2,8 : 1 (wt. parts).

Fig. 3. Thermogravimetry curves of modified PVC materials (a) and curves of differential thermal analysis (b): 1 – PVC : DOP = 100 : 30; 2 – PVC : DOP : PS = 100 : 30 : 2,8; 3 – PVC : DOP : PSC = 100 : 30 : 1; 4 – PVC : DOP : PS : PSC = 100 : 30 : 2.8 : 1 (wt. parts).

Інтенсивна втрата маси немодифікованого ПВХ та пластикату з Ва- та Zn-вмісним ПСК за температур вище 230°C та модифікованого полістирольним модифікатором за температури вище 240°C, що супроводжується появою ендотермічних ефектів, відповідає глибокій термоокисній деструкції високомолекулярних компонентів зразків та випаровуванню пластифікатора ДОФ.

ВИСНОВКИ

Встановлено більшу сумісність макромолекул ПВХ з макромолекулами ПСС, ніж з УПС, у присутності діестерфталатного пластифікатора. Виявлено, що у системі ПВХ–ПСС здебільш утворюються гетероасоціати макромолекул, а у ПВХ–УПС – гомоасоціати. Підтверджено зростання теплотривкості за Віка на 15...25 К і пружності – на 6...20% модифікованих ПВХ пластикатів незалежно від природи полістирольного модифікатора і пластифікатора. Виявлено, що Ва- та Zn-вмісний ПСК суттєво підвищує поверхневу твердість і пружність модифікованих ПВХ пластикатів, а також термостабільність ПВХ матеріалів.

РЕЗЮМЕ. Установлено влияние природы полистирольного модификатора на совместимость полимеров в пластифицированных поливинилхлоридных материалах. Повышенную совместимость поливинилхлорида и суспензионного полистирола по сравнению с ударопрочным, подтверждено результатами сканирующей электронной микроскопии. Зафиксировано влияние природы и содержания полистирольного модификатора и мелкодисперсных полимерсиликатных композитов на физико-механические и теплофизические свойства модифицированных поливинилхлоридных пластикатов. Обнаружено, что введением полистирольного модификатора можно регулировать физико-механические свойства, прежде всего упругость, а добавлением мелкодисперсного металлополимерсиликатного наполнителя повысит термостабильность поливинилхлоридных пластикатов.

SUMMARY. The influence of the nature of polystyrene modifier on compatibility parameter of polymers in plasticized polyvinyl chloride materials is established. The increased compatibility with polyvinyl chloride polystyrene suspension compared with the impact-resistant one is confirmed by SEM. The influence of the nature and content of polystyrene polymer modifier and fine-silicate composites on physicochemical and thermal properties of modified PVC plastic is found. It is found that the addition of polystyrene modifier allows us to adjust the physicochemical properties, especially the elasticity, and the addition of fine metal-dispersed polymer-silicate filler increases the thermal stability of polyvinyl chloride plasticizers.

1. *Modified poly(vinyl chloride) and polyester composites with polymer-inorganic fillers / V. Levytskyj, Y. Laruk, D. Samoiliuk, T. Humenetskyj // Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. – Lublin. – 2015. – Vol. III. – P. 92–102.*
2. *Imran N. U. and Suhail A. S. Shaheen Effect of various additives on the physical properties of poly(vinyl chloride) resin // Pak. J. Anal. Env. Chem. – 2010. – 11, № 2. – P. 44–50.*
3. *Fink F. J. A concise introduction to additives for thermoplastic polymers. – Hoboken, Salem: Wily-Scrivener, 2010. – 282 p.*
4. *Levytskyj V., Laruk Y., and Masyuk A. Technological and physicochemical regularities of obtaining modified polyvinyl chloride – polystyrene metal containing composites // Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. – Kosice. – 2014. – Vol. II. – P. 176–196.*
5. *Ларук Ю. В., Левицький В. Є. Вплив природи пластифікатора і полістирольного модифікатора на властивості полівінілхлоридних пластикатів та композитів // Східно-євр. журн. передових технологій. – 2014. – № 6/11 (72). – С. 4–8.*
6. *Stipanelow V. N., Klaric I., and Roje U. Effect of Ca/Zn stabilizer on thermal degradation of poly(vinyl chloride)/chlorinated polyethylene blends // Polymer Degradation and Stability. – 2001. – 74, № 2 – P. 203–212.*
7. *Patrick S. G. Practical guide to polyvinyl chloride. – UK: Rapra Technology Limited, 2005. – 162 p.*
8. *Ганчо А. В., Левицький В. Є., Суберляк О. В. Фізико-хімічні закономірності формування полівінілпіролідон-силікатних наноконпозиційних матеріалів // Вопросы химии и хим. технологии. – 2010. – № 6.– С. 55–59.*
9. *Scheutjens J. M. H. M. and Fleer G. J. Statistical theory of the adsorption of interacting chain molecules. 1. Partition function, segment density distribution, and adsorption isotherms // J. Phys. Chem. – 1979. – 83 (12). – P. 1619–1635.*
10. *Nakajima N. and Kwak S-Y. Effect of Plasticizer Type on Gelation and Fusion of PVC Plastisol, Dialkyl Phthalate Series // J. of Vinyl Technology. – 1991. – 13, № 4. – P. 212–222.*

Одержано 17.12.2014