

УДК 678.743.22:746.222-139

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІВІНІЛХЛОРИД-ПОЛІСТИРОЛЬНИХ ПЛАСТИКАТІВ

А. С. МАСЮК¹, В. Є. ЛЕВИЦЬКИЙ^{1,3}, Д. С. КАТРУК¹,
Т. В. ГУМЕНЕЦЬКИЙ¹, Л. М. БІЛИЙ²

¹ Національний університет "Львівська політехніка";

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

³ The John Paul II Catholic University of Lublin

Досліджено вплив природи полістирольних модифікаторів та діестерфталатних пластифікаторів на поверхневу твердість, теплотривкість за Віка, ступінь вивільнення пластифікатора, пружно-пластичні властивості полівінілхлоридних пластикатів та композитів на їхній основі. Встановлено вплив полімерсилікатних наповнювачів та полістиролмагнетитових матеріалів на фізико-механічні та теплофізичні характеристики модифікованих полівінілхлоридних пластикатів та визначено умови їх регулювання.

Ключові слова: полівінілхлорид, модифікування, полістирол, полімерсилікатний наповнювач, пластифікація, акрилонітрилбутадієнстирольний пластик, дибутілфталат.

The influence of the nature of polystyrene modifiers and diesterphthalate plasticizers on the surface hardness, Vicat softening point, the degree of release of the plasticizer, elastic-plastic properties of polyvinyl chloride plastics and composites based on them has been investigated. The influence of polymer-silicate fillers and polystyrene-magnetite materials on the physicochemical and thermophysical properties of modified polyvinyl chloride plastics is established and the conditions of directional regulation of technological and operational properties of such materials are determined.

Keywords: polyvinylchloride, modification, polystyrene, polymer-silicate filler, plasticization, acrylonitrile butadiene styrene plastic, dibutylphthalate.

Вступ. З полівінілхлоридних (ПВХ) матеріалів, зокрема композиційних, виготовляють листи, труби, шланги, профілі, покриття тощо [1]. Модифікуючи їх додатками різної природи, вдається створити композити з необхідним комплексом експлуатаційних показників.

Полімерні композиційні матеріали, в т.ч. і пластифіковані ПВХ, складаються із неперервної полімерної матриці, в якій рівномірно розподілена дискретна чи неперервна фази наповнювача. Її роль – забезпечити міцний зв'язок між окремими елементами наповнювача і монолітність композиту та здатність до перероблення як у високоеластичному, так і в'язкотекучому станах [2]. Наповнювач надає композиту міцності, жорсткості, теплотривкості тощо [3, 4]. Крім того, його поверхня впливає на структуроутворення у поверхневому шарі і композити за певних умов набувають властивостей, непритаманних жодному із компонентів окремо [5]. Наповнювачі-модифікатори, зокрема і на основі ПВХ, повинні бути технологічно споріднені до полімерної матриці; володіти високим ступенем чистоти; необхідними фізико-хімічними характеристиками (розмір, дисперсність, питома площа поверхні, наявність функційних груп тощо); стабільністю фізичних і хімічних властивостей під час перероблення композитів під дією високого тиску,

температури та агресивних середовищ; цілеспрямовано впливати на властивості композиту.

Полімерні композити, які крім основного полімеру, містять високомолекулярний модифікатор, можуть необмежено впливати на морфологію матеріалу [6–8], а отже, на комплекс технологічних і експлуатаційних властивостей. Як модифікатори ПВХ використовують низку полімерних матеріалів: акрилові і бутадієнстирольні кополімери, термопластичні еластомери, каучуки, поліолефіни, полістирольні пластики тощо. Щоб поліпшити сумісність компонентів, доцільно застосовувати хімічно модифіковані полімери: хлорований поліетилен [9], малеїнізований полібутадієн [10] тощо. Характер впливу таких модифікаторів на морфологію ПВХ проявляється у формуванні рівноважнішої структури з меншими залишковими напруженнями, здатної витримувати великі деформаційні навантаження.

