

УДК 678.764.4:743.22:546.284

ВПЛИВ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ НА ХІМІЧНУ ТА ТЕРМІЧНУ ТРИВКІСТЬ ВИСОКОНАПОВНЕНИХ ПОЛІЕСТЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

В. Є. ЛЕВИЦЬКИЙ¹, Д. С. КАТРУК¹, В. В. КОЧУБЕЙ¹,
Т. В. ГУМЕНЕЦЬКИЙ¹, Л. М. БІЛИЙ², А. С. МАСЮК¹

¹ Національний університет "Львівська політехніка";

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

Досліджено вплив полімерного модифікатора полівінілхлориду і неорганічного дрібнодисперсного наповнювача на хімічну та термічну тривкість високонаповнених поліестерних композитів, а також компонентного складу та природи наповнювача – на тривкість поліестерних матеріалів за дії агресивних середовищ та високих температур. Вивчено зміну поверхневої твердості модифікованих поліестерних композитів залежно від природи агресивного середовища.

Ключові слова: поліестер, полівінілхлорид, наповнювач, водопоглинання, хімічна тривкість, імпеданс, захисний покрив.

Ефективність полімерних композитів на основі ненасичених поліестерів для полімербетонів, наливної підлоги, штучного каменю, адгезивів, герметиків і захисних покривів суттєво залежить від дії агресивних середовищ і високих температур [1]. Відомо [2], що поліестерні матеріали досить тривкі до дії підвищених температур і агресивних середовищ. Однак у жорстких умовах експлуатації під впливом динамічних навантажень у присутності хімічних реагентів вони втрачають до 70% фізико-механічних характеристик, що утруднює їх застосування для одержання матеріалів різноманітного призначення. Модифікуванням поліестерних композитів додатками різноманітної природи, зокрема органічними та мінеральними, вдається поліпшити їх фізико-механічні і техніко-експлуатаційні параметри, насамперед хімічну тривкість і антикорозійні властивості, що дає можливість використовувати ці покриття в складних умовах експлуатації за одночасної дії механічних і термічних навантажень, а також агресивних середовищ [3]. Вводячи неорганічні дрібнодисперсні наповнювачі, зокрема CaCO_3 і Al_2O_3 , у поліестерну композицію, можна цілеспрямовано регулювати технологічні та експлуатаційні властивості модифікованих композитів, впливаючи на їх морфологію внаслідок міжфазних і міжмолекулярних взаємодій за участі компонентів системи [4, 5]. Після додавання полімерного модифікатора полівінілхлориду (ПВХ) у поліестерну матрицю, яка містить діестерфталатний пластифікатор і дрібнодисперсний наповнювач, поліпшується технологічна сумісність компонентів, під час тверднення формується структура типу "напіввзаємопроникна сітка", що впливає на характеристики матеріалу, особливо фізико-механічні властивості.

Тому актуально дослідити тривкість модифікованих поліестерних композитів до дії різних агресивних середовищ та високих температур, а також вивчити зміну властивостей після тривалого їх впливу.

Матеріали та методи випробувань. Для досліджень використовували ненасичену поліестерну смолу (НПС) марки Estromal A023 ("LERG", Польща). Як

полімерний модифікатор – ПВХ марки Lacovyl PB1156 (ТУ У 24.1-33129683-004:2011), а як дрібнодисперсні неорганічні наповнювачі – кальцію карбонат CaCO_3 (ISO 11931:2012) з густиною 2710 kg/m^3 (максимальне наповнення поліестерів в умовах досліджень 235 на 100 mass% олігомеру) та алюмінію оксид Al_2O_3 (ТУ 6-09-425-75) з густиною 3700 kg/m^3 (максимальне наповнення 150 на 100 mass% олігомеру). Додатково в композицію вводили діестерфталатний пластифікатор дибутилфталат (ДБФ) (ГОСТ 8728-88), який добре суміщається з ПВХ (параметр взаємодії $\chi = -223 \text{ J/mol}$) і одночасно є розчинником і пластифікатором для поліестерної смоли та ПВХ [6]. НПС тверднула в присутності 1,5...2,0 mass% ініціатора Метох-50 (розчин пероксиду метилетилкетону в диметилфталаті) та 0,2...0,4 mass% пришвидшувача кобальту нафтенату (ТУ 6-05-1075-76) за кімнатної температури.