Слід зауважити, що під час модифікування ПВХ пластикатів полістирольними матеріалами [11, 12] (попереднє розчинення модифікатора в діестерфталатному пластифікаторі з подальшим суміщенням з ПВХ) вдається рівномірно розподілити модифікатор в об'ємі матеріалу внаслідок перерозподілу міжмолекулярних взаємодій у системі. Цілеспрямовано вводять полімерні модифікатори, дрібнодисперсні наповнювачі, діестерфталатні пластифікатори, можна регулювати фізико-механічні, теплофізичні і фізико-хімічні властивості ПВХ матеріалів у широких межах.

Матеріали і методи випробувань. Дослідні зразки готували на основі ПВХ марок Lacovyl PB1156 та KSR-67. Як пластифікатори використовували очищені дибутифталат (ДБФ) і діоктилфталат (ДОФ), як модифікатори – суспензійний ПС (ПСС) і акрилонітрил-бутадієнстирольний (АБС) пластик, як наповнювачі – полістирол-магнетитові матеріали (ПММ), які є відходами поліграфічного виробництва, та полімер-силікатні наповнювачі (ПСН), в яких макромолекули полімерного модифікатора рівномірно розподілені в силікатному каркасі. ПСН одержували [13] сумісним осадженням з розчинів натрієвого рідкого скла і модифікатора – полівінілпіролідону (ПВП) під дією хлоридів металів, зокрема, купруму хлориду.

Полістирольний модифікатор заздалегідь розчиняли у пластифікаторі і суміщали з ПВХ. Далі композицію желували 1 h при 363 K і вальцювали при 418 K або екструдували в екструдері типу Cellier. Перед приготуванням композиційних матеріалів дрібнодисперсні ПММ чи ПСН поєднували з ПВХ у змішувачі барабанного типу МШЛ-1.

Поверхневу твердість ПВХ пластикатів визначали консистометром Хеплера при 293 K, використовуючи інденатор у вигляді сталевого конусу з кутом загострення 58°08' під навантаженням 50 N упродовж 60 s. Пружно-пластичні характеристики встановлювали твердоміром ТШР-76 згідно з ISO 7619. Міцність під час розриву і відносне видовження під час розтягу – за ISO 527, використовуючи розривну машину TIRA Test 2200. Теплоотривкість за Віка – згідно з ISO 306:2013 за навантаження 50 N.

Результати та їх обговорення. За попереднього розчинення полістирольного модифікатора в діестерфталатних пластифікаторах з подальшим суміщенням одержаного розчину або суспензії з дрібнодисперсним ПВХ можна одержати технологічно модифіковані ПВХ матеріали з рівномірним розподілом компонентів [14], які залежно від природи пластифікатора та полімерного модифікатора володіють комплексом фізико-механічних (поверхневою твердістю (F), числом пружності (S)), теплофізичних (теплотривкістю за Віка (T_v)) та фізико-хімічних (ступенем вивільнення пластифікатора (C_v)) властивостей.

Виявили (рис. 1), що поверхнева твердість композитів, пластифікованих ДОФ, більша, ніж пластифікованих ДБФ, що, очевидно, пов'язано з формуванням щіль-

нішої флуктуаційної сітки. З введенням ПСС твердість зростає незалежно від природи пластифікатора ПВХ матеріалів, модифікованих АБС пластиком.

Встановили (рис. 2), що для композицій на основі ДБФ зі збільшенням вмісту ПСС у 1,5 рази поверхнева твердість зростає на 20%. Таку ж закономірність зафіксували, використовуючи як модифікатор АБС пластик.

У присутності полістирольного модифікатора внаслідок зменшення вільного об'єму системи міцність збільшується, що призводить до обмеженої молекулярної рухливості, росту щільності молекулярного упакування і може свідчити про додаткові фізичні зв'язки між компонентами.

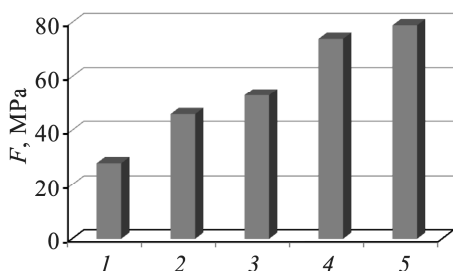


Рис. 1. Fig. 1.

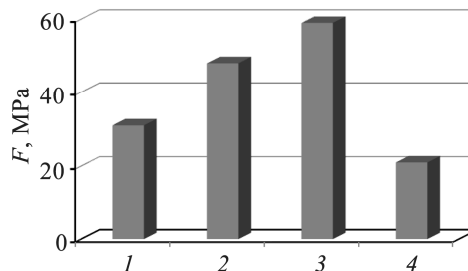


Рис. 2. Fig. 2.

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

Fig. 1. Dependence of surface hardness (F) of modified polyvinyl chloride plastics (PVC) materials (PVC – plasticizer: PM = 100: 30:2.8 mass%) on the nature of the plasticizer and polystyrene modifier: 1–3 – dibutylphthalate (DBP); 4, 5 – dioctylphthalate (DOP); 2, 5 – polymer-silicate filler (PSS); 3 – acrylonitrile butadiene styrene (ABS).

Рис. 2. Залежність поверхневої твердості модифікованих ПВХ матеріалів від вмісту модифікатора (mass% компонентів на 100 mass% ПВХ): ДОФ: 1–3 – 30; 4 – 90. ПСС: 1 – 0; 2 – 2,8; 3 – 4,2; 4 – 13,4.

Fig. 2. Dependence of surface hardness of modified PVC materials on the content of the modifier (per mass% components 100 mass% of PVC): DOP: 1–3 – 30; 4 – 90. PSS: 1 – 0; 2 – 2.8; 3 – 4.2; 4 – 13.4.

Виявили (див. таблицю) вплив природи пластифікатора та полістирольного модифікатора на пружно-пластичні та фізико-хімічні властивості ПВХ композицій. Встановили, що, збільшуючи вміст модифікатора, можна підтримувати високі пружні характеристики ПВХ пластиків навіть за суттєвого (у 4 рази) підвищення вмісту пластифікатора; при цьому число пружності становить $\approx 80\text{...}84\%$. Такі особливості модифікованих ПВХ пластиків, очевидно, пов'язані зі зменшенням рухливості молекул пластифікатора під впливом полімерного модифікатора та утворенням щільної флуктуаційної сітки за участю полістирольних макромолекул. Про це також свідчить зниження ступеня вивільнення пластифікатора з модифікованих матеріалів (рис. 3). Зокрема, за використання полістирольного модифікатора ДБФ теплотривкість за Віка ПВХ пластиків підвищується на 15...20 градуси, а також змінюється їх морфологія та властивості під час наповнення полістирол-магнетитовими матеріалами.

Для ПВХ матеріалів з 30 mass% пластифікатора після введення ПММ суттєво зростає міцність за розриву та поверхнева твердість, а за його вмісту 50 mass% – ситуація протилежна (рис. 4). Такі особливості модифікованих ПВХ матеріалів, очевидно, пов'язані зі зміною властивостей міжфазових шарів, взаємним впливом компонентів на морфологію ПВХ, а також різним характером взаємодій та

різним ступенем набрякання ПС у пластифікаторі з можливим його розчиненням та розподіленням у ПВХ матриці.

Вплив природи пластифікатора та полістирольного модифікатора на число пружності (S) та ступінь вивільнення пластифікатора (C_V) ПВХ матеріалів

ПВХ	Склад композитів, mass%				S	C_V
	пластифікатор		модифікатор			
	ДБФ	ДОФ	ПСС	АБС	%	
100	30	–	–	–	42,5	3,36
100	–	30	–	–	40,6	0,58
100	30	–	–	2,1	52,5	1,59
100	30	–	2,1	–	48,3	1,13
100	30	–	3,1	–	84,6	1,54
100	90	–	6,6	–	80,1	1,81
100	120	–	7,4	–	81,3	2,67
100	–	30	2,1	–	59	1,95