Водопоглинання поліестерних композитів визначали згідно зі стандартом ISO 62:2008. Хімічну тривкість композитів на основі НПС марки Estromal A023 оцінювали за стандартом ISO 2812-1:2007. Поверхневу твердість визначали консистометром Хеплера при 293 К, вдавляючи у зразок полімеру сталевий конус з кутом загострення $58^\circ 08'$ під навантаженням 50 N упродовж 60 с. Антикорозійні властивості поліестерних покривів на сталевих пластинах досліджували, використовуючи міст змінного струму Р-5083 з автоматичною фіксацією їх ємності та активного опору в електрохімічній комірці. Вимірювали за кімнатної температури та частоти змінного струму 10 kHz, застосовуючи платиновий протиелектрод. Площа робочої поверхні зразків $1,8 \text{ cm}^2$. Корозивним середовищем слугував слабокислий розчин з рН $\sim 4,5$ (3,18 mg/l сірчаної кислоти + 4,62 амонію сульфату + 3,20 натрію сульфату + 1,58 азотної кислоти + 2,13 натрію нітрату + 8,48 mg/l натрію хлориду), який імітує дощові опади в промислових районах України. Комплексний термічний аналіз виконували на дериватографі Q-1500D системи "F. Paulik-J. Paulik-L. Erdey" з реєстрацією аналітичного сигналу втрати мас і теплових ефектів (швидкість нагрівання 5°C/min у повітрі).

Результати та їх обговорення. Під час експлуатації полімерні композиційні матеріали піддаються дії води, водних розчинів кислот або лугів, що складаються з різноманітних типів кінетичних одиниць: молекул води та електроліту, гідратованих молекул і йонів тощо. Перенесення такого багатокомпонентного середовища через полімерний матеріал складне та залежить від природи, концентрації і температури середовища, компонентного складу композиту. Результати впливу компонентного складу та природи наповнювача на водопоглинання (W), коефіцієнт дифузії (D) та поверхневу твердість (F) поліестерних композитів до і після витримування у воді впродовж 14 діб наведені у таблиці.

Виявили, що рівноважне водопоглинання для цих композитів встановлюється впродовж 7–14 діб. Немодифікований поліестерний матеріал поглинає $\sim 1,5\%$ води, а після введення ПВХ у поліестерну матрицю – $3,5\%$, що, очевидно, пов'язано з додатковою гетерофазністю системи. Композити, які містять CaCO_3 , поглинають $\approx 1...3\%$ води, а з Al_2O_3 – $0,5...1,3\%$. Імовірно, на динаміку їх набрякання суттєво впливає не лише топологічна структура поліестеру (густина сітки хімічних зв'язків), але і його надмолекулярна будова. Модифіковані поліестерні матеріали, що містять ДБФ, найтривкіші до дії води, оскільки володіють рівноважнішою надмолекулярною структурою, спричиненою ДБФ, який виступає і як розчинник, і як пластифікатор для поліестерної смоли та ПВХ.

Слід зауважити, що тривкість композитів залежить не тільки від фізико-хімічної взаємодії між їх компонентами та агресивного середовища, а й від дифузії середовища в полімерну матрицю, яка відбувається переважно на ділянках з "пухкою" хімічною сіткою, зокрема, вздовж межового шару навколо частинок наповнювача. Виявили, що неорганічні дрібнодисперсні наповнювачі в поліес-

терній матриці сприяють зростанню коефіцієнта дифузії середовища в поліестери. Це свідчить про те, що молекули агресивного середовища проникають у структуру матеріалу та створюють перешкоди для молекулярного руху, що, очевидно, проявляється і у змінах фізико-механічних характеристик композитів, зокрема, поверхневої твердості, яка для усіх зразків після експозиції у воді менша, ніж до початку випробувань.

Характеристики водопоглинання поліестерних композитів

№ зразків	Додатки, mass%				W, %	$D \cdot 10^{-8}$, cm^2/s	F, МПа	
	ПВХ	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	ДБФ			до початку випробувань	після витримування у воді 14 діб
1	–	–	–	–	1,81	1,83	582,3	440,2
2	20	–	–	–	3,23	1,84	522,2	390,4
3	–	235	–	–	2,42	4,31	643,0	594,2
4	20	235	–	–	3,12	5,58	599,3	573,5
5	–	235	–	3	2,01	1,31	618,3	573,5
6	20	235	–	3	1,11	7,26	589,5	490,9
7	–	–	150	–	0,71	3,11	638,9	540,3
8	20	–	150	–	1,51	10,0	579,4	473,1
9	–	–	150	3	1,34	-	607,7	510,5
10	20	–	150	3	1,01	6,37	594,6	502,7

Відомо, що поліестерні матеріали тривкі до дії мінеральних та органічних кислот, лугів, бензину, олив і багатьох органічних розчинників. Однак слід зауважити, що агресивні середовища, молекули яких проникають у полімерну матрицю (наприклад, хлоридна кислота), заповнюючи вільний об'єм системи, призводять до набрякання полімеру, зокрема збільшення маси та об'єму зразка, а також суттєво змінюють умови молекулярного руху та характеристики релаксаційних процесів. Тому, розробляючи полімерні композити, треба враховувати взаємодію агресивного середовища з полімерною матрицею та наповнювачем, а також вивчити вплив модифікатора та дрібнодисперсного наповнювача на хімічну тривкість отриманих композитів (рис. 1).

Виявили, що для модифікованих поліестерних композитів, що містять CaCO₃, коефіцієнт набрякання (K) після 14 діб експозиції зразків у 3% NaOH становить 1,3...1,6%, у 3% H₂SO₄ – 1,0%, а для композитів з Al₂O₃ не перевищує 1,3...1,5% у лужному середовищі. Після введення ДБФ у композити без ПВХ хімічна тривкість у лужному середовищі знижується (K = 2,3...3,9%). Однак у кислому зафіксували дещо іншу закономірність: після введення ДБФ у модифіковані та немодифіковані поліестерні композити, що містять CaCO₃, вона підвищується.

У 3% H₂SO₄ поведінка наповнених поліестерних композитів різна (рис. 1). Зразки, наповнені Al₂O₃, швидше збільшуються в об'ємі, а після наповнених CaCO₃ на процеси набрякання, очевидно, накладається взаємодія наповнювача з компонентами агресивного середовища. При цьому наповнювач вимивається із матеріалу, призводячи до втрати маси та необоротних змін морфології.

Проаналізуємо захисні властивості покриттів у середовищі за складниками імпедансу системи метал–покрив. За кінетичною залежністю опору покриву від часу оцінили зміну діелектричних характеристик полімерного шару в середовищі

та встановили час, коли визначальним стає опір поляризації електродних процесів на поверхні поділу метал–полімерний покрив, а не ізоляційні властивості покривів. Тому виконали електрохімічні дослідження, щоб встановити вплив вмісту полімерного модифікатора та природи наповнювачів на антикорозійні властивості поліестерних матеріалів (рис. 2).

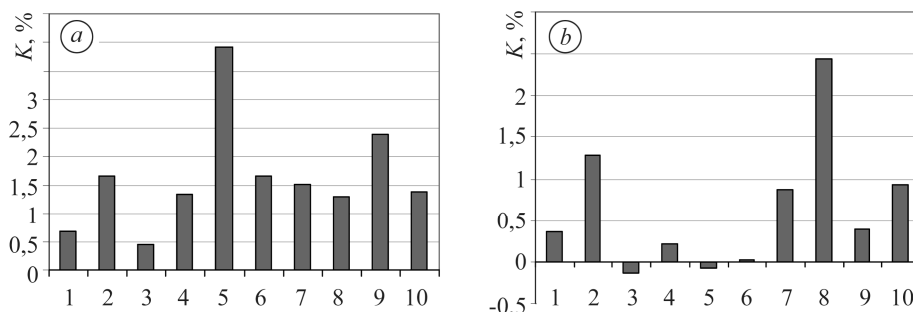


Рис. 1. Вплив ПВХ і дрібнодисперсного наповнювача на хімічну тривкість поліестерних композитів у 3% NaOH (а) і 3% H₂SO₄ (б): 1–10 – склад поліестерних композитів (див. таблицю).

Fig. 1. The influence of PVC and fine filler on chemical resistance of polyester composites in 3% NaOH (a) and 3% H₂SO₄ (b): 1–10 – composition of polyester composites (see Table).

Результати визначення імпедансних параметрів (електричного опору та ємності за частоти 10 kHz) систем метал–покрив засвідчили, що опір деяких поліестерних композицій, нанесених на металеву підкладку, достатньо високий у перші доби досліджень, а з подальшим збільшенням експозиції в агресивному середовищі дещо знижується та стабілізується на певному рівні, що свідчить про набрякання покриву. При цьому покриви зберігають свою захисну дію й функціонують переважно як бар'єри на шляху молекул води та корозійно-активних іонів.