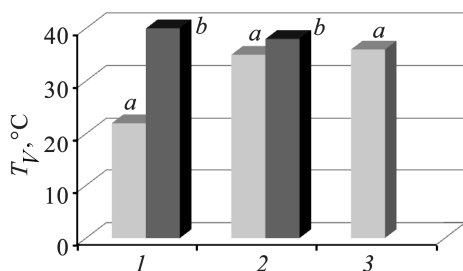


Рис. 3. Теплотривкість за Віка (T_V) модифікованих ПВХ матеріалів (ПВХ – пластифікатор: ПМ = 100:30:2,8 mass%) залежно від природи пластифікатора (a – ДБФ; b – ДОФ) та полістирольного модифікатора: 1 – без; 2 – ПСС; 3 – АБС.

Fig. 3. Vicat softening point (T_V) of modified PVC materials (PVC – plasticizer: PM = 100:30:2.8 mass%) depending on the nature of the plasticizer and polystyrene modifier: 1 – without modifier; 2 – PSS; 3 – ABS.

У ПВХ композитах з ПММ характер зміни фізико-механічних властивостей, насамперед, пов'язаний з утворенням перехідних шарів між ПВХ та полістирольними макромолекулами наповнювача за участі пластифікатора, які, очевидно, сприяють формуванню міцного адгезійного зв'язку з ПВХ матрицею, що є необхідною умовою для формування на межі поділу приповерхневих шарів з особливими властивостями.

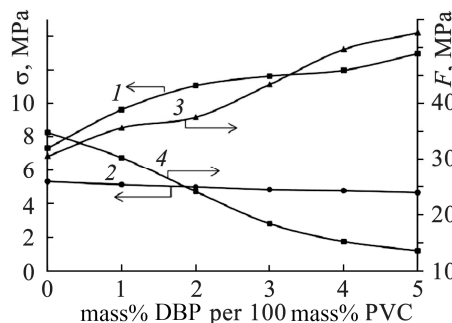


Рис. 4. Вплив вмісту ПММ на міцність під час розриву та поверхневу твердість ПВХ матеріалів за різного вмісту пластифікатора (mass% ДБФ на 100 mass% ПВХ): 1, 3 – 30 mass%; 2, 4 – 50.

Fig 4. Influence of PMM content on the value of tensile strength and surface hardness of PVC materials at different plasticizer contents (mass% DBP per 100 mass% PVC): 1, 3 – 30 mass%; 2, 4 – 50.

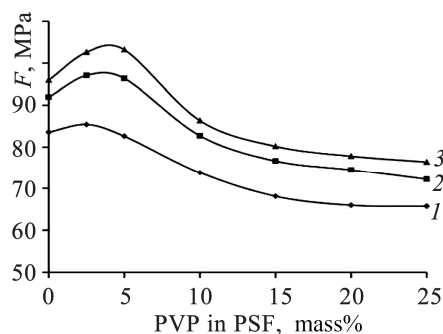
Водночас поліпшити технологічні та експлуатаційні властивості полімерних композиційних матеріалів, зокрема ПВХ, можна лише за взаємодії їх компонентів на межі поділу фаз під час експлуатації. Для підвищення сумісності компо-

негтів композитів найчастіше використовують методи, пов'язані з попереднім модифікуванням неорганічних наповнювачів функційно-активними високомолекулярними сполуками внаслідок адсорбції на поверхні дрібнодисперсних неорганічних частинок або ж сумісного осадження дрібнодисперсних наповнювачів та функційноактивних високомолекулярних сполук [14]. Так вдається одержати ПСН, в яких високомолекулярний модифікатор рівномірно розподілений у силікатному каркасі. Тому важливо встановити вплив модифікованих ПВП дрібнодисперсних силікатних наповнювачів – ПСН на фізико-механічні та теплофізичні властивості ПВХ пластикатів.