Виявили, що після введення неорганічних дрібнодисперсних наповнювачів, зокрема CaCO₃ та Al₂O₃, у модифіковану поліестерну матрицю антикорозійні властивості матеріалу поліпшуються. До того ж модифіковані поліестерні матеріали з Al₂O₃ у синтетичному слабокислому дощі виявилися найефективнішими, про що свідчать найвищі значення опору (16...12 MΩ·cm²).

Найтриваліший захист металу в 3% NaCl забезпечують покриви, що містить 20 mass% ПВХ та 10 mass% ПВХ + 3 mass% ДБФ (опір 20...12 та 11...8 MΩ·cm², відповідно). Це, найімовірніше, обумовлено особливостями формування покривів з гетерофазних систем у тонкому шарі. Поліестерні композиції без модифікаторів найменш корозійнотривкі в 3% NaCl та синтетичному слабкислому дощі, що вказує на проникнення агресивного середовища до сталеві підкладки та втрату покривом захисних властивостей.

Водночас стверджують [7], що ємність суцільного бездефектного покриву в робочих корозивних середовищах може бути в деяких випадках інформативніша, ніж електролітичний опір, і корелює зі ступенем поглинання покривом водного середовища. Інгібувальні пігменти зазвичай збільшують сорбцію середовища захисним шаром, тому важливо, щоб її зростання було якомога меншим. Встановили (рис. 2), що часові залежності ємності С поліестерних покривів на маловуглецевій сталі обернено пропорційно корелюють з кривими активного складника імпедансу Z'.

Про високі захисні характеристики запропонованих покривів свідчать результати порівняння кінетичних залежностей ємності в середовищі слабкислого дощу та 3% NaCl. У перші 10–15 діб ємність усіх зразків різко зростає, що спри-

чинено проникненням компонентів середовища в мікропори поліестерного покриття. Причому найнижчу ємність після 100 діб витримування мають поліестерні покриття, модифіковані 20% ПВХ та 10% ПВХ+3% ДБФ, а також з дрібнодисперсним наповнювачем Al_2O_3 , що вказує на їх несуттєву деградацію та незначне водопоглинання. Далі вона стабілізується та знаходиться в допустимих межах для збереження захисних властивостей (рис. 2): не перевищує 1000 pF/cm^2 , яке пропонують [8] як граничний критерій для їх оцінки.

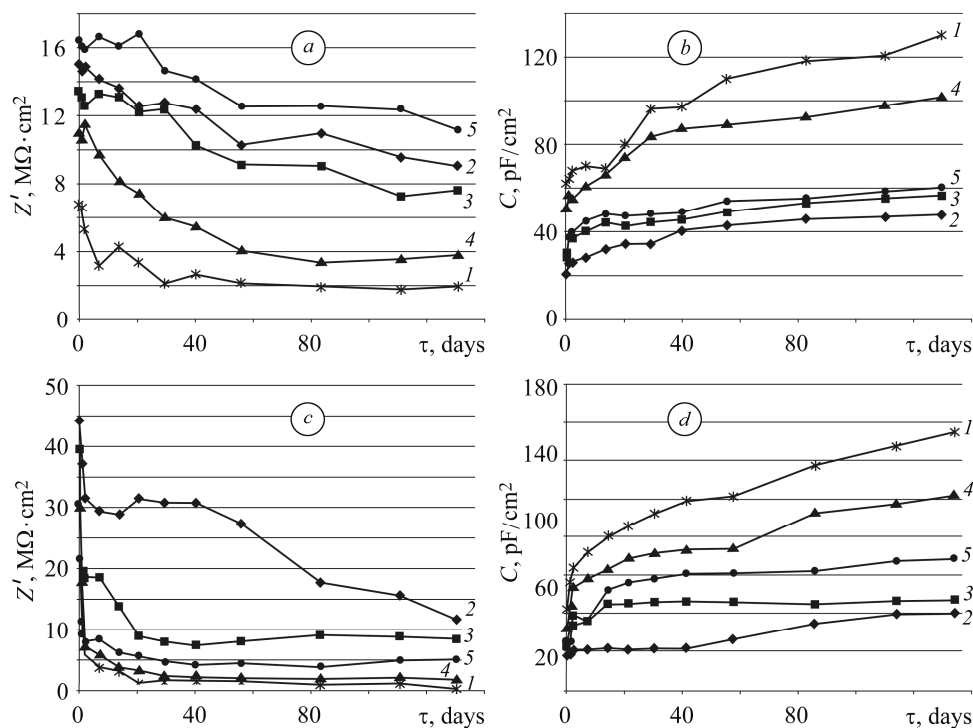


Рис. 2. Зміна імпедансу Z' (a, c) та ємності C (b, d) маловуглецевої сталі з поліестерними покриттями за витримування в слабокислomu дощі (a, b) та 3% NaCl (c, d): 1 – чистий покриття; 2 – з 20 mass% ПВХ; 3 – 10 mass% ПВХ + 3 mass% ДБФ; 4 – 10 mass% ПВХ + 25 mass% $CaCO_3$; 5 – 10 mass% ПВХ + 25 mass% Al_2O_3 .