Встановили (рис. 5), що оптимальний вміст полімерного модифікатора в ПСН становить 2...5%. З подальшим збільшенням кількості ПВП поверхнева твердість ПВХ композитів зменшується, що, очевидно, є наслідком зміни поверхневих характеристик наповнювача під дією модифікатора, зокрема, гідрофілізації поверхні та формування менш щільних міжфазних шарів [15].

Рис. 5. Вплив вмісту ПВП у модифікованому силікатному наповнювачі на поверхневу твердість ПВХ матеріалу (ПВХ:ДОФ:ПС = 100:2,8:30 mass%):
1 – 1% ПСН; 2 – 5; 3 – 10.

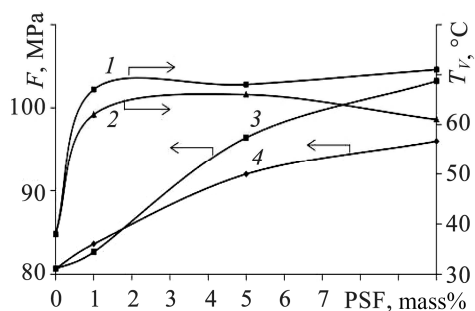
Fig. 5. Influence of PVP content in the modified silicate composite on the value of surface hardness of PVC material (PVC:DOP:PS = 100:2.8:30 mass%):
1 – 1% PSF; 2 – 5; 3 – 10.



І модифікований, і немодифікований ПСН підвищує теплотривкість за Віка та поверхневу твердість ПВХ композитів (рис. 6). При цьому модифікований полівінілпіролідом ПСН суттєвіше впливає на їх фізико-механічні та теплофізичні властивості. Це, очевидно, спричинено завершенням структуроутворення, щільнішим упакуванням макромолекул та заповненням мікропорожнин під впливом макромолекул ПВП за їх вмісту 2...5% в силікатному наповнювачі.

Рис. 6. Вплив вмісту наповнювача ПСН на поверхневу твердість та теплотривкість за Віка ПВХ композитів (ПВХ:ДОФ:ПС = 100:2,8:30 mass%):
1, 3 – ПСН, модифікований ПВП;
2, 4 – немодифікований.

Fig. 6. Influence of PSF content on surface hardness and Vicat softening point of PVC composites (PVC:DOP:PS = 100:2.8:30 mass%):
1, 3 – PSF modified by polyvinylpyrrolidone;
2, 4 – not modified PSF.



ВИСНОВКИ

Встановлено, що полістирольний модифікатор впливає на фізико-механічні, теплофізичні і фізико-хімічні властивості ПВХ пластикатів. Зі збільшенням його вмісту поверхнева твердість зростає на 40...60%, теплотривкість за Віка – на 15...20°C, число пружності композитів – у 1,2–1,5 рази, а також у 1,5–2 рази зменшується ступінь вивільнення пластифікатора. За цілеспрямованої дії модифікатора та пластифікатора на морфологію ПВХ пластикатів утворюється щільніша флукуційна сітка, внаслідок перерозподілу міжмолекулярних взаємодій у системі. Фізико-механічні і теплофізичні показники ПВХ композитів зі збільшенням

кількості полімервмісних наповнювачів (полістирол-магнетитові матеріали та полімер-силікатні наповнювачі) зростають, оскільки підвищується технологічна сумісність компонентів та утворюються міжфазові шари за безпосередньої участі макромолекул наповнювача. Водночас, вводячи полістирольні модифікатори, дрібнодисперсні полімервмісні наповнювачі і діестерфталатні пластифікатори можна змінювати морфологію ПВХ матеріалів, а отже, досягати необхідного комплексу фізико-механічних, теплофізичних і фізико-хімічних властивостей композитів.

1. *Patrick S. G. Practical guide to polyvinyl chloride.* – UK: Rapra Technology Limited, 2005. – 170 p.
2. *A. C. Long Composites forming technologies.* – Cambridge: Woodhead Publ. House, 2007. – 344 p.
3. *Fink J. K. A concise introduction to additives for thermoplastic polymers.* – Hoboken, Salem: Wiley-Scrivener, 2010. – 282 p.
4. *Physicochemical properties of modified polyester-polyvinylchloride compositions / V. Ye. Levytskyi, D. S. Katruk, A. M. Shybanova, L. M. Bilyi, T. V. Humenets'kyi // Materials Science.* – 2017. – **52**, № 4. – P. 559–565.
(Фізико-хімічні властивості модифікованих поліестер-полівінілхлоридних композицій / В. Є. Левицький, Д. С. Катрук, А. М. Шибанова, Л. М. Білий, Т. В. Гуменецький // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2016. – **52**, № 4. – С. 100–105.)
5. *Xantos M. Functional fillers for plastics.* – Weinheim: Wiley-VCH, 2010. – 532 p.
6. *Physicochemical principles of synthesis and modification of unsaturated polyester-polyvinyl chloride composites and the properties of materials derived from them / D. Katruk, V. Levytskyi, U. Khromyak, V. Moravskiy, A. Masyuk // Inter. J. of Polymer Sci.* – 2019. – № 1. – P. 1–9. DOI: 10.1155/2019/2547384.
7. *Influence of modified condensed foamed polystyrene on the morphology and properties of polycaprolactam / V. S. Moravskiy, V. Ye. Levytskyi, A. S. Masyuk, L. M. Bilyi, T. V. Humenets'kyi // Materials Science.* – 2019. – **54**, № 6. – P. 836–842.
(Вплив модифікованого ущільненого пінополістиролу на морфологію і властивості полікапроаміду / В. С. Моравський, В. Є. Левицький, А. С. Масюк, Л. М. Білий, Т. В. Гуменецький // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2018. – **54**, № 6. – С. 75–80.)
8. *Effect of various additives on the physical properties of poly(vinyl chloride) resin / N. U. Imran, A. S. Suhail, A. Shaheen // Pak. J. Anal. Environ. Chem.* – 2010. – **11**(2). – P. 44–50.
9. *Modification of polyvinyl chloride/chlorinated polyethylene blends with ultrafine particles of polystyrene / Q. Zhou, W. Yang, Q. Wu, B. Yang, J. Huang, J. Shen // European Polymer J.* – 2000. – **36** (8). – P. 1735–1740.
10. *Тихонов Н. Н., Курин Б. С. Исследование особенностей модификации поливинилхлорида продуктами малаинизации полибутадиена // Пласт. массы.* – 2010. – **10**. – С. 24–28.
11. *The influence of polystyrene modifier and plasticizer nature on the properties of poly(vinyl chloride) / V. Levytskyj, Y. Laruk, T. Humenetsky, J. Sikora // Chemistry and Chemical Techn.* – 2015. – **9**, № 2. – P. 199–203.
12. *Specific features of the modification of polyvinyl chloride with polystyrene plastics / V. E. Levyts'kyi, Yu. V. Laruk, L. M. Bilyi, V. V. Kochubei, T. V. Humenets'kyi // Materials Science.* – 2015. – **51**, № 3. – P. 388–394.
(Особливості модифікування полівінілхлориду полістирольними пластиками / В. Є. Левицький, Ю. В. Ларук, Л. М. Білий, В. В. Кочубей, Т. В. Гуменецький // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2015. – **51**, № 3. – С. 83–89.)
13. *Levytskyi V., Masyuk A., and Suberlyak O. Preparation and properties of polymer-silicate composites based on hydrophilic polymers // Вопр. химии и хим. техн.* – 2017. – № 6. – С. 68–74.
14. *Mittal V. Polymer nanocomposites: advances in filler surface modification technique.* – New York: Nova Sci. Publ., 2009. – 216 p.
15. *Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol)/water glass (SiO₂) nanohybrids via sol-gel process / S. R. Tenkayala, M. C. S. Subha, V. R. Gorla, Y. H. Kim, C. R. Kashay, and V. P. Chalapati // J. of Appl. Polymer Sci.* – 2010. – **117** (6). – P. 3533–3538.

Одержано 26.02.2021