Fig. 2. Change of impedance (a, c) and capacity (b, d) of standard low carbon steel with polyester coatings after holding in a weak-acid rain (a, b) and 3% NaCl (c, d): 1 – clean coating; 2 – 20 mass% PVC; 3 – 10 mass% PVC + 3 mass% DBP; 4 – 10 mass% + 25 mass% $CaCO_3$; 5 – 10 mass% PVC + 25 mass% Al_2O_3 .

Термічну тривкість модифікованих поліестерних матеріалів оцінювали за результатами комплексного термічного аналізу, який охоплював термогравіметрію, диференційну термогравіметрію та диференційний термічний аналіз (ДТА). Залежності втрати маси поліестерних матеріалів від температури та криві ДТА наведені на рис. 3.

Встановили, що для поліестерних матеріалів характерний багатостадійний термоліз. В інтервалі до $77...91^\circ\text{C}$ на першій стадії на кривій ДТА з'являється незначний ендотермічний ефект, який, очевидно, відповідає розм'якшенню зразків та збільшенню рухливості елементів тривимірної сітчастої структури, зокрема, поліестерних ланцюгів і полістирольних "зшивок", які хімічно з'єднують поліестерні ланцюги. Однак теплові ефекти розм'якшення зразків поліестерних композитів, які містять наповнювач (див. таблицю, зразки № 3 і 4), значно глибші, що

вказує на більшу густину флуктуаційної сітки. Друга стадія (77...251°C) супроводжується незначною втратою маси зразків та відхиленням каналу ДТА в зону екзотермічних ефектів, де виділяються, ймовірно, леткі молекули стиролу, який тут є твердником, і додатково структурується поліестерна смола. Слід зауважити, що в цьому температурному інтервалі зразки № 2–4, менше втрачають масу, ніж зразок № 1, що, очевидно, є наслідком впливу макромолекул ПВХ на пришвидшення та глибину структурування поліестерних олігомерів за участі молекул стиролу. У цих зразках проти зразка № 1 одночасно із термоокисними деструктивними процесами на третій стадії термолізу (в області температур 251...384°C) в поліестерній смолі відбуваються автокаталітичні деструктивні процеси в ПВХ, які супроводжуються виділенням HCl. На них суттєво впливає наповнювач та його природа. Зразок, що містить Al₂O₃, найменш термічно тривкий, найінтенсивніше втрачає масу і на кривих ДТА присутній екстремум (292°C), що є наслідком промотувального впливу наповнювача на дегідрохлорування ПВХ. Зразок № 4 проти 3 термотривкіший, що пояснюють інгібувальним впливом CaCO₃ на термічний розклад ПВХ завдяки здатності адсорбувати на своїй поверхні продукти його розкладу, зокрема HCl.

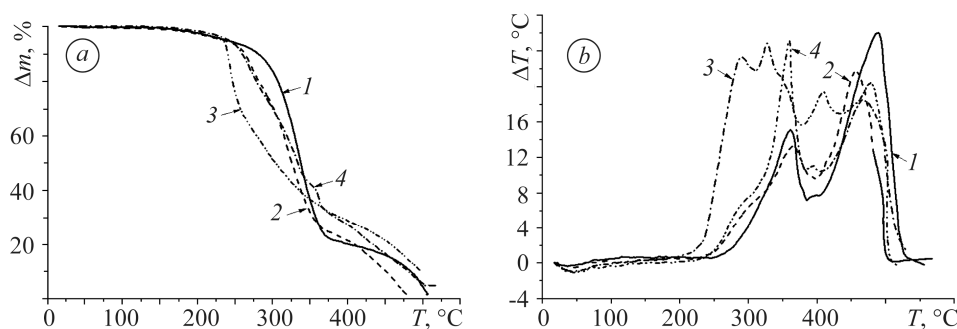


Рис. 3. Результати комплексного термогравіметричного (а) та диференційно-термічного (б) аналізів. Склад композицій, mass%: 1, 2 – НПС:ПВХ – 100:0 та 100:10; 3 – НПС:ПВХ:Al₂O₃ – 100:20:150; 4 – НПС:ПВХ:CaCO₃ – 100:20:235.

Fig. 3. The results of complex thermogravimetric (a) and differential thermal analysis (b). Composition of composites, mass%: 1, 2 – UPR:PVC – 100:0 and 100:10; 3 – UPR:PVC:Al₂O₃ – 100:20:150; 4 – UPR:PVC:CaCO₃ – 100:20:235.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що тривкість поліестерних композитів залежить від природи, концентрації та температури хімічних середовищ, компонентного складу композиту, зокрема вмісту полімерного модифікатора ПВХ та неорганічного дрібнодисперсного наповнювача. Виявлено, що рівноважне водопоглинання для них встановлюється впродовж 7–14 діб. Модифіковані поліестерні матеріали, які містять ДБФ, найтривкіші до дії води. Після введення ДБФ у модифіковані та немодифіковані поліестерні композити, що містять CaCO₃, хімічна тривкість у 3% H₂SO₄ зростає. Неорганічні дрібнодисперсні наповнювачі, зокрема CaCO₃ та Al₂O₃, у модифікованій поліестерній матриці поліпшують антикорозійні властивості матеріалу. Найменш термічно тривкі матеріали, які містять Al₂O₃, що, очевидно, є наслідком промотувального впливу на дегідрохлорування ПВХ.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние полимерного модификатора поливинилхлорида и неорганического мелкодисперсного наполнителя на химическую и термическую стойкость высоконаполненных полиэфирных композитов, а также компонентного состава и природы наполнителя на стойкость полиэфирных материалов к воздействию агрессивных

сред и высоких температур. Выявлено, что под влиянием природы агрессивной среды изменяется поверхностная твердость модифицированных полиэфирных композитов.

SUMMARY. The influence of polymer modifier polyvinylchloride and inorganic fine filler on chemical and thermal stability of highly filled polyester composites has been investigated. The effect of component composition and filler nature on the resistance of polyester materials to aggressive environments and high temperatures was found. The influence of the aggressive environment nature on the surface hardness of the modified polyester composites was determined.

1. *Paul D., Newman S.* Polymer Blends. – New York: Academic Press, 2012. – Vol. 1. – 502 с.
2. *Евтушенко Г. Н., Евтушенко Ю. М., Симонов Д. В.* Перспективы развития производства ненасыщенных полиэфирных смол // Двойные технологии. – 2010. – **53**, № 4. – С. 65–69.
3. *Xanthos M.* Polymers and Polymer Composites Functional // Fillers for Plastics. – 2005. – Chapter 1. – P. 1–16.
4. *Regularities of obtaining, morphology and properties of metal-containing polymer-silicate materials and polyester composites on their basis / V. Levytskyi, A. Masyuk, D. Katruk, and M. Bratychak // Chemistry & Chemikal Techn. – 2016. – 10, № 1. – P. 35–40.*
5. *Морфологія та властивості полімерсилікатних композитів / В. С. Левицький, А. С. Масьук, Д. С. Самойлюк, Л. М. Білий, Т. В. Гуменецький // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2016. – 52, № 1 – С. 21–27.*
(*Levytskyi V., Masyuk A., Samoiliuk D., Bilyi L., and Humenetskyi T.* The morphology and properties of polymer-silicate composite and polyester materials based on them // Materials Science. – 2016. – **52**, № 1. – P. 17–24.)
6. *Фізико-хімічні властивості модифікованих поліестер-полівінілхлоридних композицій / В. С. Левицький, Д. С. Катрук, А. М. Шибанова, Л. М. Білий, Т. В. Гуменецький // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2016. – 52, № 4. – С. 100–105.*
(*Levytskyi V., Katruk D., Shybanova A., Bilyi L., and Humenets'kyi T.* Physicochemical properties of modified polyester-polyvinylchloride compositions // Materials Science. – 2017. – **52**, № 4. – P. 559–565.)
7. *Galvan J. C., Feliu S., and Morcillo M.* Reproducibility of electrical impedance data for a metal/paint system // Progress in Organic Coatings. – 1989. – **17**. – P. 135–142.
8. *Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И.* Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. – М.: Химия, 1987. – 224 с.

Одержано 27.10.2016